



ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ Sm НА ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ GeS

Р. С. Мадатов¹, А. С. Алекперов², А. Э. Набиев²

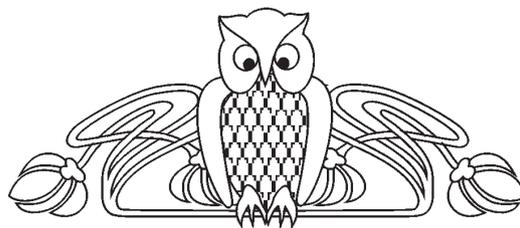
¹Мадатов Рагим Селим оглы, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией радиационной физики полупроводников, Научно-исследовательский институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана, msrahim@mail.ru

²Алекперов Айдын Сафарбек оглы, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, Азербайджанский государственный педагогический университет, aydin60@inbox.ru

²Набиев Асаф Энвер оглы, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, Азербайджанский государственный педагогический университет, asaf.fizik@mail.ru

В последние годы возросло внимание к новым полупроводниковым материалам на основе $A^{IV}B^{VI}$. Среди них особый интерес представляют тонкие фоточувствительные пленки моносulfида германия. Недавно было создано уникальное устройство из GeS . Тонкие пластинки способны содержать большое количество ионов лития. Данный материал отлично подходит в качестве сырья при производстве солнечных панелей. Наряду с этим качеством тонкие пленки моносulfида германия обладают эффектами переключения и памяти. Тонкие пленки, полученные термическим испарением на холодных подложках, являются аморфными. Примеси редкоземельных элементов, в том числе атомы Sm , образуют зародыши кристаллизации. Несмотря на то что кристаллизация полностью не осуществляется по всему объему, фазовый переход обнаруживается в тонких пленках $GeS:Sm$. Характерными для этого эффекта является большая разница в сопротивлении высокоомного и низкоомного состояния, большое число циклов переключения, малые времена и энергии переключения. В ходе наших исследований было выявлено, что кратность изменения сопротивления при переключении равна 10^5-10^6 , время переключения – ($\sim 10^{-6}$ с), потребляемая энергия при переключении – ($\sim 10^{-7}$ Дж). Это обуславливает необходимость исследования основных закономерностей эффекта переключения проводимости в тонких пленках $GeS:Sm$ с памятью, их зависимость от внешних факторов. В связи с этим были проведены исследования влияния температуры и освещения на эффект переключения в тонких пленках $GeS:Sm$.

Ключевые слова: тонкие пленки, моносulfид германия, примесные атомы, редкоземельные элементы, сэндвич-структура, эффект переключения и памяти, фазовый переход, кристалли-



зация, самокомпенсация, высокоомное и низкоомное состояние, комплексы и ассоциаты, уровни прилипания.

DOI: 10.18500/1817-3020-2016-16-4-212-217

Введение

Повышенный интерес к слоистым кристаллам GeS обусловлен возможностью использования их в устройствах электрической памяти в качестве среды записи голограмм, создания на их основе солнечных ячеек [1]. Новый этап интенсивных исследований слоистых кристаллов GeS начался после того как исследователи из Университета штата Северная Каролина создали похожие на цветы структуры, имеющие чрезвычайно тонкие лепестки с большой поверхностной площадью. Атомная структура моносulfида германия очень хорошо поглощает солнечную энергию и может преобразовывать ее в полезное электричество. Такой материал отлично подходит в качестве сырья при производстве солнечных панелей и суперконденсаторов [2]. Наночастицы sulfида германия были синтезированы новым газофазным лазерным фотолизом и последующим термическим отжигом. Они показали отличную циклическую производительность для литий-ионных батарей с максимальной емкостью 1010 мАч после 100 циклов. Метастабильные тетрагональные фазы наночастиц Ge были предложены в качестве активных материалов для обратимого процесса экстракции [3]. Многослойный GeS -полевой транзистор (ПТ) демонстрирует удивительно высокий фотоотклик $R_{\lambda} \sim 206$ А/Вт при освещении мощностью 1.5 мкВт на длине волны $\lambda = 633$ нм, при напряжении на затворе $V_3 = 0$ В и напряжении на контактах сток-исток $V_{с.и} = 10$ В. Результат $R_{\lambda} \sim 206$ А/Вт превосходит аналогичный параметр, полученный на



