

ВПЛИВ МЕТОДУ ОДЕРЖАННЯ НА СПЕКТРИ ФОТОПРОВІДНОСТІ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ GeS

Д.І. Блецкан, Й.Й. Мадяр, С.В. Микуланинець, М.Ю. Січка

Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул. Волошина, 54

Досліджено вплив структурної досконалості шаруватих кристалів GeS на їх спектри фотопровідності (ФП). Показано, що в кристалах GeS, одержаних методом сублимації, з найбільш досконалою структурою, спектральний розподіл ФП визначається спектральним ходом коефіцієнта поглинання в області краю власного поглинання (де $\alpha d \ll 1$) і спектральною залежністю коефіцієнта відбивання R в області, де $\alpha d > 1$. Фоточутливість в області $h\nu < 1,7$ eV при низьких температурах пояснюється фотоактивним поглинанням на домішкових рівнях, створених ізоелектронними домішками Si і Sn. По спектрах ФП в поляризаціях $\vec{E} \parallel \vec{a}$ і $\vec{E} \parallel \vec{b}$ аналізується характер анізотропії фотоактивного поглинання GeS. Розщеплення довгохвильового краю у поляризованому світлі і тонка структура спектрів ФП засвідчує про відповідність структури GeS.

Вступ

Ромбічні кристали GeS належать до групи напівпровідникових сполук $A^{IV}B^{VI}$ з шаруватою структурою. Вирощування досконалих шаруватих кристалів типу $A^{IV}B^{VI}$ – одна з актуальних задач сучасного напівпровідникового матеріалознавства. В залежності від методу вирощування можна отримувати кристали різної структурної досконалості. Однією з найбільш чутливих характеристик до зміни дефектної структури GeS, викликаних варіацією умов і методу одержання самих кристалів, є спектральний розподіл фотопровідності (ФП). В літературі [1-4], головним чином, описані спектри ФП монокристалів GeS, одержаних із газової фази.

Дана робота присвячена вивченню впливу методу вирощування шаруватих кристалів GeS на їх спектральний розподіл фотопровідності.

Синтез речовини і вирощування кристалів

Синтез речовини GeS здійснювали методом прямого сплавлення елементарних компонентів (германію з питомим

опором 50 Ом-см і сірки чистоти ОСЧ В-5, додатково очищеної методом вакуумної пересублимації), у відкачаних до тиску 133 Па кварцових ампулах. Для вирощування монокристалів GeS використовували три методи: Бріджмена-Стокбаргера, статичної сублимації і Піццарелло [5]. Вирощування кристалів GeS із розплаву методом Бріджмена-Стокбаргера проводили у вертикальних ростових печах, які складаються з двох незалежних зон, що дозволяло змінювати поздовжній температурний градієнт у необхідних межах і проводити відпал в найбільш прийнятних умовах. Для переміщення фронту кристалізації використовували спеціальний піднімальний механізм, який дозволяв переміщати печі або ампулу з речовиною. В якості ростових контейнерів використовували кварцові ампули діаметром 20-22 мм з конічним дном або видовженням її у нижній частині у вигляді капіляра діаметром 2-3 мм і довжиною 10-15 мм. Оскільки рушійною силою процесу росту кристала цим методом є температурний градієнт на межі розділу фаз, то величина і форма цього градієнта визначає швидкість і положення фронту кристалізації. Для вирощування якісних об'ємних кристалів GeS найбільш оптимальни-

ми умовами є: швидкість переміщення фронту кристалізації $0,12 \div 0,18$ мм/год, градієнт температури у зоні кристалізації 3-5 К/мм.

До недоліків методу вирощування кристалів GeS із розплаву слід віднести: малу швидкість цього процесу, необхідність використання високих температур, які приводять до збільшення концентрації дефектів (вакансій і дислокацій) у кристалах, факт локалізації усіх неконтрольованих домішок, що містяться у вихідних речовинах.

