

## Влияние атомов Gd на фоточувствительность монокристалла SnS

О. М. Гасанов, Х. А. Адгезалова, Дж. И. Гусейнов, А. О. Дашдемиров

*Исследованы спектры фотопроводимости монокристаллов  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$  ( $x = 0,001; 0,002$ ) при температурах (80 К, 200 К, 300 К). Было установлено, что добавка Gd увеличивает фоточувствительность бинарного соединения SnS на порядок, а также расширяет спектральную область фоточувствительности в длинноволновую область. Результаты расчета основных фотоэлектрических параметров монокристаллов  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$  показывают, что они являются перспективным материалом для изготовления оптоэлектронных ключей и фотоприемников в области ближнего инфракрасного диапазона (0,6–1,3 мкм).*

*Ключевые слова:* фотопроводимость, монокристаллы, фоточувствительность, редкоземельный элемент, гадолиний, поляризация, сульфат олова.

### Введение

Развитие науки и техники постоянно стимулирует поиск и исследование новых перспективных полупроводниковых материалов, обладающих более широким спектром физических свойств по сравнению с уже используемыми или, по крайней мере, хотя бы частично апробированными материалами [1, 2]. При этом активирование полупроводников примесями редкоземельных элементов является основным приемом формирования их новых физических свойств. Примеси редкоземельных элементов или их соединения изменяют силу взаимодействия в кристаллической решетке и создают в запрещенной зоне полупроводников глубокие локальные уровни и центры свечения, что может обеспечить высокую фоточувствительность и эффективную люминесценцию.

Целью данной работы являлось исследование влияния добавки гадолиния Gd в монокристаллы SnS на их спектральную фотопроводимость в интересах создания новых перспективных материалов для фотоэлектроники и фотоники на базе полупроводниковых структур  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$  ( $x = 0,001; 0,002$ ).

### Методика эксперимента

Исследуемые монокристаллы SnS и  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$  ( $x = 0,001; 0,002$ ) выращивались методом Бриджмена. Для синтеза поликристаллов использовались следующие материалы: олово марки 0-1, сера марки В4 (99,9999 %) и гадолиний марки ГМ-1 (99,76 %).

Поскольку редкоземельные элементы плавятся при высоких температурах (для Gd имеем  $T_{\text{пл}} = 1250$  °C), а давление паров серы при такой температуре довольно высокое (больше  $1,5 \times 10^6$  Па), то при прямом плавлении существует опасность взрыва ампулы. Поэтому синтез проводили двухтемпературным способом, позволяющим регулировать давление паров серы.

Синтез осуществлялся в два этапа: первоначально ампулы в печи нагревались со скоростью 4÷5 град/мин до температуры плавления легкоплавкого компонента серы ( $T_{\text{пл}} = 118$  °C) и выдерживались в течении 3–4 часов, после чего температуру повышали выше температуры плавления олова ( $T_{\text{пл}} = 232$  °C) и выдерживали при постоянной температуре 960 °C в течении 7–8 часов с механическим вибрированием для гомогенизации расплава моносulfида олова SnS, затем ампулу с расплавом медленно охлаждали до комнатной температуры. Таким же способом синтезировали сплавы  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$ , где в зависимости от температуры плавления Gd изменяли температуру и время гомогенизации соответственно.

С целью установления индивидуальности полученных образцов и определения фазовых составов, они подвергались комплексному физико-химическому (микротвердостному, микроструктурному, дифференциально-термическому и рентгенофазовому) анализу.

Гасанов Октай Маилович, доцент.

Адгезалова Хатира Агакерим кызы, доцент.

Гусейнов Джангир Ислам оглы, доцент.

Дашдемиров Арзу Орудж оглы, доцент.

Азербайджанский государственный педагогический университет.

Азербайджан, 1000, Баку, ул. У. Гаджибекли, 68.

Тел. +99451 946-57-78.

E-mail: 1959oktay@mail.ru

Статья поступила в редакцию 21 апреля 2017 г.

