

Получение гетероперехода Ge—GeS:Nd и исследование спектральной характеристики

© А.С. Алекперов¹, А.О. Дашдемиров¹, Н.А. Исмаилова², С.Г. Джабаров^{1,3,¶}

¹ Азербайджанский государственный педагогический университет,
Az-1000 Баку, Азербайджан

² Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
Az-1143 Баку, Азербайджан

³ Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана,
Az-1143 Баку, Азербайджан

¶ E-mail: sakin@jinr.ru

Поступила в Редакцию 6 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 12 апреля 2020 г.

Принята к публикации 23 июня 2020 г.

Исследованы технология получения гетероперехода Ge—GeS:Nd, а также относительные спектральные характеристики квантовой эффективности полученного гетероперехода при разных дозах γ -облучения. Установлено, что при дозе облучения 30 крад фоточувствительность увеличивается в спектральном диапазоне 0.4–2.0 мкм. С увеличением дозы облучения до 100 крад фоточувствительность гетероперехода значительно уменьшается.

Ключевые слова: слоистый монокристалл, гетеропереход, фоточувствительность, γ -излучение, квантовая эффективность, спектральная характеристика.

DOI: 10.21883/FTP.2020.11.50085.9401

1. Введение

Моносulfид германия относится к классу полупроводников $A^{\text{VI}}B^{\text{VI}}$ с проводимостью p -типа и характеризуется орторомбической кристаллической структурой D_{2h}^{16} (структурный тип SnS, пр.гр. P_{cm}). GeS обладает слоистой кристаллической структурой, где атомные слои связаны только силами Ван-дер-Ваальса [1]. В связи с этим на поверхности монокристалла GeS отсутствуют незаполненные электронные уровни, благодаря чему поверхность материала характеризуется высокой химической стабильностью.

Повышенный интерес к слоистым кристаллам GeS обусловлен возможностями использования их в качестве среды для записи голограмм [2], устройствах электрической памяти [3,4], создания на их основе фотоэлектрических датчиков наведения солнечных батарей на Солнце и детекторов линейно поляризованного излучения [5].

В последние годы наибольший интерес к слоистым полупроводникам GeS появился после получения учеными Университета Северной Каролины США наноструктуры наподобие гвоздики и изготовления высокочастотных полевых транзисторов [6,7]. Ученые Университета Северной Каролины США создали уникальное устройство из GeS, по форме напоминающее цветок. Из-за своего малого размера и тонкой структуры оно позволяет многократно увеличить емкость литий-ионных батарей. Такой материал подходит в качестве сырья при производстве малогабаритных солнечных суперконденсаторов. Выращенные методом химического осаждения из газовой фазы, монокристаллические ленты на основе GeS являются перспективными наноматериалами для приборов с высокой чувствительностью видимого света [8].

Традиционный подход по расширению области практического применения полупроводниковых материалов основан на использовании процессов легирования их примесями. При этом задача состоит в правильном выборе легирующей примеси. В отличие от других примесей, примеси редкоземельных элементов (РЗЭ) характеризуются низким пределом растворимости [9,10]. В результате кулоновского и химического взаимодействий с атомами основного вещества РЗЭ образуют различного рода комплексы. Многие из образующихся в результате таких взаимодействий комплексы обладают достаточно высокой устойчивостью и оказывают существенное влияние на свойства полупроводника, являясь эффективными центрами рассеяния ионизирующих излучений [9–11].

Процессы комплексообразования поддаются контролируемому воздействию. Одним из управляющих воздействий является радиационное излучение. До 80-х годов прошлого века сложилось такое мнение, что проникающая радиация вызывает в полупроводниковых материалах только радиационные повреждения. Проведенные исследования установили, что в определенных дозах (в зависимости от полупроводникового материала) радиация может служить эффективным технологическим методом, который позволяет получать высококачественные полупроводниковые материалы. В технологических процессах изготовления полупроводниковых приборов перспективно использование γ -облучений. При облучении полупроводника γ -квантами малой дозы создается условие для упорядочения структуры [12,13].

Одним из основных задач, стоящих перед современной электроникой, является изготовление радиационно

устойчивых, экологически безопасных и экономически выгодных солнечных преобразователей. В этих целях разрабатываются и изготавливаются системы, обладающие различными структурами, — тонкие пленки, барьеры Шоттки, гомо- и гетероструктуры, которые широко применяются в различных областях науки и техники [14].