Вирощування кристалів GeS із газової фази можна проводити при значно нижчих температурах. Це означає, що концентрацію вакансій і дислокацій у кристалах можна звести до мінімуму (концентрація вакансій залежить від температури експоненціально). Для вирощування кристалів GeS методом статичної сублімації запаюють ампулу з полікристалічною речовиною поміщали в горизонтальну двозонну трубчасту електропіч. Частина ампули з речовиною знаходилась при температурі ($T_{\text{вип}}$) на 30-40 К нижче температури плавлення речовини ($T_{\text{пл}} = 931$ К). Друга частина ампули (порожня) знаходилась при температурі ($T_{\text{конд}}$) на 80-100 К нижче $T_{\text{вип}}$. Внаслідок різниці тиску парів відбувається транспортування вихідної сировини із гарячої зони в холодну, де вона і конденсується у вигляді монокристалів. При цьому було встановлено, що при кристалізації, як фазовому перетворенні, нова фаза утворюється не зразу після досягнення термодинамічної рівноваги (насичення), а лише в системах з перенасиченням. У статичному методі одержання кристалів GeS шляхом сублімації пересичення створюється різницею температур (ΔT) між зонами випаровування і конденсації. Необхідно відмітити, що для горизонтально розташованої ампули забезпечити різку границю між зоною випаровування і конденсації практично дуже складно. Тому по мірі віддалення від зони випаровування ступінь пересичення пару неперервно зростає. Таким чином, в горизонтальній ампулі є окремі, просторово

розділені зони, в яких пересичення має різну величину. Утворення окремих зародків, або їх конгломерату, тому відбувалось в різних ділянках ампули. Різницею величини пересичення вздовж ампули пояснюється той факт, що в ній виростили одночасно кристали GeS різного габітуса (пластинчасті та стрічковидні).

Основний недолік вирощування шаруватих кристалів GeS методом статичної сублімації полягає в тому, що отримуються кристали порівняно невеликих розмірів. Проте, перевагою цього методу є: можливість проводити процес нижче температури плавлення (внаслідок високої пружності парів твердої фази), ефективна очистка в процесі перекристалізації, і, крім того, вдається отримати бездислокаційні кристали.

З метою одержання об'ємних кристалів GeS з газової фази використовували метод Піццарелло [5], який поєднує в собі методи сублімації та Бріджмена. Для цього ростову ампулу виготовляли у вигляді поєднання циліндра і конуса з кварцової трубки діаметром 20-25 мм і довжиною 120-150 мм. Конусна частина ампули (довжиною 15-30 мм) призначена для локалізації зародження і утворення по можливості єдиного великого монокристала в звужуючому конусі ампули. Для одержання кристалів GeS методом Піццарелло ампулу з речовиною поміщали у вертикальну двозонну трубчасту електропіч. Спочатку всю ампулу з речовиною розташовували у нижню "гарячу" зону, температура якої на 30-40 К нижче $T_{\text{пл}}$. Поступовим переміщенням печі відносно нерухомої ампули забезпечували повільне попадання конічної частини ампули в "холодну" зону, що приводило до конденсації у цій частині ампули речовини і росту одного монокристала. Найкращі результати при вирощуванні монокристалів цим методом одержані при швидкості переміщення фронту кристалізації 0,01 – 0,2 мм/год.