нанолентах на основе *GeS* и других слоистых материалах 4–5 групп полупроводниковых материалов. Многослойные *GeS* фотодетекторы имеют высокую внешнюю квантовую эффективность и характерную обнаружительную способность. Фотодетектор *GeS* также показывает отличную стабильность фотокоммутации в течение длительного периода эксплуатации (>1 ч). Такие параметры, как высокая генерация фототока в широком спектральном диапазоне, длительная стабильность делают *GeS*-ПТ высококачественным фотодетектором для будущего применения в оптоэлектронных приборах [4].

Одним из наиболее перспективных приложений *GeS* считается использование этого полупроводникового материала в элементах с фазовой памятью. Как утверждают авторы [5], современные материалы для фазовой памяти должны удовлетворять следующим требованиям:

- в обычных условиях материал должен существовать как в аморфной, так и в кристаллической фазе;

- удельное сопротивление аморфной и кристаллической фаз должны отличаться не менее чем на порядок;

- материал должен выдерживать большое количество переключений.

Проведенные нами рентгенографические и микроструктурные анализы показывают, что тонкие пленки, полученные термическим испарением на сапфировых подложках, являются аморфными. Удельное сопротивление этих пленок примерно в 10^2 раз превышает удельное сопротивление кристаллов соответствующего состава. Кристаллы *GeS* всегда вырастают с высокой концентрацией ($10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$) катионных вакансий, формируют *p*-тип проводимости. Введение примесных атомов *Sm* в решетку *GeS* приводит к «залечиванию» катионных вакансий, что позволяет значительно варьировать его электрические свойства. Локализуясь в вакансиях, атомы *Sm* отдают свои валентные электроны халькогену, уменьшая тем самым общую концентрацию дырок, приводя к резкому увеличению удельного сопротивления. Явление, которое заключается в ограничении концентрации носителей тока в полупроводнике по сравнению с концентрацией основной легирующей примеси, называется самокомпенсацией (СК). Эффективность СК определяется такими параметрами, как ширина запрещенной зоны, ионный радиус примеси, энергия связи атомов в решетке. Более

широкозонные материалы с более «мягкой» решеткой или в случае аморфных полупроводников подвергаются СК в большей степени [6]. *GeS* с шириной запрещенной зоны 1.65 эВ и аморфной модификации обладает таким качеством. Возможность получения очень низких концентраций носителей тока с помощью СК позволяет использовать этот метод для изготовления тонких фоточувствительных пленок.

Редкоземельные элементы (РЗЭ), в том числе *Sm*, активно взаимодействуют с элементами VI группы и образуют сложные комплексы и ассоциаты [7]. Отдельные РЗЭ и сложные комплексы образуют зародыши кристаллизации, что способствует осуществлению фазового перехода. Подобный эффект не наблюдается в тонких пленках моносulfида германия из-за отсутствия локальных центров кристаллизации. Поэтому полупроводниковый материал *GeS:Sm* считается более подходящим материалом для электронных ключей, чем матрица *GeS*.

Образцы и методика эксперимента

В качестве исходного материала для напыления был использован поликристал $Ge_{0,995}Sm_{0,005}S$, синтезированный методом прямого сплавления самария маркой Смм-2 и сопротивлением 50 Ом·см и серы маркой «В-5» путем загрузки их в кварцевую ампулу длиной 10–20 см и диаметром 1.5 см. Ампула откачивалась до давления 10^{-3} мм рт. ст. и запаивалась. Во избежание взрыва германий был измельчен в порошок и количество вещества было ограничено до 10 г.