Для исследования спектров фотопроводимости полученных монокристаллов SnS и  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$ , где  $x = 0,001; 0,002$ , были изготовлены прямоугольные образцы с размерами  $5 \times 3 \times 0,5$  мм. На естественные грани (001), имеющие зеркальные поверхности, наносились аквадаговые контакты, позволяющие прикладывать электрическое поле к образцу вдоль слоя, то есть вдоль кристаллографической оси  $b$ . Измерение фототока проводили в стационарном режиме. Возбуждающий луч падал перпендикулярно на поверхность плоскости  $(a, b)$ .

### Экспериментальные результаты

Основные экспериментальные результаты, т. е. спектры фотопроводимости, последовательно отображены на рис. 1–3 соответственно для монокристаллов SnS,  $(\text{SnS})_{0,999}(\text{GdS})_{0,001}$ , и  $(\text{SnS})_{0,998}(\text{GdS})_{0,002}$  при температуре 80 К.

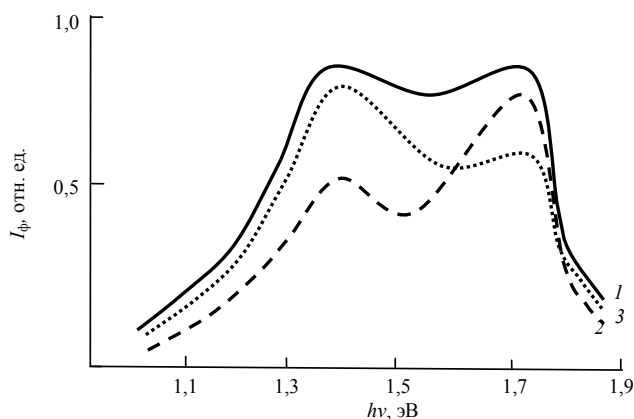


Рис. 1. Спектры фотопроводимости монокристалла SnS при температуре 80 К: 1 – для неполяризованного света, 2 – для поляризованного света  $E||a$ , 3 – для поляризованного света  $E||b$ .

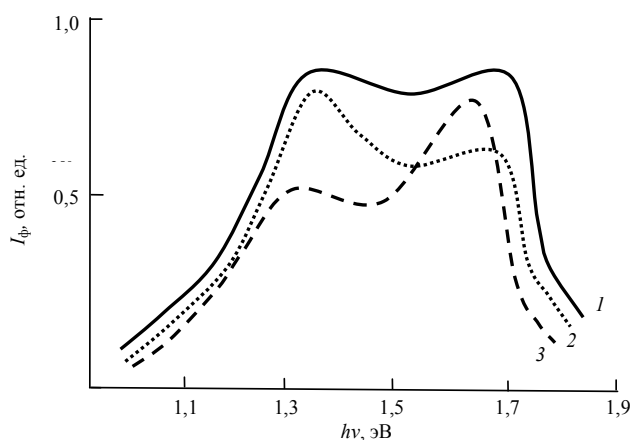


Рис. 2. Спектры фотопроводимости монокристалла  $(\text{SnS})_{0,999}(\text{GdS})_{0,001}$  при температуре 80 К: 1 – для неполяризованного света, 2 – для поляризованного света  $E||a$ , 3 – для поляризованного света  $E||b$ .

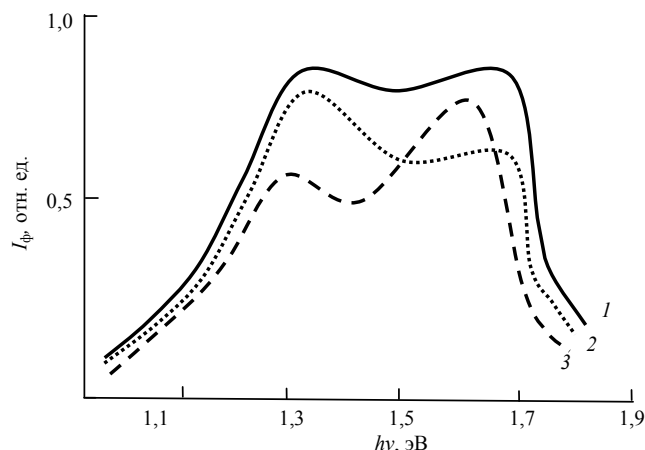


Рис. 3. Спектры фотопроводимости монокристалла  $(\text{SnS})_{0,998}(\text{GdS})_{0,002}$  при температуре 80 К: 1 – для неполяризованного света, 2 – для поляризованного света  $E||a$ , 3 – для поляризованного света  $E||b$ .