Спектральний розподіл фотопровідності

Спектральний розподіл ФП визначає

залежність фоточутливості напів-
провідника від енергії (довжини

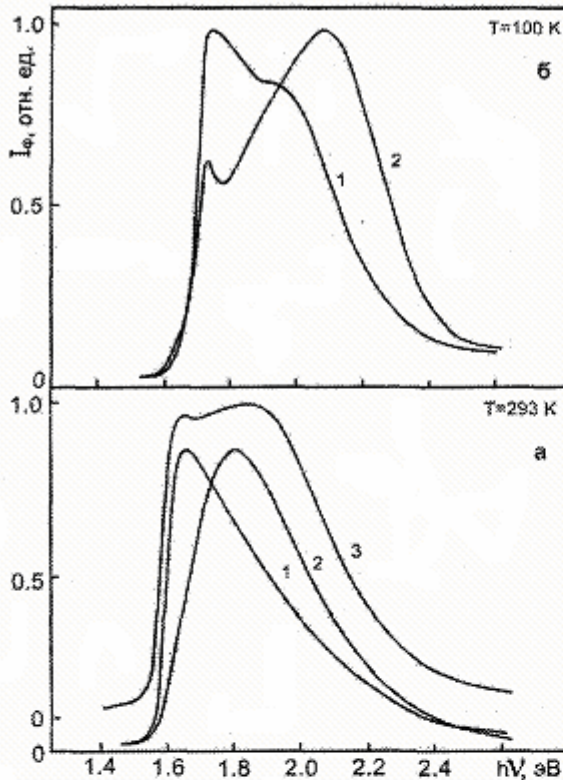


Рис. 1. Поляризовані спектри фотопровідності кристала GeS, одержаного методом Піццарелло, виміряні при $T = 293$ К (а) і 100 К (б).
1 - $\vec{E} \parallel \vec{a}$; 2 - $\vec{E} \parallel \vec{b}$;
3 - неполяризований.

хвилі) падаючого випромінювання і в більшості випадків відображає наявність двох фотоefektів: домішкового та власного.

Спектри ФП монокристалічних пластин GeS, орієнтованих у площині (001), виміряні при освітленні лінійно-поляризованим випромінюванням, приведені на рис.1-3. Запис спектрів ФП здійснювали в режимі постійного електричного поля і модуляції інтенсивності падаючого світла. При використуваній частоті модуляції 130 Гц тривалість світлового імпульсу була набагато більшою за час генерації і релаксації нерівноважних носіїв струму. Незалежно від способу одержання кристалів GeS при $T = 293$ К в області

краю власного поглинання в спектрах ФП спостерігаються два максимуми: один –

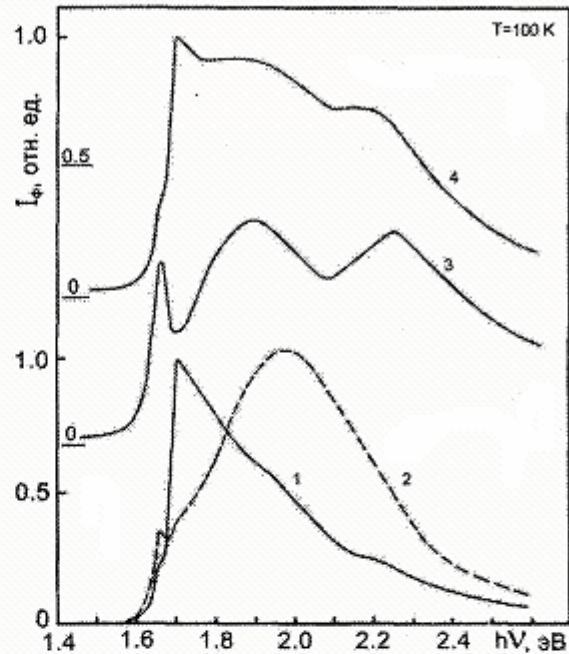


Рис. 2. Поляризовані спектри ФП кристала GeS, одержаного методом сублімації, виміряні при $T = 100$ К.

1 - $\vec{E} \parallel \vec{a}$; 2 - $\vec{E} \parallel \vec{b}$; 3 - $(\vec{E} \wedge \vec{a}) = 45^\circ$;
4 - неполяризований.

