

УДК 546.36:86.621

Д.И. Блецкан¹, В.Н. Кабацкий²

¹Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54
e-mail: crystal_lab457@yahoo.com

²Мукачевский государственный университет, 89600, Мукачево, ул. Ужгородская, 26

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО И СТЕКЛООБРАЗНОГО PbGeS_3

Проведено комплексное исследование стационарных характеристик фотопроводимости (спектральное распределение фотопроводимости (ФП), люкс-амперные характеристики (ЛИАХ), температурные зависимости темновой и фотопроводимости) и термостимулированного тока (ТСТ) кристаллического (*к*-) и стеклообразного (*с*-) PbGeS_3 . Установлено, что в зависимости от скорости выращивания кристаллов в спектрах ФП, кроме собственного максимума наблюдается один или два примесных. Для стеклообразного тиогерманата свинца в спектрах ФП в области длин волн 0,4–1,0 мкм обнаружен гистерезис при изменении направления развертки длин волн падающего на образец света, обусловленный явлением индуцированной примесной проводимости. На температурных зависимостях фотопроводимости наблюдается активация ФП, вызванная термическим опустошением уровней прилипания.

Ключевые слова: тиогерманат свинца, фотопроводимость, кристалл, стекло.

1. Введение

В последние годы интенсивно исследуются электронные свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) и роль локализованных состояний в их щели подвижности [1]. Следует отметить, что среди различных методов исследования электронных свойств ХСП важное место занимают стационарные и кинетические методы исследования фотопроводимости. При этом целесообразно сопоставление данных для ХСП и их кристаллических аналогов. Однако такого рода исследования выполнены только для ограниченного круга объектов, таких как бинарные стёкла и кристаллы GeSe_2 [2–4], As_2S_3 и As_2Se_3 [5–7]. Поэтому пока нет единого представления о механизмах этих явлений и микроскопии центров, ответственных за фоточувствительность. Имеющуюся информацию о неравновесных электронных процессах в ХСП желательно дополнить данными, полученными на более сложных объектах, к которым относится и тиогер-

манат свинца (PbGeS_3). Его исследования немногочисленны, тем не менее, установлено, что свинец в нем проявляет валентность два [8], а в стеклах тройной системы Ge-Pb-S выявлены бимолекулярная рекомбинация, биполярная фотопроводимость [9, 10] и квазидискретный характер распределения локализованных состояний в щели [11]. Стекла Ge-Pb-S являются также рентгеночувствительными и по основным параметрам не уступают Se и PbO , используемых в рентгеновидиконах [12]. В работах [13, 14] описана кристаллическая структура тиогерманата свинца, в [15–17] исследованы ИК и КР спектры упорядоченной и неупорядоченной фаз, а в [18, 19] приведены результаты детальных исследований краевого поглощения в широком интервале температур. С практической точки зрения интерес к тройным стеклам системы Ge-Pb-S обусловлен открывающимися возможностями использования их в качестве объемного оптического покрытия для активных устройств интегральной оптики и многофункциональных приборов

полупроводниковой фотоники [20], а также в качестве электрофотографических слоев, характеризующихся существенно меньшими (в два раза) величинами предельных потенциалов зарядки и более быстрой кинетикой темнового полуспада, чем аналогичные слои, созданные на базе бинарных стекол As–S(Se) [21].

В настоящей работе представлены результаты комплексного исследования стационарных характеристик фотопроводимости (спектральное распределение ФП, люкс-амперные характеристики, температурные зависимости ФП) упорядоченной (кристаллической) и неупорядоченной (стеклообразной) фаз титогерманата свинца.

2. Методика эксперимента

Поликристаллическую шихту $PbGeS_3$ получали совместным сплавлением взятых в стехиометрическом соотношении образующих элементов в вакуумированных кварцевых ампулах ($\sim 10^{-3}$ Па) при нагреве до температур ~ 1200 К с применением вибрационного перемешивания. Серу, используемую для синтеза, дополнительно подвергали очистке методом вакуумной дистилляции. Монокристаллы выращивали методом направленной кристаллизации расплава (вертикальный вариант метода Бриджмена). Важным при выращивании кристаллов $PbGeS_3$ является получение близких к стехиометрии однородных и совершенных кристаллов, тогда как наличие легколетучей компоненты (серы) в их составе остается главным источником высокой концентрации собственных точечных дефектов. Температурный градиент в зоне кристаллизации составлял 20–30 К/см, скорость вытягивания составляла в одном случае – 0.13 мм/ч, во втором – 0.4 мм/ч. Кристаллы имели вид цилиндра диаметром 18–20 мм и длиной до 60 мм и легко скалывались по плоскости спайности. По данным рентгенофазового анализа полученные кристаллы имели моноклинную структуру с параметрами решетки, которые соответствовали $PbGeS_3$ [13]. Для получения стекол расплавы общей массой 8–10 г охлаждали со скоростью ~ 17 К/с. Микрострук-

турный и рентгенофазовый анализы показали, что все стекла были однородными и не содержали кристаллических включений.

Для измерений фотопроводимости на естественные поверхности (001) исследуемых образцов, отколотых от объемного кристалла, наносили аквадаговые либо индиевые контакты. Последние создавали термическим испарением в вакууме. Измерение спектров ФП проводили в диапазоне длин волн $0.4 \div 2.0$ мкм при освещении образцов монохроматическим излучением в режиме постоянного электрического поля. Интенсивность монохроматического света выбирали всегда такой, чтобы при измерениях во всей области исследуемых длин волн люкс-амперная характеристика $I_\phi = f(L)$ оставалась линейной. Ток в цепи измеряли усилителем постоянного тока.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Электропроводность на постоянном токе. При $T = 293$ К темновая удельная электропроводность кристаллов составляет $(5 \div 9) \cdot 10^{-13}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Известно, что широкозонные кристаллы с низкой концентрацией носителей заряда обладают той или иной степенью компенсации донорных и акцепторных центров. Действительно, наличие в тройных кристаллах $PbGeS_3$ двух типов катионных подрешеток и легколетучей серы, способствует возникновению многообразия собственных точечных дефектов, главным образом из-за отклонения от стехиометрии. Вследствие этого в процессе выращивания могут одновременно создаваться собственные точечные дефекты как донорного, так и акцепторного типа, т.е. может происходить автокомпенсация, вследствие чего и формируются полуизолирующие кристаллы.