Отчетливо видно, что в области края собственного поглощения в спектре фотопроводимости монокристаллов  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$  в неполяризованном свете наблюдаются два максимума [3]. Для идентификации этих максимумов мы провели поляризационные измерения спектров фотопроводимости для случая  $E||a$  и  $E||b$ . В поляризации  $E||a$  в области края собственного поглощения в спектре фотопроводимости монокристаллов  $(\text{SnS})_{0,999}(\text{GdS})_{0,001}$  проявляется только максимум  $h\nu_2 = 1,72$  эВ и слабое плечо  $h\nu_1 = 1,37$  эВ ( $T = 80$  К). В поляризации  $E||b$  доминирующими являются максимум  $h\nu_1 = 1,37$  эВ и слабое плечо при 1,72 эВ.

С ростом температуры имеет место смещение максимума фотопроводимости  $h\nu_2 = 1,72$  эВ в сторону меньших энергий квантов и его размытие при высоких температурах в поляризации  $E||a$ . Температурный коэффициент смещения  $E||a$  поляризации равен  $\frac{dE}{dT} = -3,6 \times 10^{-4}$  эВ/К. Для поляризации  $E||b$  при 80 К максимум фототока находится при 1,37 эВ, и с ростом температуры пик фотопроводимости смещается в длинноволновую область со скоростью  $\frac{dE}{dT} = -4 \times 10^{-4}$  эВ/К.

На смещение этого максимума наряду с температурой действуют концентрация легированного элемента. С увеличением концентрации легированных атомов Gd наблюдается смещение обоих пиков в сторону меньших энергий.

Из анализа края спектра фотопроводимости определены непрямые переходы (1,3 эВ при 300 К и 1,22 эВ при 80 К) запрещенных зон.

Сигналы для направления  $E||c$  слабее, чем для других направлений, из-за значительно худшего качества поверхности, поскольку эти по-

верхности получались с помощью механической шлифовки и полировки.

Следует отметить, что при температурах  $T > 320$  К монокристаллы  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$  переходили в более низкоомное состояние, т. е. в результате этого образцы теряли фоточувствительность.

### Обсуждение результатов

Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по оптике редкоземельных металлов (РЗМ) позволяет выявить существенные отличия их оптических характеристик при сравнении с благородными, поливалентными и переходными  $d$ -металлами. При анализе оптических свойств РЗМ необходимо учитывать сложную форму их поверхности Ферми, роль гибридизации  $s$ -,  $p$ -, и  $d$ -электронных состояний в процессах переноса заряда и существование незаполненных  $4f$ -уровней.

Большинство РЗМ в чистом виде обладают гексагональной кристаллической структурой. Межатомная связь в них осуществляется коллективизированными электронами проводимости, которые происходят от  $5d$ - и  $6s$ -электронов изолированных атомов РЗМ. Атомные  $4f$ -электроны остаются локализованными, их волновые функции для соседних атомов не перекрываются. Полностью укомплектованные  $5d$ - и  $6s$ -оболочки экранируют  $4f$ -слой от внешних влияний. Поэтому внутриатомное спин-орбитальное взаимодействие в РЗМ значительно сильнее, чем в атомах металлах [4]. Следует отметить, что приближение свободных электронов с привлечением теории псевдопотенциала не оправдало себя в оптике РЗМ. Поэтому в случае РЗМ этим приближением и вытекающими из него простыми соотношениями оптических и электронных характеристик приходится пользоваться с большой осторожностью, рассчитывая лишь на присутствие в РЗМ электронов проводимости, относящихся к сфереподобным участкам поверхности Ферми.

Опытные данные, полученные в работе [5], показывают, что энергия межполосных переходов для гадолиния составляет 2,6 эВ. Вычислив (на основании измерений в длинноволновом спектральном интервале) вклад в фотопроводимость от внутриволнового ускорительного механизма, затем выделяют вклад межполосных квантовых переходов. Вклад  $4f$ - $5d$ -переходов в оптические поглощения зависит также от плотности конечных состояний.