$h\nu_{\max 1} = 1,65$ eV проявляється в поляризації $\vec{E} \parallel \vec{a}$ і другий – $h\nu_{\max 2} = 1,78$ eV в поляризації $\vec{E} \parallel \vec{b}$ (рис.1,а). Таким чином, для шаруватих кристалів GeS у площині сколу положення максимумів у спектрах ФП сильно залежить від взаємної орієнтації електричного вектора світлової хвилі і кристалографічних осей кристала. Довгохвильове крило сигналу фотопровідності $\sigma_f(\lambda)$ в основному формується ходом коефіцієнта поглинання і для поляризації $\vec{E} \parallel \vec{a}$ при $h\nu < 1,6$ eV спостерігається експоненціальне зростання фотовідгуку з крутизною $15-25$ eV⁻¹, характерне для прямих оптичних переходів [6]. Ідентифікація спостережуваних максимумів в спектрах ФП в області краю власного поглинання

проведена нами на основі розрахунків зонної структури GeS, а також правил відбору для дипольних оптичних переходів. Моноссульфід германію є прямозонним напівпровідником [7] і має сильно анізотропний край власного поглинання [6]. Мінімальна пряма щільність в GeS відповідає переходу $\Lambda_1^v \rightarrow \Lambda_1^c$ згідно позначень [7], або $V_1^v \rightarrow V_1^c$ у відповідності до позначень [8]. З врахуванням даних про структуру енергетичних зон моноссульфіда германію можемо зробити наступні висновки:

а) яскраво виражений максимум 1,65 eV в спектрах ФП шаруватих кристалів GeS є власним і зумовлений прямими переходами між паралельними ділянками зон $\Lambda_1^v \rightarrow \Lambda_1^c$, дозволеними в поляризації $\vec{E} \parallel \vec{a}$;

б) максимум 1,73 eV зумовлений непрямими зона-зонними переходами з потолка валентної зони на дно зони провідності (переходи між станами $\Delta_2^v \rightarrow \Delta_2^c$, дозволеними в поляризації $\vec{E} \parallel \vec{b}$).

З пониженням температури зразка обидва власних максимуми в спектрах ФП зміщуються у короткохвильову область з швидкістю $dE/dT = 3,5 \cdot 10^{-4}$ eV/K.

Короткохвильове спадання в спектрах фотопровідності виникає із-за скінченної величини швидкості поверхневої рекомбінації, яка залежить від стану поверхні. Дійсно, в спектрах ФП зразків, сколотих з об'ємних "буль", спостерігається помітне спадання фоточутливості і зменшення τ в області сильного поглинання, які зумовлені наявністю поверхневих центрів рекомбінації, роль яких відіграють обірвані зв'язки, що утворюються при руйнуванні шарових пакетів внаслідок сколювання кристалу. На участь у процесі рекомбінації поверхневих станів, які утворюють додатковий по відношенню до об'єму каналу рекомбінації, вказують також дані по специфічній температурній залежності часу життя τ (T) при поверхневому збудженні таких кристалів – його

активації із зростанням температури. У нелегованих кристалів GeS, одержаних методом статичної сублимації, природні поверхні (001) атомногладкі і в таких кристалах спостерігається значна фоточутливість в області сильного поглинання ($h\nu > E_g$), а характерний час τ не залежить від енергії кванта світла у цій області. Не спостерігається також помітної зміни τ при переході від товстих до тонких зразків при збудженні випромінюванням імпульсного лазера. Особливості, що спостерігаються у спектрах ФП шаруватих кристалів GeS, одержаних методом су-блімації, вказують на відсутність або малу концентрацію поверхневих рекомбінацій-них центрів даного типу кристалів. Про високу якість і оптичну однорідність таких кристалів засвідчують і зафіксовані раніше [3] інтерференційні осциляції в спектрах фотопровідності і пропускання. При низьких температурах ($T = 100$ K) в короткохвильовій області спектру ФП (тобто там, де $\alpha > 10^5$ см⁻¹) кристалів GeS, одержаних сублимацією, чітко проявляється сильно поляризована смуга з $h\nu_{\max} = 2,25$ (рис.2). У цій області спектру фотопровідність визначається спектральним ходом відбивання R_λ . Для того самого зразка там, де на кривій $R_\lambda = f(\lambda)$ спостерігається максимум, у спектрі ФП повинен спостерігатися мінімум. При співставленні поляризованих спектрів ФП і спектрів відбивання, приведених в роботах [9,10] бачимо, що спад фотопровідності у високоенергетичній області спектру зумовлений зростанням R, а мінімум на кривій $I_\phi = f(\lambda)$ (рис.2, крива 3) добре корелює з максимумом $h\nu_{\max} = 2,05$ eV в спектрах відбивання. Таким чином, в шаруватих кристалах GeS з природними атомногладкими поверхнями у відсутності поверхневої рекомбінації спектральний розподіл фотопровідності задається спектральним ходом коефіцієнта поглинання в області краю власного поглинання (де $\alpha \cdot d \ll 1$) і спектральною залежністю коефіцієнта відбивання R_λ в області, де $\alpha \cdot d > 1$. Відмітимо, що ця високо-

