

УДК 621.315.592

Влияние гамма-облучения на эффект термопереключения монокристалла GeS:Nd

© А.С. Алекперов¹, А.О. Дашдемиров¹, Т.Г. Нагиев², С.Г. Джабаров^{1,2}

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

² Азербайджанский государственный экономический университет (UNEC),
Az-1001 Баку, Азербайджан

E-mail: sakin@jinr.ru

Поступила в Редакцию 17 марта 2021 г.

В окончательной редакции 22 марта 2021 г.

Принята к публикации 22 марта 2021 г.

Исследован эффект термопереключения слоистого монокристалла GeS:Nd в широком температурном интервале ($T = 80\text{--}350\text{ K}$). Изучено влияние γ -облучения при разных дозах (30 и 100 крад) на эффект термопереключения монокристалла GeS:Nd. Установлено, что после γ -облучения в малых дозах, с образованием упорядоченной структуры, в кристалле GeS:Nd эффект термопереключения не обнаруживается. С увеличением дозы γ -облучения до 100 крад происходит деградация структуры, в результате кристалл теряет фоточувствительность, эффект термопереключения не обнаруживается.

Ключевые слова: монокристалл, γ -облучение, термопереключение, фазовый переход, низкоомное состояние, наноструктура, редкоземельный элемент.

DOI: 10.21883/FTP.2021.07.51011.9649

1. Введение

Кристаллическая структура и физические свойства полупроводников изучают в течение длительного времени различными методами [1–5]. Среди полупроводниковых материалов слоистые кристаллы обладают уникальными свойствами, так как они используются для записи голограмм, регистрации оптической информации, для создания фотоэлектрических датчиков, электро- и термопереключателей. Повышенный интерес к слоистому монокристаллу моносulfида германия обусловлен возможностями его использования в устройствах электрической памяти [6], для создания солнечных преобразователей [7]. Моносulfид германия является прямозонным материалом, что благоприятствует получению межзонной излучательной рекомбинации и подходит в качестве сырья при производстве солнечных панелей и суперконденсаторов [8,9].

В современной электронике широко используют редкоземельные элементы (РЗЭ) для расширения области применения полупроводниковых кристаллов. Большой ковалентный радиус РЗЭ и образованные ими соединения с другими примесями, в случае попадания их в твердую фазу, приводят к образованию сложных комплексов, атомных кластеров [10].

Проведенные многочисленные исследования, начатые в 80-х годах прошлого столетия, подтверждают, что радиационные излучения в малых дозах ($\Phi < 10^6$ рад) приводят к упорядочению структуры кристаллов [11].

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния γ -облучения на эффект термопереключения слоистого монокристалла GeS:Nd.

2. Методика эксперимента

В качестве исходного материала использовался поликристалл GeS:Nd, синтезированный методом прямого сплавления. Процесс синтеза осуществлялся в электрической печи марки СУОЛ–1 в два этапа: сначала кварцевая ампула длиной 15–20 см и внутренним диаметром 2.0–2.2 см нагревалась со скоростью 3–5°C/мин до 300°C и выдерживалась при этой температуре ~ 20 ч. На втором этапе температура повышалась до полного плавления неодима (1044°C), со скоростью 2–3°C/мин и выдерживалась при этой температуре 20 ч. Для получения более однородных поликристаллов ампулу выдерживали при температуре 700°C 72 ч.

Выращивание слоистых монокристаллов GeS:Nd методом сублимации обладает рядом преимуществ по сравнению с методом Бриджмена. Халькогениды германия обладают достаточно высоким давлением паров, благодаря чему массоперенос через газовую фазу осуществляется легко. Кристаллизация из газовой фазы совершается при низких температурах. В результате концентрации вакансий и дефектов сводится к минимуму [12,13].