Процесс синтеза осуществлялся в два этапа: на первом этапе ампула нагревалась в печи марки СУОЛ-1 со скоростью 3–5°C/мин до 300°C и выдерживалась при этой температуре 10–12 часов. На втором этапе температура повышалась со скоростью 2–3°C/мин до полного плавления самария (1072°C) и выдерживалась при этой температуре 18–20 часов. Долговременные выдержки ампулы при такой температуре позволили получить однородные поликристаллы [8].

Образцы для измерения вольт-амперной характеристики (ВАХ) представляли собой «сэндвич» структуры *GeS:Sm*. Нижним электродом структуры служила сапфировая подложка, покрытая серебром путем напыления. В качестве верхнего точечного электрода использовался игольчатый прижимной электрод из серебра площадью $5 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^2$. Тонкие пленки *GeS:Sm* осаждались на поверхность нижнего электрода



методом вакуумного испарения из единого источника, в котором помещался порошок заранее синтезированного поликристалла. Испарение исходного вещества проводилось в ростовой камере вакуумного универсального поста ВУП-5, откачанной до давления 10^{-6} мм рт. ст. В качестве испарителя использовался нагреваемый электрическим током кварцевый цилиндр. Держатель подложек размещался непосредственно над испарителем на расстоянии 10–15 см. Фазовый состав полученных аморфных пленок исследовался методом дифракции рентгеновских лучей с использованием дифрактометра *D8 ADVANCE* на излучении CuK_α ($\lambda=1.5418$ Å) с измерением 2θ в диапазоне от 10° до 100° и шагом 0.01° . Морфология пленок исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа *SIGMA VP MAT* (производитель *Carl Zeiss Microscopy*, Германия). Пленки *GeS:Sm* имели гладкую поверхность без трещин и пор и плотно покрывали поверхность подложки. Было установлено, что состав аморфных пленок соответствует исходному кристаллическому соединению $\text{Ge}_{0.995}\text{Sm}_{0.005}\text{S}$.

Вольт-амперные характеристики пленок толщиной 1 мкм исследовались на импульсном напряжении. Импульсы напряжения пилообразной формы частотой 1 кГц подавались на образец и последовательно с ним соединенное сопротивление нагрузки. Сопротивление нагрузки изменялось от 500 Ом до 50 кОм. Для исследования ис-

ходных характеристик использовался генератор импульсов Г5-78. Величина тока определялась с помощью двухлучевого осциллографа С1-55 по напряжению на сопротивление нагрузки, а напряжение на образце – как разность поданного напряжения и напряжения на нагрузке.

Результаты эксперимента

Вольт-амперная характеристика тонких пленок *GeS:Sm* толщиной 1 мкм, изготовленных методом термического испарения, имеют S-образный вид с явно выраженной областью отрицательного дифференциального сопротивления. При малых напряжениях электрического поля исследуемые образцы находились в высокоомном состоянии ($10^{10} - 10^{11}$ Ом.см). С увеличением прикладываемого напряжения ток через образец растет по линейному закону, т.е. выполняется закон Ома, затем – по степенному с показателем 2–4 и далее по экспоненциальному закону. При определенном напряжении, которое называется напряжением переключения (U_{th}), ток увеличивается скачком (рис. 1). Величина скачкообразного изменения тока зависит от сопротивления образца, а также от внешних факторов, прежде всего от температуры и освещенности (рис. 2).

Наблюдаемый нами эффект переключения является запоминающим. Как в высокоомном, так и в низкоомном состоянии электрической «памяти» образцы находились длительное время.