Температурная зависимость темновой проводимости кристалла (рис.1, кривая 1) описывается характерным для примесных компенсированных полупроводников экспоненциальным законом:

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp(E_a/kT) \quad (1)$$

с энергией активации $E_a = 1.12 \pm 0.05$ эВ. Для титогерманата свинца, аналогично

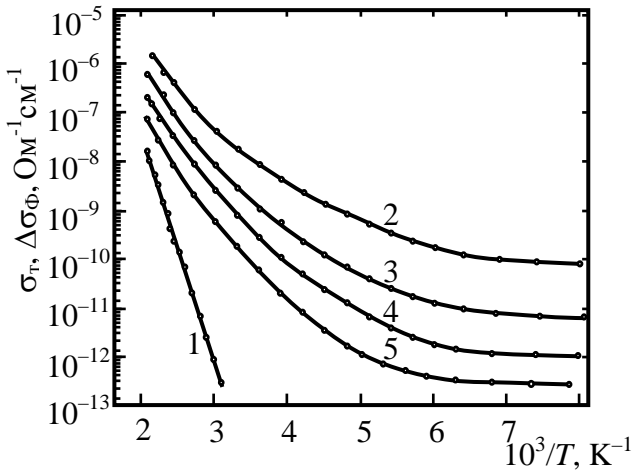


Рис. 1. Температурные зависимости темновой проводимости (1) и ФП кристалла PbGeS₃, измеренные при различных освещенностях. L, лк: 2 – 10⁴; 3 – 2.5·10³; 4 – 6.25·10², 5 – 1.56·10².

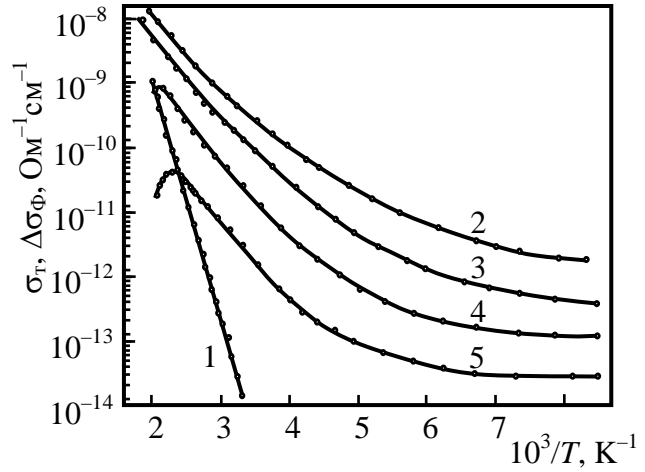


Рис. 2. Температурные зависимости темновой проводимости (1) и ФП стекла PbGeS₃, измеренные при различных освещенностях. L, лк: 2 – 10⁴; 3 – 2.5·10³; 4 – 6.25·10², 5 – 1.56·10²

другим типичным стеклообразователям, например As₂S₃ и GeSe₂ [13], переход кристалл–стекло сопровождается уменьшением электропроводности на один-два порядка величины. Учитывая, что ближний порядок в кристаллической и стеклообразной фазах одинаковый [15], изменение электропроводности обусловлено исчезновением дальнего порядка. Как и в случае кристалла, температурная зависимость темновой проводимости стекла (рис. 2, кривая 1) описывается экспоненциальной зависимостью вида (1), с единственной энергией активации $E_a = 0,91$ эВ. Согласно [22], о механизме проводимости ХСП на постоянном токе можно судить по значению предэкспоненциального множителя σ_0 в формуле (1), полученному экстраполяцией прямой $\ln \sigma_T = f(1/T)$ к $T = \infty$. Для исследованных стекол постоянная σ_0 находится в пределах 10^2 – 10^3 Ом⁻¹см⁻¹. Такие величины предэкспоненты характерны для проводимости, связанной с носителями, возбужденными в локализованные состояния, расположенные в хвостах разрешенных зон.

3.2. Спектры фотопроводимости.

Кристаллы и стекла PbGeS₃ являются фоточувствительными без специального допирования и дополнительной термообработки. Кратность фотоответа к интегральному свету (освещенностью $L = 10^4$ Лк) $K = \sigma_{cb}/\sigma_T$ (где σ_{cb} – проводимость на свету) составляет $10^2 \div 10^3$ для кристаллов

и $10^2 \div 10^3$ для стекол, взятых из различных партий синтеза.

Поляризованные спектры фотопроводимости кристалла PbGeS₃, выращенного при скорости перемещения фронта кристаллизации 0.13 мм/ч, приведены на рис.3 (кривые 1, 2). Сопоставляя их со спектрами краевого поглощения для соответствующих поляризаций (кривые 3, 4), видим, что высокоэнергетический максимум фотопроводимости $h\nu_{max1} = 2.57$ эВ в поляризации $E \parallel b$ находится в области края фундаментального поглощения и, следовательно, обусловлен собственными зона-зонными переходами. В поляризации $E \parallel c$ собственный максимум ФП сдвинут в область меньших энергий к $h\nu_{max2} = 2.54$ эВ симбатно сдвигу края собственного поглощения.