енергетична особливість у спектрах фотопровідності шаруватих кристалів GeS, одержаних методом Бріджмена і Піццарелло не проявляється (див. рис.1 і рис.3). Причиною цього є стан поверхні

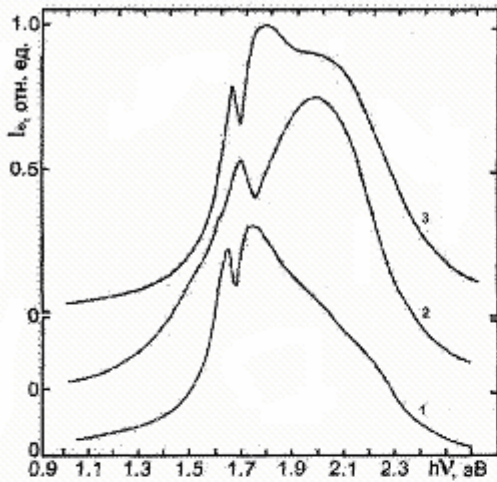


Рис. 3. Поляризовані спектри ФП кристала GeS, одержаного методом Бріджмена-Стокбаргера, виміряні при $T=100$ К. 1 - $\vec{E} \parallel \vec{a}$; 2 - $\vec{E} \parallel \vec{b}$; 3 - неполяризований.

досліджуваних зразків. У зразках, одержаних сколюванням об'ємних кристалів, якими б досконалішими останні не були, завжди на поверхні містяться дефекти сколу, які створюють поверхневі стани, що і приводить до спадання фотостуму в короткохвильовій області спектру. Для більшості досліджуваних кристалів GeS, незалежно від методу одержання, при низьких температурах в спектрах ФП на довгохвильовому спаді власної смуги спостерігається сильно поляризована вузька смуга $h\nu_{\max} = 1,66$ eV (рис.2. криві 2,3), інтенсивність якої залежить від методу одержання самих кристалів.

Наявність достатньо вузької селективної смуги домішкового фотоэффекту в спектрах ФП ми зв'язуємо з ізоелектронною домішкою кремнію, який потрапляє в кристал з кварцової ампули в процесі його росту. Підставою для такого припущення служать результати спеціального вивчення хімічної взаємодії кварцового скла з розплавом германію

[11], де було показано, що відновлення кварцового скла може бути причиною його забрудненої дії при контакті з розплавом Ge. Дійсно, у випадку навмисного легування кристалів GeS кремнієм виявилось, що ця домішкова смуга завжди присутня в спектрах ФП. Так як при вирощуванні кристалів GeS із розплаву температура кварцової ампули з речовиною завжди вища, ніж при вирощуванні із газової фази, то й кількість домішкових атомів Si, які потрапляють із ростової ампули в кристал, завжди більша при вирощуванні методом Бріджмена, що й підтверджується більш інтенсивною домішковою смугою у цьому випадку (рис.3).