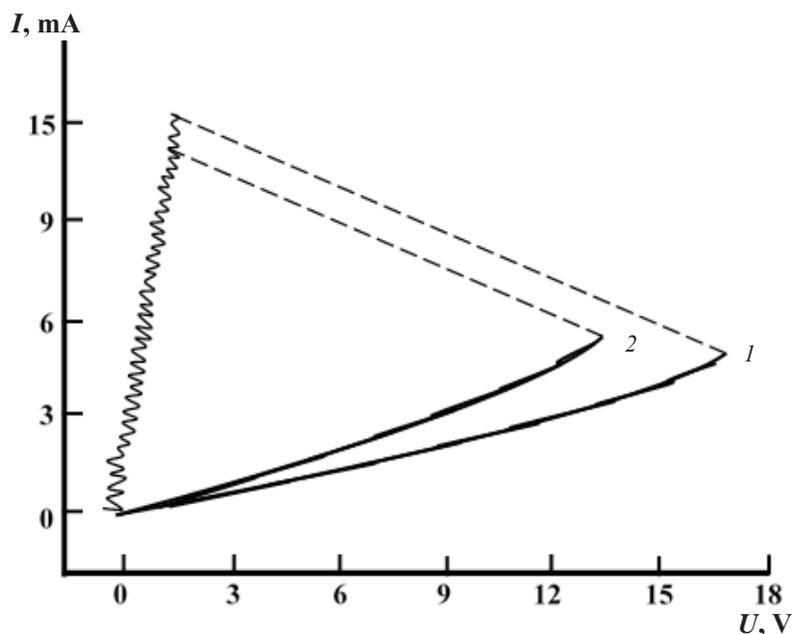


Рис. 1. ВАХ тонких пленок *GeS:Sm* при разных температурах: 1 – 80 К; 2 – 300 К

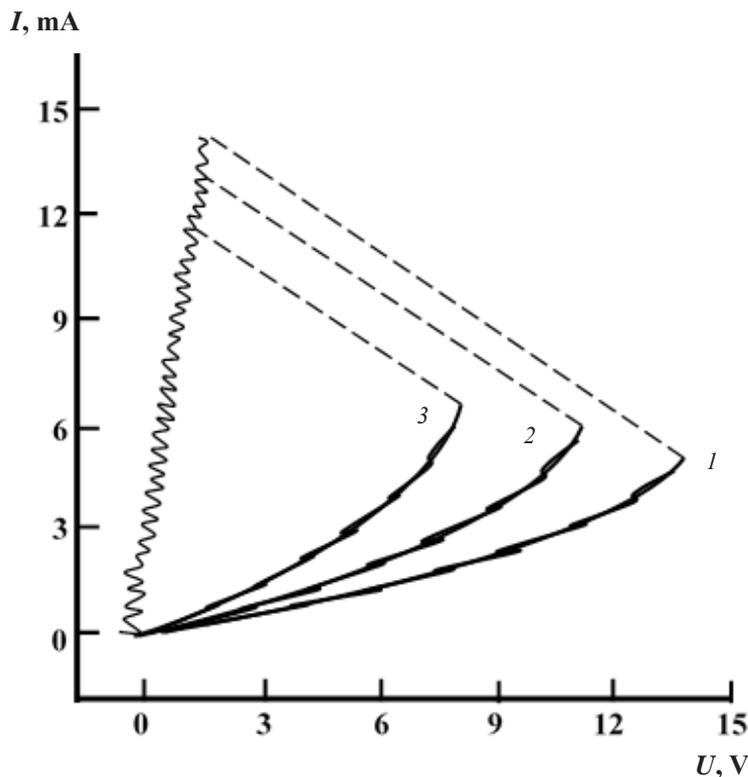


Рис. 2. ВАХ тонких пленок $GeS : Sm$ при разном освещении света:
 1 – $\Phi=0$; 2 – $\Phi=10^3$ лк; 3 – $\Phi=10^4$ лк

Обсуждение результатов

В настоящее время существуют две точки зрения на природу эффекта переключения в тонких пленках. Сторонники первой теории объясняют эффект переключения обратимым электронно-тепловым пробоем [9]. По другой теории природа эффекта переключения чисто электронная [10]. Н. Мотт и Э. Дэвис [11] считали, что высокая концентрация носителей $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в низкоомном состоянии не может быть достигнута в результате термической или ударной ионизации и причиной является инжекция электронов и дырок через контакты.