Выполненные нами [19] измерения поляризованных спектров краевого поглощения кристаллического PbGeS₃ в области фундаментального поглощения ($2,5 \div 3$ эВ) в интервале температур 70 – 300 К показали, что в обеих поляризациях $E \parallel b$ и $E \parallel c$ профили поглощения хорошо описываются правилом Урбаха $\alpha = \alpha_0 \exp[\sigma(\hbar\omega - E_a) / kT]$. Таким образом, зависимость коэффициента поглощения α от $h\nu$ в области края фундаментального поглощения при $\alpha \leq 10^3$ см⁻³ не корневая как в случае прямозонных переходов в идеальных полупроводниках, а экспоненциальная с крутизной, зависящей

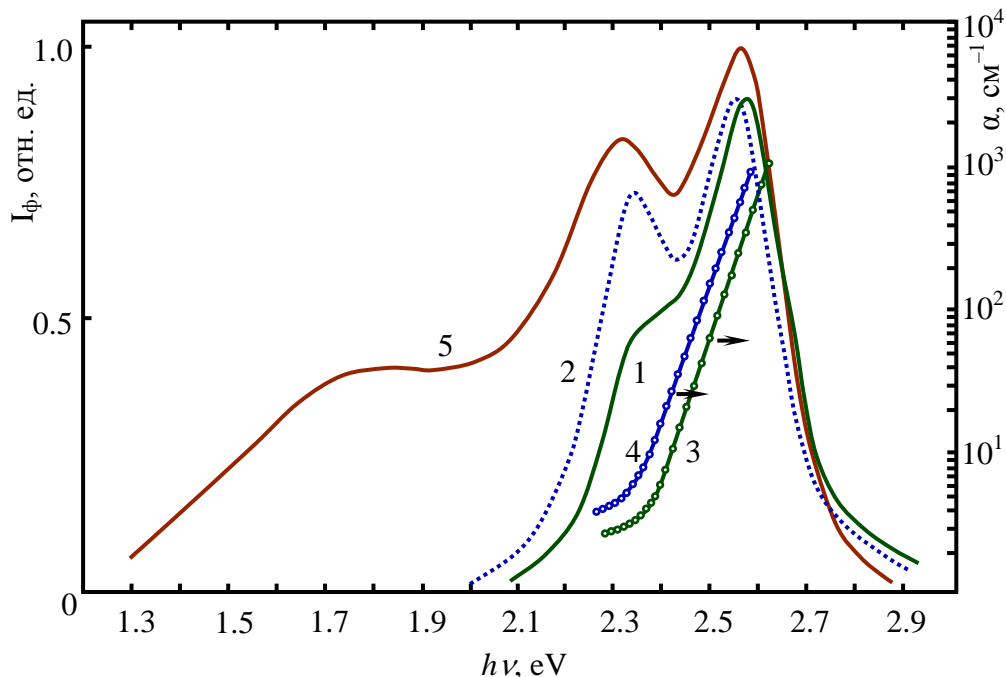


Рис. 3. Поляризованные спектры фотопроводимости (кривые 1, 2) и краевого поглощения (3, 4) кристалла PbGeS_3 , выращенного при $\nu = 0.13$ мм/ч, для поляризаций $E \parallel b$ (1, 3) и $E \parallel c$ (2, 4). Кривая 5 – неполяризованный спектр ФП кристалла, выращенного при $\nu = 0.4$ мм/ч, $T = 293$ К.

от температуры. В этом случае, как показали авторы [23], определять ширину запрещенной зоны полупроводника из спектров ФП используя правило Мосса является не совсем корректно. Кроме того, оценка значения E_g по спектрам ФП из энергетического положения длинноволнового края собственной фотопроводимости затруднена еще и тем, что в исследуемых кристаллах PbGeS_3 сильно выражены примесные полосы и, кроме того, они перекрываются с собственной полосой (кривые 1–3, рис. 3). В кристаллах с экспоненциальной зависимостью длинноволнового края поглощения в широких пределах толщин образцов и скоростей поверхностной рекомбинации эффективная ширина запрещенной зоны может быть с большой точностью определена по энергетическому положению собственного максимума в спектре фотопроводимости [23]. Таким образом, если энергию межзонных переходов оценивать по спектральному положению собственного максимума фотопроводимости, то из представленных на рис. 3 результатов следует, что ширина запрещенной зоны кристаллического PbGeS_3 $E_g = 2.57$ эВ ($T = 293$ К).

Наличие в кристаллах различного ро-

да неоднородностей и связанного с ними потенциального рельефа существенно отражается на их свойствах, и в первую очередь, неравновесных, таких как фотопроводимость. В реальных широкозонных кристаллах PbGeS_3 имеются собственные (изолированные междоузлия, вакансии в узлах решетки, а также их комплексы между собой, статистическое распределение двух сортов атомов – катионов по катионным позициям – антиструктурное распределение) и примесные (остаточные неконтролируемые примеси, попадающие в кристалл из исходных элементарных веществ при синтезе тройного соединения) точечные дефекты, формирующие локализованные электронные состояния в запрещенной зоне.

Образование тех или иных точечных дефектов в значительной мере зависит как от метода выращивания кристалла, так и от условий его получения и примесного состава исходной шихты, что существенно сказывается на спектральном распределении ФП. Так, при малых скоростях выращивания (0.13 мм/ч) формируются качественные кристаллы, и в спектре ФП кроме собственного максимума проявляется только одна примесная полоса

$h\nu_{\max 3} = 2.34$ эВ, которая также обнаруживает некоторую поляризационную зависимость (кривые 1, 2 рис. 3). Определенная согласно [24] длинноволновая граница примесной фотопроводимости как длина волны, при которой фотопроводимость падает до 0.1 значения от максимума соответствующей полосы, составляет $E_{imp} = 2.16$ эВ, что хорошо согласуется с энергетическим положением примесной полосы поглощения, обнаруженной авторами [18] при исследовании длинноволнового участка краевого поглощения кристаллов $PbGeS_3$ в области значений коэффициента поглощения $30 < \alpha < 50$ см⁻¹. Напомним, что под примесными поглощением, фотопроводимостью и фотолюминесценцией понимают процессы, связанные с фотоионизацией любых локальных уровней в запрещенной зоне, принадлежащих не только примесным атомам, но и собственным дефектам кристаллической структуры разных типов [25]. С увеличением скорости выращивания кристаллов $PbGeS_3$ (0.4 мм/ч) их качество ухудшается, что отражается на общем виде спектра фотопроводимости (кривая 5, рис. 3). В частности, имеет место незначительное смещение собственного максимума в длинноволновую область спектра и появление дополнительной примесной полосы фотопроводимости при $h\nu_{\max 4} = 1.85$ эВ. Таким образом, общий вид спектра ФП кристаллического $PbGeS_3$ зависит не только от атомного состава вещества, но и является также функцией упорядочения атомов в полупроводнике столь сложного состава.