Исследования радиационной стойкости разных монокристаллов и структур по отношению к γ -излучению показывают, что они не только теряют, но даже увеличивают свою фоточувствительность [15,16]. Среди отмеченных структур гетеропереходы отличаются большим коэффициентом полезного действия (кпд) и более широкой областью практического применения [17].

2. Экспериментальная часть

Несмотря на многочисленные преимущества, для получения гетеропереходов с высоким кпд, работающих в стабильном рабочем режиме, важно строгое соблюдение следующих условий:

- контактирующие полупроводниковые вещества должны иметь одинаковую кристаллическую структуру;
- параметры кристаллических решеток должны быть по возможности ближе;
- в обоих полупроводниковых веществах электронные переходы должны быть или прямыми, или непрямыми.

В реальности трудно найти полупроводниковые элементы и соединения, удовлетворяющие всем этим требованиям, а при несоблюдении этих условий на контакте материалов возникает добавочная разность потенциалов и разрушается зонная структура. Для устранения указанных недостатков приходится использовать твердые растворы, состоящие из нескольких изоморфных компонентов. Различие физических свойств и геометрических размеров атомов, взаимно заменяющих друг друга, приводит к деформации кристаллической решетки. Предотвратить деформацию возможно путем изменения процентного соотношения элементов, составляющих твердый раствор, и сближения параметров кристаллических решеток веществ, находящихся в контакте.

Для изменения типа проводимости кристалла *p*-Ge в качестве примеси был использован фосфор. Концентрацию примесных атомов фосфора подобрали так, что, изменяя тип проводимости и параметров решетки кристалла Ge, предотвратили добавочную разность потенциалов на контакте гетероперехода Ge—GeS:Nd.

Экспериментально установлено, что при Ge_{0.98}Nd_{0.002}S получается контакт с минимальным напряжением. В качестве исходного материала использовались германий с удельным сопротивлением 50 Ом·см, сера марки „В5“, неодим марки „Нд-2“. Рассчитанные стехиометрические навески этих элементов загружались в кварцевые ампулы длиной 10–15 см и внутренним диаметром 1.0–2.0 см. Ампула откачивалась до давления

10^{-3} мм рт.ст. и запаивалась. Во избежание взрыва германий был измельчен в порошок, а количество вещества было ограничено 10–15 г.

Процесс синтеза осуществлялся в два этапа: сначала ампула нагревалась в печи марки СУОЛ-1 со скоростью 3–5 град/мин до 300°C и выдерживалась до 10–12 ч. Затем температура повышалась со скоростью 2–3 град/мин до полного плавления германия и выдерживалась 18–20 ч. На втором этапе температура повышалась со скоростью 2–3°C/мин до полного плавления неодима (1044°C) и выдерживалась при этой температуре 18–20 ч. Долговременные выдержки ампулы при такой температуре позволили получить однородные поликристаллы [18]. Температура плавления поликристалла Ge_{0.98}Nd_{0.002}S была определена дифференциально-термическим анализом на установке Perkin Elmer с программным обеспечением.

Результаты измерений параметров решеток подложки Ge:P и тонких пленок проводились на дифрактометре D8 ADVANCE с рентгеновским CuK α -излучением ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в диапазоне от 10–100° и шагом 0.01°.

Морфология пленок толщиной 1 мкм исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа SIGMA VP MAT. Пленки GeS:Nd имели гладкую поверхность без трещин и пор и плотно покрывали поверхность Ge:P-подложки. Качество полученного гетероперехода определялось его вольт-амперной характеристикой и способностью выпрямления переменного тока.

Для получения гетероперехода Ge—GeS:Nd был использован метод термического напыления. Тонкие пленки Ge_{0.98}Nd_{0.002}S осаждались на поверхность подложки Ge:P методом вакуумного испарения. Нагревание твердого раствора осуществлялось с помощью резистивно-регулируемого вольфрамового провода, намотанного на кварцевый сосуд. Температура поликристалла измерялась с помощью потенциометра КСП-4, входящего в комплектацию вакуумного поста ВУП-5М. При достижении температуры сосуда 350°C поликристалл в результате сублимации, испаряясь, впитывался в подложку из германия. Толщина впитанного слоя регулируется временем сублимации, процесс впитывания проводился под давлением 10^{-6} мм рт.ст.