В высокоомных материалах исследование электропроводности усложняется тем, что выше определенной напряженности приложенного электрического поля начинается сильная инжекция носителей из контактов и создаются пространственные заряды [12]. При малых значениях напряжения инжекция носителей из электрода пренебрежимо мала и ток подчиняется закону Ома. При отсутствии ловушек ток ограничивается пространственным зарядом, а концентрация свободных носителей, инжектируемая из электрода, существенно превалирует над термической равновесной концентрацией

носителей и ВАХ подчиняется закону Чайлда–Ленгмюра:

$$I = \epsilon \epsilon_0 \mu U^2 / d^3.$$

Здесь ϵ – диэлектрическая проницаемость, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, μ – подвижность носителей тока, U – напряжение между электродами, d – толщина пленки. В случае, когда имеются только мелкие ловушки, в любой момент времени свободной оказывается лишь некоторая часть носителей, инжектируемых из электрода, остальные носители захватываются ловушками. Наличие большого количества примесей приводит к накоплению вакантных мест в полупроводнике и появлению локализованных состояний в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны. Таким образом, наличие мелких ловушек приводит к резкому уменьшению концентрации носителей в зоне проводимости. Однако ток в этом случае все еще подчиняется квадратичному закону зависимости от напряжения. Неупорядоченные системы содержат также глубокие ловушки. При определенном значении напряжения для данного материала все ловушки оказываются заполненными, и вновь инжектируемые носители попадают в зону проводимости, а ток увеличивается по экспоненциальному



закону. Наконец, при напряжении переключения осуществляется фазовый переход и полупроводник переходит в низкоомное металлическое состояние. В неупорядоченных системах добиться кристаллизации весьма трудно. Поэтому приходится добавлять специальные примеси, которые служат центрами кристаллизации. Редкоземельные элементы склонны к образованию таких центров [13]. В этом случае легко осуществляется кристаллизация-превращение полупроводника (аморфного вещества) в металл (кристаллическое вещество).

Наряду со структурой материала на эффект переключения как внешние факторы действуют температура и освещенность образца. Как видно из рис. 1, с повышением температуры пороговое напряжение, с которого начинается область, перемещается в область низких значений. Это показывает, что резкое возрастание тока обусловлено в основном ионизацией локальных уровней в поле. Аналогичные изменения происходят и в случае, когда на тонкую пленку аморфного материала падает белый свет (см. рис. 2) с разной интенсивностью. Это можно объяснить объемным механизмом носителей при переходе из одной системы в другую.

Заключение

Проведенные нами рентгенографические и микроструктурные анализы подтверждают, что полученные материалы являются аморфными. Для применения эффекта переключения и памяти надо искать не материалы, которые легко аморфизируются, а материалы, которые быстро кристаллизуются. В неупорядоченных системах кристаллизация идет очень медленно. Чтобы осуществить быструю кристаллизацию таких тонких пленок, как *GeS*, нам пришлось легировать моносulfид германия атомами *Sm*. Этим способом удалось создать устойчивую систему с эффектом переключения и памяти.

Образец для цитирования:

Мадатов Р. С., Алекперов А. С., Набиев А. Э. Влияние примесных атомов *Sm* на эффект переключения в тонких пленках *GeS* // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 212–217. DOI: 10.18500/1817-3020-2016-16-4-212-217.