Известно, что смещение края фундаментального поглощения и, соответственно, максимума собственной фотопроводимости в длинноволновую область наблюдается в том случае, когда в кристаллах имеются различного рода протяженные дефекты (дислокации, границы зерен) [26,27], которые являются источниками, возникающих вблизи них, электрических полей и полей упругих напряжений. С учетом этого можем предположить, что и в кристаллах $PbGeS_3$, выращенных при больших скоростях роста, присутствуют неоднородно распределенные локальные

деформационные поля напряжений сжатия и растяжения, которые существенно изменяют спектр глубоких электронных состояний в запрещенной зоне и, как следствие, существенно изменяют общий вид спектра ФП. Следовательно, по общему виду спектра ФП можно судить о качестве кристаллов $PbGeS_3$.

Спектральная зависимость фотопроводимости $PbGeS_3$ весьма чувствительна к исчезновению дальнего порядка при переходе кристалл–стекло. Спектры фотопроводимости стеклообразного $PbGeS_3$, измеренные при различных температурах и разных направлениях сканирования длины волны возбуждающего излучения, приведены на рис. 4. Направление сканирования влияет как на общий вид спектра ФП, так и на абсолютное значение фоточувствительности (кривые 1 и 2, рис.4). При сканировании длины волны возбуждающего излучения в направлении увеличения энергии падающих квантов (ИК → УФ от 1.0 до 3.0 эВ) в спектре фотопроводимости наблюдается максимум при $h\nu_{\max 1} = 2.26$ эВ и наплыв ~ 2.0 эВ на длинноволновом спаде основной полосы. Из сопоставления спектров фотопроводимости и краевого поглощения, измеренных при комнатной температуре (рис. 4) видно, что высокоэнергетический максимум $h\nu_{\max 1} = 2.26$ эВ в спектрах фотопроводимости стеклообразного $PbGeS_3$ находится в области экспоненциального участка края фундаментального поглощения и обусловлен зона-зонной биполярной генерацией свободных носителей тока.

При сканировании длины волны падающего на образец света в обратном направлении (УФ→ИК) (после его прямой развертки) происходит перераспределение интенсивностей в максимумах фотопроводимости в пользу низкоэнергетического с одновременным смещением высокоэнергетического в область меньших энергий (кривая 2, рис.4). С увеличением температуры образца эта тенденция становится все более выраженной, так что при $T = 380$ К интенсивности обоих максимумов практически выравниваются. Поскольку низкоэнергетический максимум при увеличении