Источником освещения служила лампа накаливания типа ПЖ-27. Регистрации сигнала проводились с помощью InGaAspin-диода Hamamatsu и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-62. Спектры фоточувствительности исследовались при комнатной температуре с помощью монохроматора МДР-2. Регистрация осуществлялась по стандартной схеме с применением синхронного детектора В9-2. В качестве согласующего элемента между приемником и селективным усилителем У2-8 включался малошумящий предусилитель.

Облучение образцов γ -квантами осуществлялось на установке, содержащей ⁶⁰Co при комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

Фотоэлектрические свойства полупроводниковых материалов зависят от энергетического положения, природы и локализации уровней в запрещенной зоне. Изменение заполненных локальных уровней при внешних воздействиях влияет на индивидуальные характеристики устройств, приготовленных на их основе. С этой целью изучалось спектральное распределение относительной квантовой эффективности гетероперехода *n*-Ge–*p*-GeS:Nd от дозы γ -излучения.

Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности гетероперехода *n*-Ge–*p*-GeS:Nd представлены на рис. 1 и 2 и имеют вид полосы, огра-

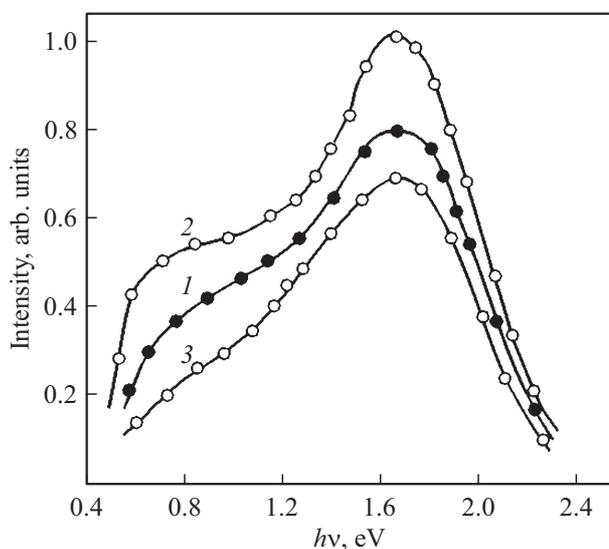


Рис. 1. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности гетероперехода Ge–GeS:Nd (освещение со стороны подложки *n*-Ge). Φ , крад: 1 — 0, 2 — 30, 3 — 100.

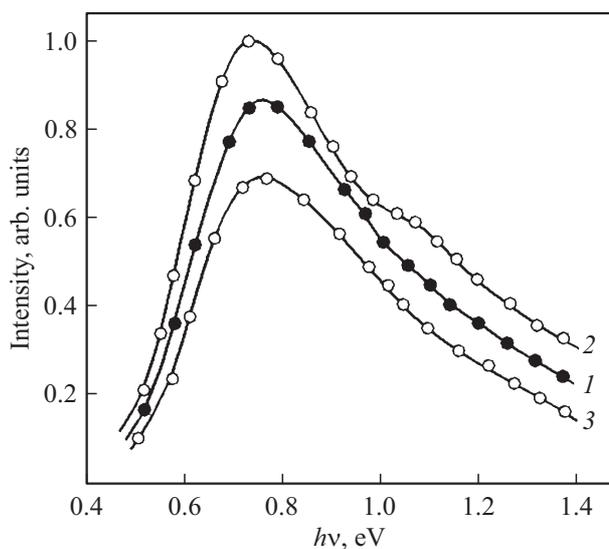


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности гетероперехода Ge–GeS:Nd (освещение со стороны пленки *p*-GeS:Nd). Φ , крад: 1 — 0, 2 — 30, 3 — 100.