Можливі два механізми появи досить вузької селективної смуги домішкового фотоэффекту в кристалах GeS: а) поглинання в донорно-акцепторних парах, одна з компонент яких зв'язана з легуючою домішкою, і послідовний термічний закид збудженого у парі носія у v -зону; б) фотоактивація з подальшим термічним розпадом екситонів, зв'язаних на мілких ізоелектронних ловушках.

З урахуванням результатів по екситонній фотолюмінесценції [12], другий механізм виглядає вірогіднішим.

Легування кристалів GeS у процесі їх вирощування з газової фази іншою ізоелектронною домішкою – оловом (Sn), також приводить до появи вузької інтенсивної домішкової смуги на довгохвильовому спаді власної смуги. На рис.4. приведені спектри ФП того самого кристалу GeS<Sn>, виміряні при $T = 293$ и 100 К для двох різних конфігурацій контактів, розташування яких указане на відповідних частинах рисунка. При кімнатній температурі, як при освітленні зразка зі сторони контактів (рис.4,а), так і при освітленні зразка через товщу (рис.4,в) в спектрах ФП спостерігаються власні максимуми, дозволені в поляризації $\vec{E} \parallel \vec{a}$ або $\vec{E} \parallel \vec{b}$, а також особливість у вигляді плеча поблизу $h\nu_{\max} = 1.56$ eV на довгохвильовому спаданні основного максимуму. З пониженням температури

зразка до 100 К плече зміщується у короткохвильову область спектра і переростає в домінуючу смугу з $h\nu_{\max} = 1.67$ eV (в

GeS, одержаних методом Бріджмена, край власного поглинання і фотоэффекту спотворює так зване гаусове розмиття