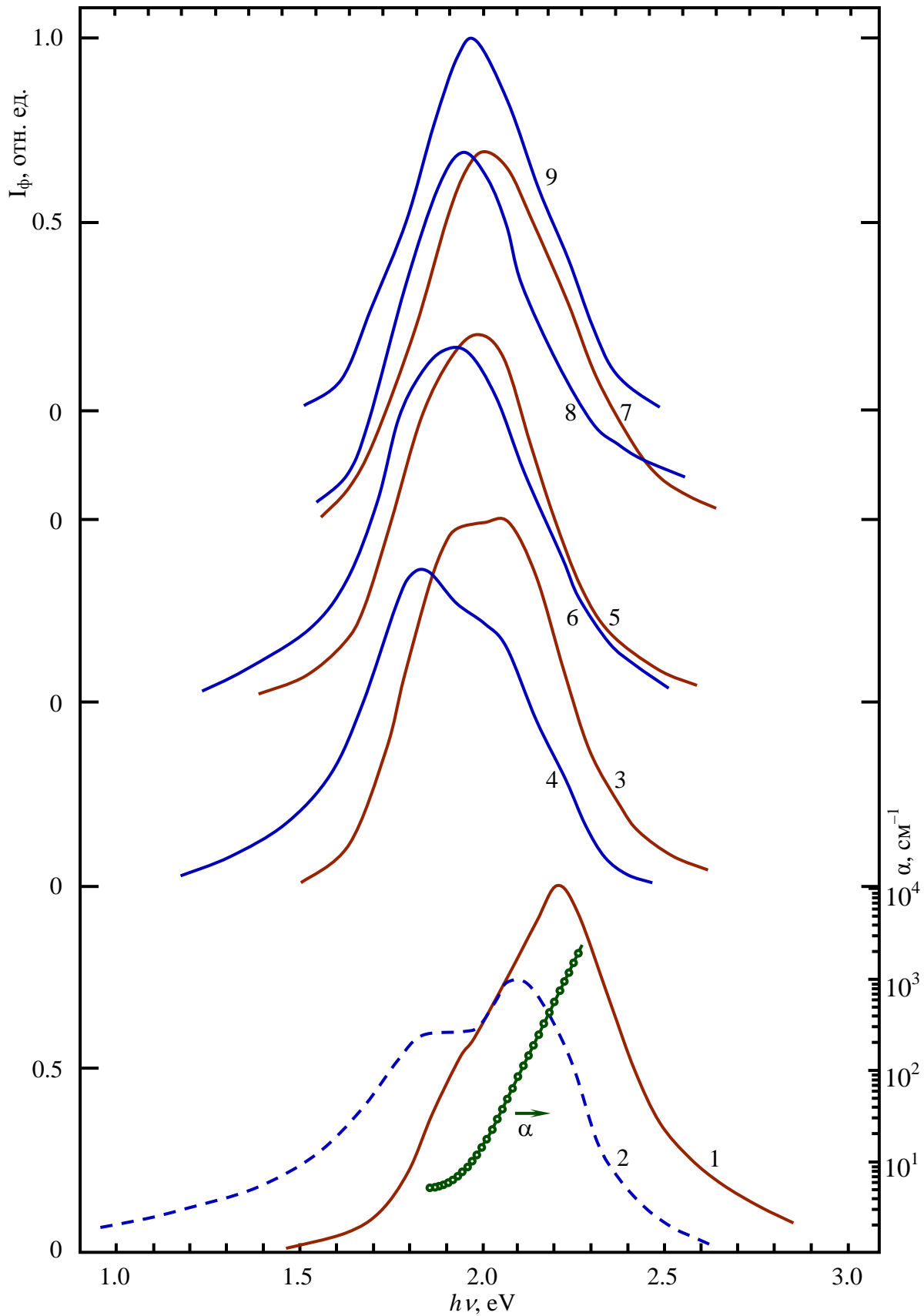


Рис. 4. Спектры фотопроводимости стеклообразного PbGeS_3 , измеренные при различных направлениях сканирования длины волны падающего на образец монохроматического света: ИК \rightarrow УФ – кривые 1, 3, 5, 7, 9; УФ \rightarrow ИК – кривые 2, 4, 6, 8, 9. Температуры образца T , К: 1, 2 – 293; 3, 4 – 350; 5, 6 – 380; 7, 8 – 420; 9 – 470. Краевое поглощение α приведено для $T = 293$ К.

температуры образца незначительно смещается в область больших энергий, а высокоэнергетический – наоборот в область меньших энергий, то различие в знаках их температурных коэффициентов приводит к тому что уже при 470 К они практически перекрываются (кривая 9, рис. 4). При дальнейшем нагревании образца выше $T = 470$ К форма спектра фотопроводимости и энергетическое положение максимума уже не зависят от направления сканирования длины волны падающего на образец света.

Если в качестве ширины псевдозапрещенной щели стеклообразного PbGeS_3 принять энергию, при которой завершается экспоненциальный рост коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$, то в данном случае E_g , определенная как абсцисса точки в которой $\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$ (кривая α , рис. 4), равна $E_g = 2.00$ эВ, что на 0.26 эВ меньше, чем у кристалла. Таким образом, стеклование вещества PbGeS_3 , сопровождающееся потерей дальнего порядка без изменения ближнего, приводит к размытию краев разрешенных зон и, как следствие, к исчезновению анизотропии и смещению края оптического поглощения, а также собственного максимума в спектре ФП в длинноволновую область спектра.

Укажем на возможный механизм возникновения гистерезиса в спектрах ФП стеклообразного PbGeS_3 . Известно, что при освещении полупроводника происходит не только изменение концентрации свободных электронов и дырок в разрешенных зонах, но и изменение заполнения ими локальных примесных уровней в запрещенной зоне, что может привести к появлению индуцированной примесной фотопроводимости [25]. Последняя заключается в том, что в фотопроводнике, в котором в нормальном состоянии примесная проводимость отсутствует или незначительная, после предварительной подсветки светом с энергией кванта $h\nu \geq E_g$ примесная ФП возникает или сильно возрастает. Индуцированная примесная проводимость в широкозонных полупроводниках наблюдается в том случае, если в запрещенной зоне полупроводника имеются уровни прилипания (t) для основных и r -центры

захвата для неосновных носителей тока. При предварительном освещении образца светом из области глубины фундаментального поглощения уровни прилипания заполняются основными носителями тока, а неосновные носители тока, генерируемые при этом, захватываются r -центрами и прорекомбинируют. Если такой образец освещать примесным светом, то он будет поглощаться уровнями прилипания, заполненными основными носителями, что приведет к переводу последних в соответствующую зону и появлению индуцированной примесной ФП. При этом заброшенные в зону носители тока могут в дальнейшем либо прорекомбинировать, либо вновь возвратится на уровни прилипания. Вероятность первого процесса, очевидно будет пропорциональна концентрации неосновных носителей, захваченных r -центрами, а вероятность второго процесса – концентрации незаполненных уровней прилипания. Таким образом, главным условием возникновения индуцированной примесной проводимости в фотопроводнике является наличие в нем незаполненных в темноте уровней прилипания. Изучение тройных стекол Ge-Pb-S методом тока термостимулированной деполяризации (ТСД) подтверждает наличие в них двух уровней прилипания [28].

Учитывая этот факт, а также то, что изначально исследуемый стеклообразный образец PbGeS_3 находился в темноте, а значит не все уровни прилипания были полностью, а лишь частично заполнены, поэтому при сканировании длины волны в направлении ИК→УФ, примесная проводимость проявляется в виде слабого наплыва на длинноволновом спаде собственной полосы ФП (кривая 1, рис. 1). При энергии квантов $h\nu \sim E_g$ происходит генерация электронно-дырочных пар с последующим захватом основных носителей (дырок) на уровни прилипания (E_t). При последующем сканировании длины волны, теперь уже в обратном направлении (УФ→ИК), кроме зона-зонных переходов, определяющих собственный максимум ФП, происходит перевод электронов и дырок с предварительно заполненных уровней прилипания в ν -зону, в результате че-

го, появляется индуцированная примесная проводимость, что приводит к увеличению интенсивности примесной ФП в области плеча (кривая 2, рис. 4).

Установленный характер перестройки спектра фотопроводимости стеклообразного $PbGeS_3$ с температурой не свойствен бинарным стеклообразователям, таким как As_2Se_3 или $GeSe_2$, характеризующихся одним типом структурных единиц. В тоже время подобная зависимость перестройки спектров фотопроводимости установлена нами ранее в тройных стеклах $(GeS_2)_x(A_2S_3)_{1-x}$, где $A = Bi, Sb$ [29].

3.3 Температурная зависимость фотопроводимости. Семейства температурных зависимостей стационарной фотопроводимости ($\Delta\sigma$) кристаллического и стеклообразного $PbGeS_3$, измеренных при различных интенсивностях постоянного освещения L образца светом из области собственного поглощения, приведено на рис.1 и 2 (кривые 2–4), соответственно. Изменение интенсивности падающего на образец излучения не приводило к существенному изменению характера температурной зависимости ФП. Для обеих фаз с увеличением температуры фотопроводимость возрастает, т.е. наблюдается термическая активация фотопроводимости (ТАФ). Для стекла, по крайней мере при низких интенсивностях освещения, по завершении процесса активации ФП наблюдается температурное гашение фотопроводимости (ТГФ) (кривая 5, рис. 2). Кратность температурного гашения невелика (~ 10).