Принцип статического метода роста сводится к следующему. Рост кристаллов происходит в горизонтальных двухзонных печах. В начальный момент обе зоны печи имели одинаковую температуру (на 30°C ниже $T_{\text{melt}} = 607^\circ\text{C}$). При уменьшении температуры в одной из зон печи, где находится ампула длиной 15–20 см и диаметром 2.0–2.2 см, давление в ампуле практически не изменяется. С понижением температуры увеличивается пересыщение пара и возникают зародыши кристал-

лов. С ростом этих зародышей вырастали пластинчатые кристаллы размерами $12 \times 10 \times 0.2$ мм, с осью c , перпендикулярной плоскости спайности.

Для измерения температурной зависимости электропроводности слоистых монокристаллов GeS:Nd, в температурном интервале $T = 80\text{--}350$ К, был использован азотный криостат. Температура образца измерялась платиновым датчиком марки ИС-568А, сопротивление которого изменяется в соответствии с линейным законом в данном температурном интервале. Малая инерционность криостата обеспечивала быстрый нагрев кристаллов. Специальная система термостатирования позволила контролировать изменение температуры в данном диапазоне. Омические контакты наносились аквадаком. Электропроводность, в том числе сопротивление образца, измерялись тераомметром марки Е6-13. Для того чтобы ток в образце не превысил максимального значения, в электрическую цепь был включен ограничительный резистор. Температурная зависимость электропроводности кристаллов проводилась в темноте, при разном освещении белым светом, до и после γ -облучения.

Кристаллическая структура и фазовый состав материалов исследовались методом дифракции рентгеновских лучей с использованием дифрактометра D8 ADVANCE на излучении CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

Облучение образцов γ -квантами проводили при комнатной температуре на установке РХУНД-20000 от источника ^{60}Co с мощностью фазы в зоне облучения $\sim 1.37 \text{ P/c}$.

3. Экспериментальные результаты

Была исследована температурная зависимость электропроводности слоистого монокристалла GeS:Nd в темноте, при освещении до и после γ -облучения дозой 30 крад.

Как видно из рис. 1, с увеличением температуры величина тока, через образцы на начальном участке, растет по линейному закону, затем по степенному с показателем 2–4 и далее при определенной температуре увеличивается скачком. В низкоомном состоянии электропроводность носит металлический характер и кристалл теряет фоточувствительность. Температура скачкообразного перехода зависит от освещенности монокристалла, а с увеличением освещения температура перехода в низкоомное состояние уменьшается. Наблюдаемый нами эффект термопереключения носит запоминающийся характер, число переключений очень большое. Как в фоточувствительном, так и низкоомном состоянии образец находился длительное время. С уменьшением температуры монокристалл GeS:Nd восстанавливает исходное — фоточувствительное состояние.

Следует отметить, что при идентичных условиях, в образцах GeS:Nd после γ -облучения малой дозой (30 крад) эффект термопереключения не наблюдается. С увеличением дозы γ -облучения до 100 крад происходит деградация структуры, в результате кристалл теряет

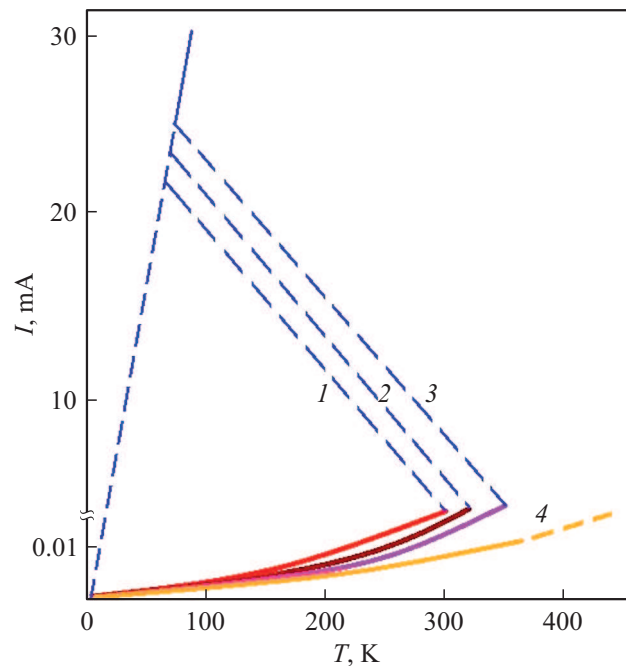


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности слоистого монокристалла GeS:Nd. До облучения, Φ , лм: 1 — 250, 2 — 500, 3 — 1000, после облучения дозой 30 крад: 4 — $\Phi = 1000$ лм.