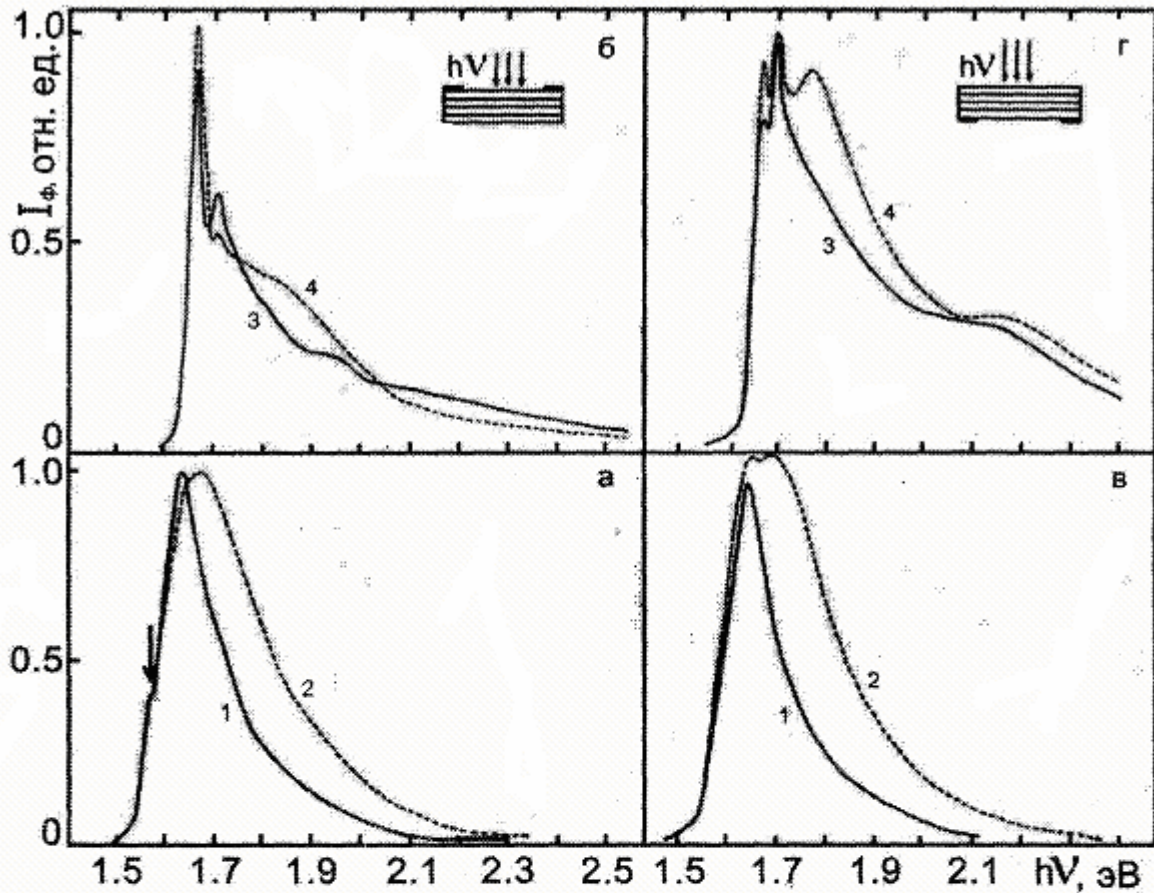


Рис. 4. Поляризовані спектри ФП кристала GeS<Sn>, одержаного методом сублімації, виміряні при двох різних конфігураціях контактів (б, г) і температурах $T = 293$ (а, в) і 100 К (б, г); 1, 3 – $\vec{E} \parallel \vec{a}$; 2, 4 – $\vec{E} \parallel \vec{b}$.

конфігурації б, рис.4). Енергетичне положення цього максимуму не залежить від поляризації, зменшується тільки його інтенсивність в поляризації $\vec{E} \parallel \vec{a}$ у порівнянні з $\vec{E} \parallel \vec{b}$. У конфігурації г максимум з енергією $h\nu_{\max} = 1.67$ eV за інтенсивністю приблизно такий самий, як і зона-зонні. Варто також відмітити, що інтенсивність смуги $h\nu_{\max} = 1.67$ eV сильно залежить від концентрації домішки Sn, яку вводили в кристали GeS. Таким чином, як і для більшості елементарних та бінарних напівпровідників, введення ізоелектронних домішок в шаруваті кристали GeS приводить до появи тонкої структури в спектрах ФП. В кристалах

внаслідок хаотичного розподілу електрично активних (заряджених) дефектів і неконтрольованих домішок, які попадають в кристал у процесі росту із розплаву, що проявляється у розмитті довгохвильового спаду власної смуги фотопровідності (рис.3). Другою можливою причиною розмиття краю поглинання є дефекти упаковки шарів.

Відомо [13], що гауссовий континуум станів поблизу країв зон дозволених енергій, а також гауссові смуги домішкових рівнів виникають внаслідок хаотичного розподілу заряджених центрів у кристалах. Можна запропонувати такий механізм ФП

досліджуваних кристалів. При енергії фотонів меншій за E_g відбуваються переходи з рівнів, що утворюють хвіст станів в околі потолка валентної зони на рівні хвоста зони провідності. Зв'язані дірка і електрон, що утворюються при цьому, термічно збуджуються в зоні дозволених енергій і приймають участь у процесах переносу зарядів. При цьому слід урахувати, що дисперсія відповідної гауссової смуги у спектрі оптичного поглинання або в спектрі ФП в $\sqrt{2}$ раз більше дисперсій хвостів зон. Рівні поблизу дна зони провідності в матеріалах

p-типу і стани акцепторного типу в матеріалах з електронною провідністю відіграють роль ловушок, так що, не дивлячись на велику концентрацію центрів (10^{19} см^{-3}), час життя носіїв досить великий.

Посереднім підтвердженням гіпотези про наявність хвостів густини станів у зоні заборонених енергій може служити той факт, що рухливість носіїв в кристалах GeS, одержаних із розплаву, на порядок нижча, ніж у кристалах одержаних сублімацією.