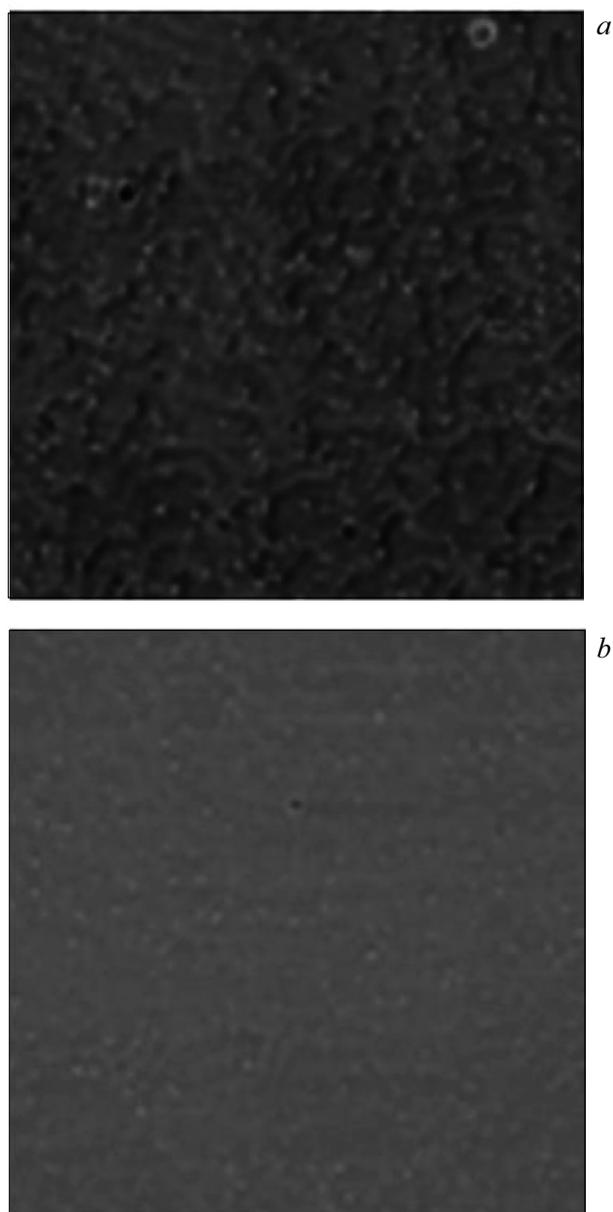


Рис. 3. Микрофотографии гетероперехода Ge–GeS:Nd: *a* — до и *b* — после γ -излучения дозой 30 крад.

ниченной с двух сторон, что характерно для спектров гетеропереходов.

На спектральных характеристиках рис. 1 освещение естественного света образца осуществлялось с поверхности *p*-GeS:Nd. Из рисунка видно, что максимальные значения фоточувствительности наблюдаются при значении энергии светового кванта $h\nu_1 = 0.70$ эВ и $h\nu_2 = 1.70$ эВ и соответствуют области собственного поглощения кристаллов Ge и GeS соответственно.

В результате расчетов было установлено, что энергия максимумов соответствует непрямым переходам, а их значение соответствует величине запрещенной зоны. Действительно, исследование спектра фотопроводимо-

сти при комнатной температуре слоистого монокристалла GeS показывает, что один из этих максимумов соответствует энергии непрямого перехода [19].

На рис. 2 показаны спектральные распределения относительной квантовой эффективности при освещении естественным светом с поверхности *n*-Ge. Полученные спектры показывают, что спектральная характеристика состоит из двух максимумов при значениях энергии светового кванта $h\nu_1 = 0.11$ эВ и $h\nu_2 = 1.70$ эВ. Сравнение графиков показывает, что при освещении с поверхности *p*-GeS:Nd значение амплитуды $h\nu_2 = 1.70$ эВ выше наблюдаемого максимума $h\nu_1 = 0.80$ эВ. Это связано с малой толщиной пленки *p*-GeS:Nd и ее поликристаллической структурой, а также влиянием рекомбинационных процессов с участием поверхностных состояний [20].

Спектры относительной квантовой эффективности гетероперехода Ge–GeS:Nd исследовались также после γ -излучения при различных дозах (30 и 100 крад) облучения. Фоточувствительность структуры зависит от дозы облучения и характера радиационных дефектов. Как видно из графиков, при малых дозах облучения фоточувствительность гетероперехода возрастает. Это свидетельствует об образовании дефектов, их акцепторном происхождении и отсутствии деструктурного влияния на границу гетероперехода. При высоких дозах γ -облучения концентрация свободных носителей увеличивается и приводит к уменьшению фоточувствительности образцов.

При дальнейшем увеличении γ -излучения возникают необратимые структурные превращения материала, деградация и выход из строя структуры. На рис. 3 приведены микрофотографии гетероперехода до и после γ -излучения дозой 30 крад.