фоточувствительность, эффект термопереключения не обнаруживается.

4. Обсуждение результатов

В настоящее время существуют две точки зрения на природу эффекта переключения в слоистых кристаллах [14]. Согласно одной из них, эффект переключения связан с обратимым электронно-тепловым пробоем. По другой точке зрения, природа эффекта переключения чисто электронная. Еще в 60-х годах прошлого века Коломиец с соавт. [15] показали, что тепловая теория достаточно хорошо описывает эффект переключения в пленках толщиной > 10 мкм и в слоистых кристаллах. Поэтому причиной эффекта переключения в слоистом монокристалле GeS:Nd с толщиной 200 мкм является обратимый тепловой пробой.

Как видно из рис. 2, *a, b*, при идентичных условиях температура пробоя для монокристалла GeS:Nd больше, чем для монокристалла GeS. После γ -облучения малой дозой (30 крад) эффект термопереключения для кристаллов GeS:Nd не обнаруживается.

При легировании соединения GeS примесью Nd возникают дополнительные дефекты. Из-за существенно большего различия размеров атома вводимой примеси ($r_{\text{Nd}} = 0.96 \text{ \AA}$) и замещаемого атома ($r_{\text{Ge}} = 0.72 \text{ \AA}$) процесс легирования сопровождается генерированием дополнительных собственных точечных дефектов. В области малых концентраций атомы Nd преимущественно растворяются в вакансиях. При наличии свободных

вакансий возможно также растворение примеси Nd в значительных количествах путем замещения германия в узлах решетки. С учетом этих данных можно предположить, что механизм растворения малых концентраций примеси Nd в моносulfиде германия приводит к „залечиванию“ катионных вакансий. В результате сопротивление моно-кристалла GeS возрастает на 2 порядка. С увеличением удельного сопротивления возрастает и величина напряжения переключения.

В начале 80-х годов прошлого столетия считалось, что облучение кристаллов, металлов и сплавов заряженными частицами и γ -квантами приводит к нарушению их структуры [16,17]. Существовала общепринятая точка зрения, согласно которой при облучении потоками частиц, меньшими на несколько порядков величины концентраций носителей заряда в полупроводниковых кристаллах, никаких изменений физических свойств не происходит [18,19]. Однако в результате экспериментальных исследований было установлено [20], что процесс взаимодействия ионизирующего излучения с кристаллами не соответствует общепринятым представлениям в том случае, когда поглощенная доза составляет $\sim 10^5$ Гр. Оказалось, что облучение γ -квантами указанной поглощенной дозой ионизирующего излучения полупроводниковых кристаллов приводит не к накоплению дефектов, а наоборот, к их устранению и упорядочению структуры материалов [21].

Перестройка структуры кристалла при облучении малыми дозами γ -квантов происходит за счет освобождения накопленной в кристалле энергии. Уменьшение количества дефектов в кристалле в процессе облучения сопровождается тепло-выделением, обусловленным аннигиляцией и перестройкой дефектов [22,23].

В кристалле GeS под действием γ -квантов разрушаются дислокационные петли, которые образовались при объединении мелких ассоциаций точечных дефектов, снижается концентрация дефектов и микронапряжений в кристалле. Упорядочение структуры под действием γ -квантов происходит очень слабо и интенсивность рефлексов возрастает всего в 2,25 раза.

Эффект упорядочения структуры в более ярком виде был обнаружен в кристалле GeS:Nd. После облучения малой дозой (30 крад) монокристалла GeS:Nd резко (в ~ 30 раз) возрастает интенсивность рефлексов сверхструктурного максимума (рис. 2, *a, b*).

Качественно картину процессов, происходящих в монокристалле GeS:Nd при воздействии малых доз γ -излучения (30 крад), можно объяснить следующим образом.