В большинстве широкозонных кристаллических полупроводников (и их стеклообразных аналогах) эффекты ТАФ и ТГФ связаны с температурной зависимостью времени жизни неравновесных носителей заряда в рамках так называемой многоцентровой рекомбинационной модели, включающей s -канал интенсивной рекомбинации, r -центры фоточувствительности и t -центры прилипания основных неравновесных носителей заряда [30]. Роль t -центров заключается в том, что они определяют (через условие электронейтральности) заполнение центров рекомбинации. В этой модели опустошение t -

уровней с ростом температуры приводит к эффекту ТАФ.

Наличие одной или двух интенсивных примесных полос в спектрах ФП кристаллов $PbGeS_3$ указывает на присутствие в них одного r - или двух r - и m -центров медленной рекомбинации, играющих роль «очувствляющих» центров. На наличие центров прилипания в кристаллах $PbGeS_3$ указывают результаты измерения термостимулированного тока (ТСТ). В интервале температур 100–400 К наблюдаются три пика на кривых ТСТ при температурах 173, 227 и 290 К (рис. 5), температурное положение максимумов которых слабо

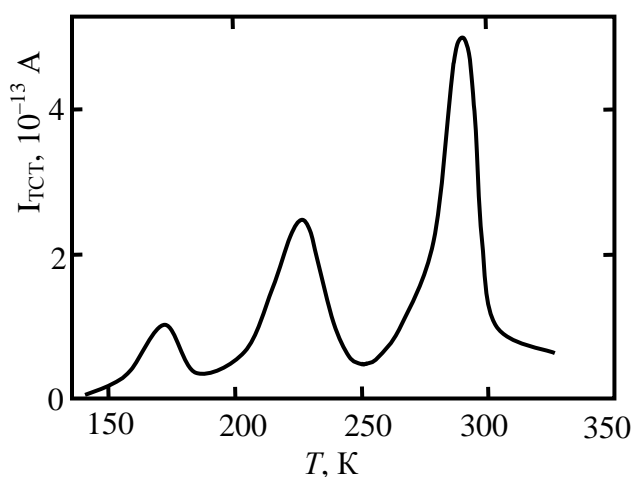


Рис. 5. Кривая ТСТ кристалла $PbGeS_3$

зависит от скорости выращивания кристаллов. Имеет место только перераспределение интенсивностей в максимумах. С увеличением скорости нагрева пики ТСТ смещаются в сторону более высоких температур, при этом растет и амплитуда сигнала. Наклон начального участка кривой ТСТ хорошо описывается выражением $I \sim \exp(-E_i/kT)$. Это позволило для определения глубины залегания уровней прилипания использовать метод начального роста тока, развитый Гарликом и Гибсоном [31]. При этом, следуя Бьюбу [24], принималось во внимание, что квазиуровень Ферми совпадает при температуре пика ТСТ с уровнем прилипания. Для повышения точности определения глубины залегания уровней прилипания по методу начального роста тока проводилась «температурная очистка» пиков, согласно методике, предложенной Хогенстратеном [32].

Эксперимент проводился следующим образом. Для получения кривой ТСТ образец охлаждался в темноте до 100 К, освещался, затем нагревался и записывался только первый пик, после чего нагрев образца прекращался и он снова быстро охлаждался до низкой температуры. После этого вновь включался нагрев и прописывался второй пик. По завершении записи второго пика нагрев вновь прекращался и образец снова резко охлаждался после чего записывался третий пик. Раздельно пики ТСТ записывались в ходе вторичного нагрева образца без его предварительного освещения. Определенные таким образом энергии залегания уровней прилипания относительно верха валентной зоны оказались равными $E_{t_1} = 0.21$, $E_{t_2} = 0.44$ и $E_{t_3} = 0.6$ эВ.

Исследования спектра локальных состояний в запрещенной зоне тройных стекол Pb–Ge–S (состав $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$) методом измерения тока термостимулированной деполяризации позволили авторам [28] выявить два максимума при температурах 230 и 285 К, обусловленных опустошением неравновесно заполненных центров захвата. Используя тот же метод начального подъема и поэтапную термоочистку пиков, авторы [28] определили энергии залегания двух уровней прилипания относительно потолка валентной зоны в стекле $\text{Ge}_{28.5}\text{Pb}_{15}\text{S}_{56.5}$: $E_{t_1} = 0.2\text{--}0.3$ эВ ($T_{\text{max}1} = 230$ К), $E_{t_2} = 0.4\text{--}0.5$ эВ ($T_{\text{max}2} = 285$ К). Сравнивая значения глубин залегания уровней захвата в стекле и кристалле видим, что в обеих фазах проявляется одни и те же уровни прилипания с близкими энергиями залегания.

Таким образом, процесс рекомбинации в кристаллах и стеклах PbGeS_3 существенно осложнен центрами прилипания, неравновесное заполнение которых сказывается на заполнении центров рекомбинации и, как следствие, на стационарных характеристиках фотопроводимости.

Люкс-амперные характеристики $I_\phi \sim L^n$ кристаллического и стеклообразного PbGeS_3 , измеренные при двух различных температурах, приведены на рис. 6.