По нашему мнению, благодаря вкладу  $4f$ - $5d$ -переходов в спектр фотопроводимости монокри-

сталлов  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$  наблюдается длинноволновой максимум. Положение подобных максимумов хорошо соответствует результатам работы [6]. В работе [6] объясняется, что энергия связи  $4f$ -электронов в трехвалентной РЗМ (в нашем случае – Gd) больше, чем в двухвалентных, имеющих один дополнительный  $f$ -электронов. Добавочное кулоновское отталкивание между  $4f$ -электронами в последнем случае резко уменьшает энергию связи. Видимо, поэтому длинноволновой максимум не наблюдался в спектре фотопроводимости монокристаллов  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$ . Еще одна причина (отсутствия длинноволнового максимума в спектре фотопроводимости монокристаллов  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$ ) объясняется следующим образом: электронная структура  $4f$ -слоя в гадолинии является более стабильной, чем в элементах периодической системы, расположенной поблизости от нее.

### Заключение

В работе установлено, что монокристаллы  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$  имеют высокую фоточувствительность в области энергии квантов 0,9–2,0 эВ, что позволяет использовать эти материалы в качестве фотопреобразователей в области ближнего ИК-диапазона.

Результаты расчета основных фотоэлектрических параметров монокристаллов  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$  показывают, что они являются перспективным материалом для изготовления оптоэлектронных ключей и фотоприемников в области ближнего инфракрасного диапазона (0,6–1,3 мкм). Фотопроводимость монокристаллов  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$  увеличивается на 20 % относительно исходного материала, а область фоточувствительности смещается в сторону ближнего инфракрасного диапазона, что позволяет на основе этих кристаллов создавать приборы с более широкими функциональными возможностями.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Chamberlain J. M., Merdan M. // J. Phys. Solid. State, Phys, 1977. No. 19. P. 10.
2. Elkorashy A. M. // Physica, B. 1991. Vol. 168. No. 4. P. 257.
3. Адгезалова Х. А. // Физика, АН Азерб. 1988. № 3. С. 19.
4. Keeton S. C., Zoucks T. Z. // Phys. Rev. 1968. Vol. 168. P. 672.
5. Князев Ю. В., Носков М. М. // Физика металлов и металловедение. 1972. Т. 33. № 6. С. 1189.
6. Заболотский Е. И., Ирхин Ю. П., Финкельштейн Л. Д. // Физика металлов и металловедение. 1974. Т. 16. № 4. С. 1142.

## Influence of Gd atoms on photosensitivity of the SnS single crystal

*O. M. Gasanov, H. A. Adgezalova, Dzh. I. Guseynov, and A. O. Dashdemir*

Azerbaijan State Pedagogical University  
68 U. Gadzhibekli str., Baku, 1000, Azerbaijan  
E-mail: 1959oktay@mail.ru

*Received April 21, 2017*

***The photoconductivity spectra in single crystals  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$  ( $x = 0,001; 0,002$ ) was studied at temperatures of 80 K, 200 K, 300 K. It was found that the Gd additive increases photosensitivity binary SnS compound per order and also extends the spectral region of photosensitivity in longer wavelengths. Results of calculation of the main parameters of photovoltaic in single crystals  $(\text{SnS})_{1-x}(\text{GdS})_x$  indicate that they are the promising material for optocouplers and photodetectors in the near infrared range (0.6–1.3  $\mu\text{m}$ ).***

***Keywords:*** photoconductivity, single crystals, photosensitivity, rare earth element, gadolinium, polarization, tin sulfate.

### REFERENCES

1. J. M. Chamberlain and M. Merdan, J. Phys. Solid State, No. 19, 10 (1977).
2. A. M. Elkorashy, Physica, B **168**, No. 4, 257 (1991).
3. H. A. Adgezalova, Fizika (Academy of Sciences of the Azerbaijan), No. 3, 19 (1988).
4. S. C. Keeton and T. Z. Zoucks, Phys. Rev, **168**, 672 (1968).
5. Y. V. Knyazev and M. M. Noskov, Fizika Metallov **33** (6), 1189 (1972).
6. E. I. Zabolotskiy, Y. P. Irkhin, and L. D. Finkelstein, Fizika Metallov **16** (4), 1142 (1974).