γ -кванты создают в кристалле электронно-дырочные пары. Эти пары в полупроводниковых кристаллах существуют достаточно длительное время. Мигрируя по кристаллу, они захватываются дефектами, образуя заряженные межузельные атомы и вакансии или их скопления. Заряженные дефекты интенсивно взаимодействуют между собой. Одноименные дефекты сливаются и образуют более крупные комплексы межузельных атомов или вакансий. В случае встречи разноименных дефектов

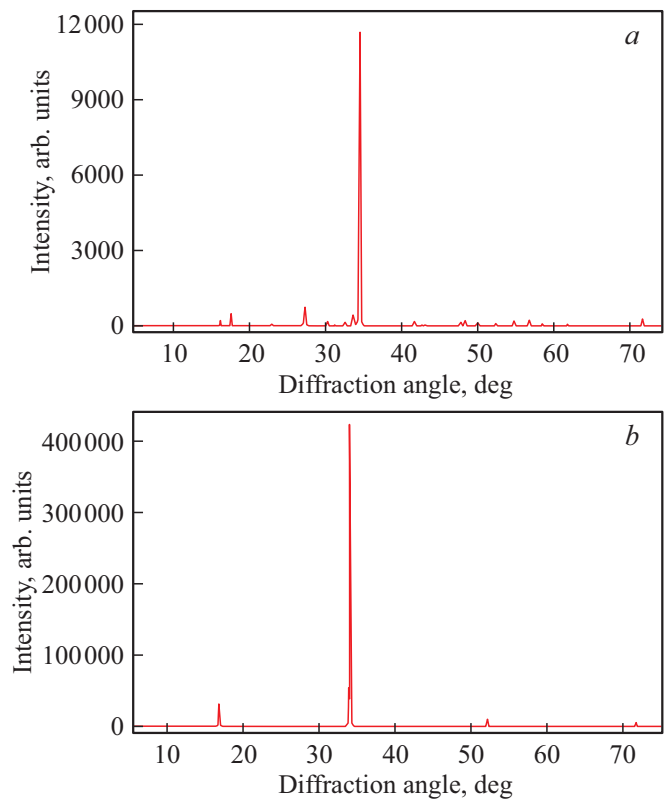


Рис. 2. Рентгенографические дифрактограммы монокристалла GeS:Nd: *a* — до облучения, *b* — после облучения дозой 30 крад.

происходит их аннигиляция. При аннигиляции электрона и дырки генерируется фотон.

Фотон способен взаимодействовать с комплексами (в состав которых входят РЗЭ и кислород) и разваливать их. Освободившийся кислород покидает кристалл, а появившиеся свободные межузельные атомы аннигилируют с вакансиями. При аннигиляции пар Френкеля выделяется энергия, и за счет этой энергии возникают новые электронно-дырочные пары. Последние снова захватываются дефектами, которые аннигилируют. Описанный процесс изменяет состояние кристалла и приводит к упорядочению структуры кристалла. В таком случае под действием температуры эффект переключения не осуществляется.

5. Заключение

Исследования температурных зависимостей электропроводности слоистых монокристаллов GeS и GeS:Nd показывают, что примесные атомы Nd, компенсируя катионные вакансии, значительно (в $\sim 10^2$ раз) увеличивают удельное сопротивление монокристалла GeS, благодаря чему увеличивается и значение напряжения переключения.

γ -облучение в малых дозах приводит к упорядочению структуры кристалла. „Залечивание“ редкоземель-