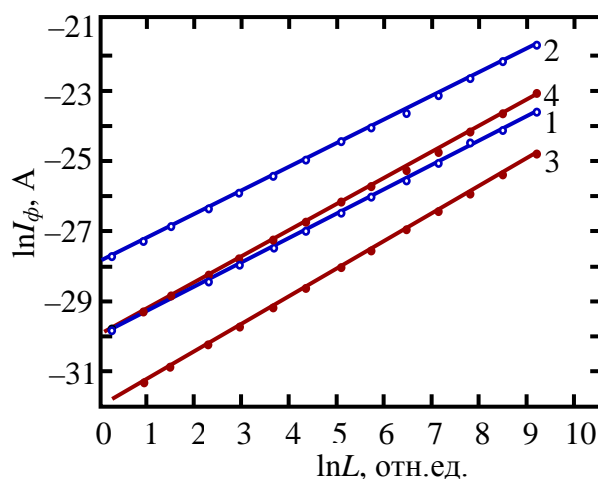


Рис. 6. Люкс-амперные характеристики кристаллического (1, 2) и стеклообразного (3, 4) PbGeS_3 , T , К: 1, 3 – 293; 2, 4 – 370

Численное значение показателя ЛАХ n определяется конкретным механизмом рекомбинации носителей заряда, что на практике используется для его идентификации. Для обеих фаз в интервале температур, где имеют место температурная активация фотопроводимости, ЛАХ являются сублинейными с показателем $n = 0.6\text{--}0.7$. Наблюдаемые в кристаллической и стеклообразной фазах PbGeS_3 сублинейное нарастание фотопроводимости, а также термоактивация ФП с переменным наклоном зависимости $\Delta\sigma_\phi(1/T)$ характерны для широкозонных полупроводников с наличием в них большой концентрации распределенных по энергии центров прилипания.

Следовательно, стационарные характеристики фотопроводимости кристаллического и стеклообразного титогерманата свинца в значительной степени зависят от времени жизни неравновесных носителей заряда, которое в свою очередь определяется доминирующими в данном температурном интервале механизмами рекомбинации. А наблюдаемая активация фотопроводимости не единственное следствие прилипания неравновесных носителей заряда. Она является только частичным отражением более общего процесса перезарядки локальных центров при возбуждении кристалла [30].

Выводы

Таким образом, в результате комплексного исследования электропроводно-

сти на постійному тоці, стаціонарних характеристик фотопроводимості, термостимульованого тоці і країя собственого поглинання кристалічної і склообразної фаз тїогерманата свинца установлено що:

а) потеря дальнего порядка при переходе кристалл-стекло проявляется в уменьшении электропроводности и ширины запрещенной зоны, а также исчезновением анизотропии в спектрах ФП и краевого поглощения, что обусловлено размытием краев разрешенных зон и появлением «хвостовых» локализованных состояний вследствие стеклования.

б) подобие температурных зависимостей ФП, ЛАХ, наличие одних и тех же полос в спектрах фотолуминесценции, а

также максимумов на кривых ТСТ и ТСД, контролируемых глубокими локальными уровнями в щели обеих фаз, обусловлено сохранением ближнего порядка при переходе кристалл-стекло и однотипностью собственных дефектов структуры кристалла и стекла.

Отличительной особенностью стеклообразного $PbGeS_3$, по сравнению с кристаллами, является появление индуцированной фотопроводимости, возникающей после предварительной подсветки образца излучением из области собственного поглощения, и связанного с ней гистерезиса спектров ФП. Следовательно стекла $PbGeS_3$ обладают как стационарной, так и индуцированной фотопроводимостью.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. Под ред. К.Д. Цендин Санкт-Петербург 1996. – 486 с.
2. Блецкан Д.И., Полажинец Н.В., Чепур Д.В. Фотоэлектрические свойства кристаллического и стеклообразного $GeSe_2$ // ФТП. – 1984. – Т.18, № 2. – С. 223–228.
3. Блецкан Д.И., Кролевец Н.М., Сичка М.Ю. Излучательная рекомбинация стекол $GeSe_x$ // ФТП. – 1976. – Т.10, №10. – С.1817–1820.
4. Васильев В.А., Мамонтова Т.Н., Чернышев А.В., Механизм излучательной рекомбинации в стеклообразном и монокристаллическом $GeSe_2$ // ФТП. – 1989. – Т.24, №6. – С. 1769–1775.
5. Street R.A. Luminescence in amorphous semiconductors // Adv. Phys. – 1976. – V.25, №4. – P.397–453.
6. Higashi G.S., Kastner M. Excitation-energy dependence of the photoluminescence total-light decay in arsenic chalcogenides Phil. Mag. B. – 1983. – V.47, №1. – P.83–98.
7. Depinna S.P., Cavennelt V.C. Exciton and pair recombination in crystalline and amorphous As_2Se_3 // Phil. Mag. B. 1982 – V. 46, №1. – P. 71–76.
8. Кастро Р.А. Исследование состояния примесных атомов железа и олова в стеклообразных $Ge_{28.5}Pb_{15}S_{56.5}$ и $Ge_{27}Pb_{17}Se_{56}$ // Изв. Рос. гос. пед. ун. им. А.И. Герцена. – 2006. – Т.6, №15. – С. 43–52.
9. Барановский С.Д., Бордовский Г.А., Казаков Л.П., Лебедев Э.А., Любин В.М., Савинова Н.А. Биполярная фотопроводимость в халькогенидных стеклообразных полупроводниках системы $Ge-Pb-S$ // ФТП. – 1984. – Т.18, № . – С. 1016–1020.
10. Bordovsky G.A., Kazakova L.P., Lebedev E.A., Lyubin V.M., Savinova N.A. $Ge-Pb-S$ vireous semiconductors with bipolar photoconductivity // J. Non-Crystal. Solids. – 1984. – V.63, № 3. – P. 415–418.
11. Бордовский Г.А., Канычев М.Р., Канычева Т.В. Определение функции плотности состояний в ХСП As_2Se_3 и $Ge_{2.85}Pb_{15.0}S_{56.5}$ методами емкостной спектроскопии. // Электрон. процессы в тверд. теле. Ленингр. гос. пед. ин-т. – Л., 1990. – С. 5–11
12. Бордовский Г.А., Любин В.М., Савинова Н.А., Светицкая В.А. Фото- и рентгенопроводимость в тонких пленках ХСП системы $Ge-Pb-S$ // Стекло-