Influence of *Sm* Impurity Atoms on the Switching Effect in Thin Films of *GeS*

R. S. Madatov¹, A. S. Alekperov², A. E. Nabiyev²

¹Madatov Ragim Selim oqly, Institute of Radiation Problems of the National Academy Sciences of Azerbaijan, 9B, Vakhbade str., Baku, 1143, Azerbaijan, msrahim@mail.ru

Список литературы

1. Блецкан Д. И., Кабацкий В. Н., Блецкан М. М. Фотоэлектрический датчик наведения солнечных батарей на солнце // Современные информационные и электронные технологии : материалы Международ. науч.-практ. конф. Одесса, 2015. С. 228–229.
2. Chun Li., Liang H., Gayatni P., Yifei Yu., Linyou Cao. Role of Boundary Layer Diffusion in Vapor Deposition Growth of Chalcogenide Nanosheets the Case of GeS // ACS Nano. 2012. Vol. 6, № 10. P. 8868–8877.
3. Yong J. Ch., Hyung S. I., Yoon M., Chang H. K., Han S. K., Seung H. B., Young R. L., Chan S. J., Dong M. J., Jeung P., Eun H. Ch., Min S. S., Won I. Ch. Germanium Sulfide (II and IV) Nanoparticles for Enhanced Performance of Lithium Ion Batteries // Chemical Commun. 2013. Vol. 49. P. 4661–4663.
4. Rajesh K. U., Yi-Ying L., Chia-Yung K., Srinivasa R. T., Raman S., Karunakara M. B., Ankur A. High Photosensitivity and Broad Spektral Response of Multi-Layered Germanium Sulfide Transistors // Nanoscale. 2016. Vol. 8. P. 2284–2292.
5. Богославский Н. А., Цендин К. Д. Физика эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46, вып. 5. С. 577–608.
6. Агринская Н. В., Машовец Т. В. Самокомпенсация в полупроводниках // Физика и техника полупроводников. 1994. Т. 2, вып. 9. С. 1505–1533.
7. Мастеров В. Ф., Захаренков А. В. Редкоземельные элементы в полупроводниках АЗВ5 // Физика и техника полупроводников. 1990. Т. 24, вып. 4. С. 610–630.
8. Madatov R. S., Alekperov A. S., Magerremova Dzh. A. Influence of Rare Earth Elements (Nd, Sm, Gd) on the Physicochemical Properties of GeS Crystal // Crystallography Reports. 2015. Vol. 60, № 6. P. 921–923.
9. Чабан И. А. Эффект переключения в халькогенидных стеклах // Физика твердого тела. 2007. Т. 49, вып. 3. С. 405–410.
10. Меден А., Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников. М. : Мир, 1991. 670 с.
11. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М. : Мир, 1982. 534 с.
12. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М. : Мир, 1979. 416 с.
13. Spedding F. H., Daane A. H. The Rare Earths. N.Y. ; L. : John Wiley Sons, Inc., 1965. 608 p.

²Alekperov Aydin Safarbek oqly, Azerbaijan State Pedagogical University, 68, U. Gadzhibekli str., Baku, 1000, Azerbaijan, aydin60@inbox.ru

²Nabiyev Asef Enver oqly, Azerbaijan State Pedagogical University, 68, U. Gadzhibekli str., Baku, 1000, Azerbaijan, asaf.fizik@mail.ru



Background and Objectives: Nowadays interest has grown considerably to AivBvi type semiconductor media. Among them there is a special interest to the thin photosensitive films of germanium mono-sulfide. So, GeS thin layers have the ability to contain a large number of lithium ions. Therefore, it is possible to prepare the items: solar cells and super condenser. There are no limitations for practical applications of GeS crystal. Prospects of such semiconductor films are determined by the possibility of holographic recording and effects of switching and memory. Cold sapphire substrate obtained by using the method of thermal evaporation of the GeS:Sm thin layers is an amorphous structure. Impurities of rare-earth elements as additives, as well as a thin layer of amorphous of Sm atoms creates crystallization centers. Despite the fact that the crystallization is not fully implemented throughout the volume, it can provide the process of transition from high-ohmic resistance to low-ohmic resistance state. **Results:** The research shows that one resistance of transition differs from the other $\sim 10^5$ – 10^6 times, the transition period is $\sim 10^{-6}$ sec, energy is $\sim 10^{-7}$ J. All this shows that effects of switching and memory observed on GeS: Sm thin layer meet the modern technical requirements. The influence of external factors such as temperature and lighting has been investigated.