ных элементов, в том числе атомов Nd, способствует усилению этого процесса. В результате в кристалле GeS:Nd формируется „идеальная“ структура и эффект термопереключения в данном температурном интервале не обнаруживается. При увеличении γ -облучения до 100 крад идет деградация структуры, образец теряет фоточувствительность.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.S. Leanenia, E.V. Lutsenko, M.V. Rzhetski, G.P. Yablonskii, T.G. Naghiyev, H.B. Ganbarova, O.B. Tagiev. *Optical Mater.*, **54**, 45 (2016).
- [2] Y.I. Aliyev, Y.G. Asadov, T.M. Ilyasli, F.M. Mammadov, T.G. Naghiyev, Z.A. Ismayilova, M.N. Mirzayev, S.H. Jabarov. *Mod. Phys. Lett. B*, **34**, 2050066 (2020).
- [3] G.S. Orudjev, N.A. Ismayilova. *Adv. Phys. Res.*, **1**, 37 (2019).
- [4] Y.I. Aliyev, Y.G. Asadov, A.O. Dashdemirov, R.D. Aliyeva, T.G. Naghiyev, S.H. Jabarov. *Inter. J. Mod. Phys. B*, **33**, 1950271 (2019).
- [5] S.G. Asadullayeva, T.G. Naghiyev, G.A. Gafarova. *Adv. Phys. Res.*, **1**, 81 (2019).
- [6] Д.И. Блецкан, В.И. Таран, М.Ю. Сичка. *УФЖ*, **9**, 1436 (1976).
- [7] Д.И. Блецкан, В.Н. Кабацкий, М.М. Блецкан. *Современные информационные и электронные технологии* (Одесса, 2015) с. 228.
- [8] J. Lui, X.W. Liu. *Adv. Mater.*, **24**, 4097 (2012).
- [9] Li. Chun, H. Jiang, P.S. Gayatri, Yu. Yifei, C. Linyou. *ACS Nano*, **9**, 8868 (2012).
- [10] М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев. *ФТП*, **17**, 513 (1998).
- [11] И.П. Чернов, А.П. Мамонтов. *Изв. Томского политехнического университета* (Томск, 1994) с. 74.
- [12] Д.И. Блецкан, И.Ф. Копинец, П.П. Погорецкий, Е.Н. Салькова, Д.В. Чепур. *Кристаллография*, **20**, 1008 (1975).
- [13] Д.И. Блецкан. *УФЖ*, **24**, 321 (1979).
- [14] Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин. *ФТП*, **46**, 577 (2012).
- [15] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев, И.А. Таксами. *ФТП*, **3**, 312 (1969).
- [16] В.Т. Мак. *Письма ЖТФ*, **15**, 17 (1989).
- [17] В.Т. Мак. *ЖТФ*, **63**, 173 (1993).
- [18] А.С. Белоус, В.А. Солодуха, С.В. Шведов. *Высокоскоростные электронные устройства* (М., Техносфера, 2017).
- [19] K. Cenzual, L. Louise, M. Gelato, M. Penzo, E. Parthe. *Acta Cryst.*, **47**, 433 (1991).
- [20] А.П. Мамонтов, И.П. Чернов. *Эффект малых доз ионизирующего излучения* (Томск, Дельтаплан, 2009).
- [21] И.П. Чернов, А.П. Мамонтов, А.А. Ботак. *Атом. энергия*, **57**, 56 (1984).
- [22] И.П. Чернов, А.П. Мамонтов, П.А. Черданцев. *Изв. вузов. Физика*, **12**, 58 (1994).
- [23] D.W. Zhang, F.T. Jin, J.M. Yuan. *Chin. Phys. Lett.*, **23**, 1876 (2006).

Редактор А.Н. Смирнов

Gamma irradiation effect on thermal switching of GeS:Nd single crystal

A.S. Alekperov¹, A.O. Dashdemirov¹, T.G. Naghiyev², S.H. Jabarov^{1,2}

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

² Azerbaijan State University of Economics, Az-1001 Baku, Azerbaijan

Abstract The effect of thermal switching of layered GeS:Nd single crystal is investigated in a wide range of temperature ($T = 80\text{--}350\text{ K}$). Gamma irradiation effect at different doses (30 krad and 100 krad) on thermal switching of GeS:Nd single crystal was studied. It was found that the effect of thermal switching is not observed in the GeS:Nd crystal after gamma irradiation in low doses, with the formation of an ordered structure. The degradation is observed in the structure when gamma irradiation increased to 100 krad, resulting in the crystal loses its photosensitivity and thermal switching effect is not detected.