1. *Блецкан Д.И.* Спектры фотопроводимости монокристаллов GeS. // ФТП. 1980. Т. 14. № 6. С. 1222-1224.
2. *Блецкан Д.И.* Фотоэлектрические свойства кристаллического и аморфного GeS // Укр. физ. журнал. 1984. Т. 29. № 3. С. 564-567.
3. *Блецкан Д.И., Полажинец Н.В.* Интерференционные осцилляции фототока в слоистых кристаллах GeS // Укр. физ. журнал. 1983. Т. 28. № 8. с. 1233-1235.
4. *Wiley J.D., Pennington S., Schönherr E.* Anisotropy of the intrinsic photoconductivity of GeS // Phys. Stat. Sol.(b). 1979. V. 96. № 1. P. K43-K46.
5. *Schönherr E.* The growth of large crystals from the vapor phase // Growth and Properties. Berlin. 1980. P.51-118.
6. *Wiley J.D., Thomas D., Schönherr E., Breitschwerdt A.* The absorption edges of GeS and Urbach's rule // J. Phys. Chem. Solids. 1980. V. 41. № 7. P.801-808.
7. *Grandke T., Ley L.* Angular - resolved UV photoemission and the band structure of GeS // Phys. Rev. B. 1977. V.16. №2. P.832-842.
8. *Valiukonis G., Gashimzade F.M., Guseinova D.A., Krivaite G., Kulibekov A.M., Orudzhev G.S., Sileika A.* Reflectance and thermoreflectance spectra and energy band structure of GeSe crystals // Phys. Stat. Solidi (b). 1983. V. 117. № 1. P. 81-92.
9. *Wiley J.D., Buckel W.J., Braun W., Fehrenbach G.W., Himpfel F.J., Koch E.E.* Reflectivity of single - crystal GeS from 0,1 to 30 eV // Phys. Rev. B. 1976. V.14. № 2. P.691-701.
10. *Lukeš F., Schmidt E., Humlíček J., Dub P.* Optical properties of GeS // Phys. Stat. Solidi (b). 1984. V. 122. № 2. P. 675-686.
11. *Девятых Г.Г., Краснова С.Г., Прончатов А.Н.* Термодинамика взаимодействия расплава германия с кварцевым стеклом // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1987. Т. 23. № 6. С. 1027-1030.
12. *Senske W., Street R.A., Nowitzki A., Wiesner P.J.* Luminescence of excitons in GeS // J. Luminiscence. 1978. V. 16. № 3. P. 343-352.
13. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Межзонное поглощение света в сильно легированных полупроводниках. // ЖЭТФ. 1970. Т. 59. № 10. С. 1343-1352.

THE INFLUENCE OF THE PRODUCTION METHOD ON THE PHOTOCONDUCTIVITY SPECTRA OF GeS LAYERED CRYSTALS

D.I. Bletskan, J.J. Madyar, S.V. Mykulanyets, M.Yu. Sichka

Uzhgorod State University, 294000, Uzhgorod, Voloshin st., 54

The effect of the structural perfection of GeS layered crystals on their photoconductivity (PC) spectra has been studied. It is shown that in GeS crystals obtained by the sublimation method with the most perfect structure the spectral distribution of PC is determined by the spectral course of the absorption coefficient in the fundamental absorption edge (where $\alpha d \ll 1$) and the spectral dependence of the reflection coefficient R in the region, where $\alpha d > 1$. The photosensitivity in the range of $h\nu < 1,7$ eV at low temperatures is explained by the photoactive absorption on the impurity levels formed by isoelectronic impurities Si and Sn. According to the PC spectra in $\vec{E} \parallel \vec{a}$ and $\vec{E} \parallel \vec{b}$ polarization the character of anisotropy of photoactive absorption of GeS is analyzed. The split of the long-wave end in a polarized light and the thin structure of PC spectra to the correspondence of the structure to GeS.

The effect of the state of the surface caused by the cleavage of the bulk crystal and the presence of a one-dimensional disordering due to the package defects on the PC spectra in the depth of the fundamental absorption are discussed.