4. Заключение

Таким образом, исследования радиационной стойкости гетероперехода *n*-Ge–*p*-GeS:Nd по отношению к γ -воздействию показывают, что он не только не теряет, но даже увеличивает свою фоточувствительность при малых дозах облучения. Исследованный гетеропереход для малых доз облучения (~ 30 крад) может эксплуатироваться в условиях повышенного радиационного фона. При дальнейшем увеличении γ -воздействия гетеропереход постепенно теряет фоточувствительность, ухудшаются фотоэлектрические характеристики.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Д.И. Блецкан, И.Ф. Копинец, П.П. Погорельский, Е.Н. Салькова, Д.В. Чепур. Кристаллография, **20** (5), 1008 (1975).
- [2] Д.И. Блецкан, В.И. Таран, М.Ю. Сичка. УФЖ, **22** (9), 1436 (1976).
- [3] Р.С. Мадатов, А.С. Алекперов, О.М. Гасанов. Прикл. физика, № 4, 11 (2015).
- [4] Д.И. Блецкан, Н.В. Положинец, Д.В. Чепур. ФТП, **17** (7), 1270 (1983).
- [5] Li. Chun, H. Yang, P.S. Yayafri, Yu. Yifei, C. Lingon. ACS Nano, **6** (9), 8868 (2012).
- [6] K.U. Rajesh, L. Yi-Ying, K. Chia-Yung, R.T. Srinivasa, S. Raman, M.B. Karunakara, Ankur. Nanoscale, **8**, 2284 (2016).
- [7] L. Changying, L. Chun, G. Huayang, W. Shuai. J. Mater. Chem., **3**, 8074 (2015).
- [8] I. Chen, J.X. Zhao. Sensors, **12**, 2414, (2012).
- [9] В.Ф. Мастеров. ФТП, **27** (9), 1435 (1993).
- [10] К. Тейлор, М. Дарби. Физика редкоземельных соединений (М., Мир, 1974).
- [11] R.S. Madatov, A.S. Alekperov, Dzh.A. Maqerramova. Crystallography Reports, **60** (6), 921 (2015).
- [12] В.Т. Мак. ФТП, **30** (2), 292 (1996).
- [13] А.П. Мамонтов, И.П. Чернов. Эффект малых доз ионизирующего излучения (Томск, Дельтаплан, 2009).
- [14] В.М. Андреев. ФТП, **33** (9), 1035 (1999).
- [15] Р.С. Мадатов, А.С. Алекперов, О.М. Гасанов, Р.Б. Байрамов. Прикл. физика, № 5, 76 (2014).
- [16] К.А. Аскеров, А.З. Абасова, Ф.К. Исаев. Прикл. физика, № 4, 94 (2004).
- [17] А. Милнс, Д. Фойхт. Гетеропереходы и переходы металл–полупроводник (М., Мир, 1976).
- [18] Д.И. Блецкан, И.Ф. Копинец, П.П. Погорельский. Кристаллография, **20** (5), 1008 (1975).
- [19] Д.И. Блецкан. ФТП, **5** (6), 1222 (1980).
- [20] М.Н. Солован, В.В. Брус, П.Д. Марьянчук, Т.Т. Ковалюк, J. Rappich, M. Gluba. ФТТ, **55** (11), 2123 (2013).

Редактор Г.А. Оганесян

Obtaining a Ge–GeS : Nd heterojunction and studying the spectral characteristic

A.S. Alekperov¹, A.O. Dashdemirov¹, N.A. Ismayilova², S.H. Jabarov^{1,3}

¹ Azerbaijan State Pedagogical University, Az-1000 Baku, Azerbaijan

² Institute of Physics, Azerbaijan National Academy of Sciences, Az-1143 Baku, Azerbaijan

³ Institute of Radiation Problems, Azerbaijan National Academy of Sciences, Az-1143 Baku, Azerbaijan

Abstract In presented work, we studied the producing technology of Ge–GeS:Nd heterojunction and also the relative spectral characteristics of the quantum efficiency of the heterojunction at different doses of gamma radiation. It was found that photosensitivity increases at an irradiation dose of 30 krad in the spectral range of 0.4–2.0 μm . With an increase in the radiation dose to 100 krad, the photosensitivity of the heterojunction decreases significantly.