Key words: thin films, germanium monosulfide, impurity atoms, rare-earth elements, sandwich-structure, switching effect, phase transition, crystallization.

References

1. Bletskan D. I., Kabatsiy V. N., Bletskan M. M. Photoelektrik Sensor of Guidance of Solar Batteries to the Sun. *Sovremenniy informatsionniye i elektronniye tehnologii: materialy mezhdunar. nauch.-prakt. konf.* [Modern Information and Electronic Technologies. International Conf.]. Odessa, 2015, pp. 228–229 (in Russian).
2. Chun Li., Liang H., Gayatni P., Yifei Yu., Linyou Cao. Role of Boundary Layer Diffusion in Vapor Deposition Growth of Chalcogenide Nanosheets: The Case of GeS. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, no. 10, pp. 8868–8877.
3. Yong J. Ch., Hyung S. I., Yoon M., Chang H. K., Han S. K., Seung H. B., Young R. L., Chan S. J., Dong M. J., Jeung P., Eun H. Ch., Min S. S., Won I. Ch. Germanium Sulfide (II and IV) Nanoparticles for Enhanced Performance of Lithium Ion Batteries. *Chemical Communications*, 2013, vol. 49, pp. 4661–4663.
4. Rajesh K. U., Yi-Ying L., Chia-Yung K., Srinivasa R. T., Raman S., Karunakara M. B., Ankur A. High Photosensitivity and Broad Spektral Response of Multi-Layered Germanium Sulfide Transistors. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, pp. 2284–2292.
5. Bogoslavsky N. A., Tsendin K. D. Physics of Change-Over and Memory Effects in Chalcogenide Glass-like Semiconductors. *Semiconductors*, 2012, vol. 46, iss. 5, pp. 577–608.
6. Agrinskaya N. V., Mashovets T. V. Self-compensation in Semiconductors. *Semiconductors*, 1994, vol. 28, iss. 9, pp. 1505–1533.
7. Masterov V. F., Zakharenko A. V. Rare-earth Elements in Semiconductors. *Semiconductors*, 1990, vol. 24, iss. 4, pp. 610–630.
8. Madatov R. S., Alekperov A. S., Magerremova Dzh. A. Influence of Rare Earth Elements (Nd, Sm, Gd) on the Physicochemical Properties of GeS Crystal. *Crystallography Reports*, 2015, vol. 60, no. 6, pp. 921–923.
9. Chaban I. A. Change-over Effect in Chalcogenide Glasses. *Solid State Physics*, 2007, vol. 49, iss. 3, pp. 405–410.
10. Meden A., Sho M. *Fizika i primeneniye amorfnykh poluprovodnikov* [Physics and Use of Amorphous Semiconductors]. Moscow, Mir, 1982. 534 p. (in Russian).
11. Mott N., Davis E. *Elektronniye prosessi v nekrystallicheskiy veshstvax* [Electronic Processes in Non-Crystalline Materials]. Moscow, Mir, 1979. 534 p. (in Russian).
12. Lampert M., Mark P. *Inzhekcionnyye toki v tverdykh telakh* [Current Injection in Solids. Hard cover]. Moscow, Mir, 1979. 416 p. (in Russian).
13. Spedding F. H., Daane A. H. *The Rare Earths*. New York; London: John Wiley Sons, Inc., 1965. 608 p.

Please cite this article in press as:

Madatov R. S., Alekperov A. S., Nabiyev A. E. Influence of Sm Impurity Atoms on the Switching Effect in Thin Films of GeS. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Physics*, 2016, vol. 16, iss. 4, pp. 212–217. DOI: 10.18500/1817-3020-2016-16-4-212-217.