- образные полупроводники. Ленинград. – 1985. – С. 99–100.
13. Ribes M., Olivier-Fourcade J., Philippot E., Maurin M., Structure cristalline d'un thiogermanate de plomb à chaînes infinies (PbGeS₃)_n // Acta Crystallogr. B. – 1974. – V.30, №6. – P.1391–1395.
 14. Sejkora J., Berlepsch P., Makovicky E., Balić-Zunić T. Natural SnGeS₃ from Radvanice near Trutnov (Czech Republic): its description, crystal structure refinement and solid solution with PbGeS₃ // European Journal of Mineralogy. – 2001. – V 13, 4. – P. 791–800.
 15. Bletskan D.I., Kabacij V.N., Sakal T.A., Stefanovych V.A. Structure and vibrational spectra of M^{II}A^{IV}B_{3VI}-type crystalline and glassy semiconductors // J. Non-Cryst. Solids, 2003. – V. 326–327. – P.77–82.
 16. Popovič Z.V. Infrared and Raman Spectra of PbGeS₃ // Physica B. – 1983. – V.119, №3. – P. 283–289.
 17. Попович З.В. Колебательные свойства монокристаллического PbGeS₃ // ФТТ. – 1986. – Т.28, №2. – P.344–351.
 18. Alpen U.V., Fenner J., Gmelin E. Semiconductors of type Me^{II}Me^{IV}S₃ // Mat. Res. Bull. – 1975. – V.10, № 3. – pp. 175–180.
 19. Bletskan D.I., Kabacij V.N., Studenyak I.P., Frolova V.V. Edge absorption spectra of crystalline and glassy PbGeS₃ // Optics and Spectroscopy. – 2007. – V.103, №5. – P.772–776.
 20. Патент Украины № 95127 Объемное оптическое покрытие и устройство для его нанесения Блецкан Д.И., Кабаций В.Н. Опуб. 11.07.2011, Бюл. № 13. 2011 р.
 21. Бекичева Л.И., Бордовский Г.А., Каничев М.Р., Савинова Н.А., Степанов В.В. Влияние глубоких уровней прилипания на характеристики двухслойного электрофотографического носителя информации // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. – 1987. – Т.32, №2. – С. 123–128.
 22. Owen A.E. Electron transport in chalcogenide glasses // Energy transfer in glasses. – 1984. – P. 243–278.
 23. Власенко А.И., Власенко З.К., Любченко А.В. Спектральные характеристики фотопроводимости полупроводников с экспоненциальным краем фундаментального поглощения // ФТП. – 1999. – Т. 33, № 11. – С. 1295–1299.
 24. Bube R. H. Photoconductivity of solids. – Wiley, New York, 1960. – 461 p.
 25. Ryvkin S. M. Photoelectric Phenomena in Semiconductors. – Moscow, Fizmatgiz. – 1963. – 496 p.
 26. Mataré H. F., Cho K. S. Field dependence of photoresponse in germanium bicrystals // J. Appl. Phys. – 1965. – V. 36, № 11 – P. 3427–3431
 27. Schröter W., Kronewitz J., Gnauert U., Riedel F., and Seibt M. Bandlike and localized states at extended defects in silicon // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52, № 19. – P. 13726–13729
 28. Бордовский Г.А., Каничев М.Р., Любин В.М. Особенности процессов релаксации поверхностного потенциала и термостимулированных явлений в биполярных стеклообразных полупроводниках системы Ge–Pb–S // ФТП. – 1986. – Т.20, №9. – С. 1613–1616.
 29. Bletskan D.I., Kabatsiy V.N., Frolova V.V. Peculiarities of the absorption edge and photoconductivity spectra of (GeS₂)_x(Bi₂S₃)_{1-x} glasses // Chalcogenide Letters. – 2007. – V. 4, No. 10. – P. 119–126.
 30. Лашкарев В. Е., Любченко А.В., Шейнкман М. К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. – К.: Наукова думка, 1981. – 263 с.
 31. Garlick G.F.J., Gibson A.F. The electron trap mechanism of luminescence in sulfide and silicate phosphors // Proc. Phys. Soc. – 1948. – V. 60, – P. 574–590.
 32. Hoogenstraaten W. Electron traps in ZnS phosphorus // Phillips. Res. Rep. – 1958. – V. 13, – P. 515–693.

D.I. Bletskan¹, V.N. Kabatsii²

¹Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, Voloshyn Str. 54

²Mukachevo State University, 89600, Mukachevo, Uzhgorodska Str. 26

PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF CRYSTALLINE AND GLASSY PbGeS₃

The integrated investigations of the stationary characteristics of photoconductivity (the spectral distribution of photoconductivity (PC)), luminous-ampere characteristics (LAC), temperature dependences of dark photoconductivity) and the thermostimulated current (TSC) for crystalline and glassy lead thiogermanate (PbGeS₃) were performed. It was determined, as a function of crystals growing rate, there are one or two impurity maxima except for the native one in photoconductivity spectra. For the glassy lead thiogermanate in the range of wave lengths of 0,4-1,0 μm in PC spectra was revealed the hysteresis at the change of direction wave lengths sweep of incident light, conditioned by the phenomenon of induced impurity conductivity. The activation of PC, caused by thermal emptying of attachment levels, was observed on the temperature dependences of photoconductivity.

Key words: Lead thiogermanate; Photoconductivity; Crystal; Glass.

Д.І. Блецкан¹, В.М. Кабацій²

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

²Мукачівський державний університет, 89600, Мукачево, вул. Ужгородська, 26

ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОГО І СКЛОПОДІБНОГО PbGeS₃

Проведено комплексне дослідження стаціонарних характеристик фотопровідності (спектральний розподіл фотопровідності (ФП), люкс-амперні характеристики (ЛАХ), температурні залежності темної і фотопровідності) і термостимульованого струму (ТСТ) кристалічного й склоподібного PbGeS₃. Встановлено, що залежно від швидкості вирощування кристалів у спектрах ФП, крім власного максимуму спостерігається один або два домішкових. Для склоподібного тіогерманату свинцю в спектрах ФП в області довжин хвиль 0,4-1,0 мкм виявлений гістерезис при зміні напрямку розгортки довжин хвиль падаючого на зразок світла, обумовлений явищем індукованої домішкової провідності. На температурних залежностях фотопровідності спостерігається активація ФП, викликана термічним спустошенням рівнів прилипання.

Ключові слова: тіогерманат свинцю, фотопровідність, кристал, скло.