

# ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ І ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНА ПРОВІДНІСТЬ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ GeS, ОДЕРЖАНИХ РІЗНИМИ МЕТОДАМИ

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

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

Досліджено анізотропію електропровідності і термостимульовану провідність шаруватих кристалів GeS, одержаних різними методами. Всі кристали були р-типу провідності, незалежно від методу їх одержання, що зв'язано з утворенням власних дефектів – вакансій в германійовій підрешітці, зумовлених відхиленням від стехіометрії. Встановлена сильна анізотропія електропровідності кристалів GeS, підсилена в кристалах, одержаних із розплаву. Параметр анізотропії електропровідності температурно активується. Із аналізу кривих термостимульованої провідності визначено концентрації і глибини залягання центрів прилипання в монокристалах GeS.

Вивчено вплив домішок Bi і Sb на електропровідність і термостимульовану провідність кристалів GeS. Введення Bi і Sb аж до концентрацій 1 ат.% не проводить до інверсії типу провідності кристалів GeS, хоча електричні властивості при цьому істотно змінюються.

## Вступ

Моносольфід германію (GeS) відноситься до шаруватих сполук типу  $A^{IV}B^{VI}$ , які кристалізуються в ромбічній решітці, симетрія якої описується просторовою групою  $D_{2h}^{16}$ . Вирощування досконалих шаруватих кристалів типу  $A^{IV}B^{VI}$  – одна з актуальних задач сучасного напівпровідникового матеріалознавства. В залежності від методу вирощування, способу легування та умов росту можна одержати кристали різної структурної досконалості. Шаруваті сполуки типу  $A^{IV}B^{VI}$  дефектні навіть при ретельному дотриманні оптимальних умов синтезу і вирощування кристалів. Тому власні дефекти решітки в напівпровідниках типу GeS відіграють велику, а в багатьох випадках домінуючу роль, у визначенні електронних властивостей одержуваних кристалів.

В даній роботі приведені результати вивчення анізотропії електропровідності і термостимульованого струму (ТСС) монокристалів GeS, одержаних різними методами: Бріджмена-Стокбаргера, Піцца-релло і статичної сублимації. Умови синтезу

речовини і вирощування кристалів описано в роботах [1-3].

## Електропровідність на постійному струмі

Електричні властивості спеціально не легованих кристалів GeS визначаються концентрацією електрично активних власних дефектів, яка слабо залежить від умов вирощування або термічної обробки кристалів. За знаком термо-ЕРС і даними ефекту Холла встановлено, що незалежно від методу вирощування, спеціально не леговані кристали GeS мають р-тип провідності і високу концентрацію носіїв заряду. Відзначимо, що на відміну від класичних напівпровідників, знак провідності в шаруватих кристалах залежить не від того, яка домішка введена в ґратку, а від самої ґратки. Так, монохалькогеніди германію і олова (GeS, GeSe, SnS, SnSe) завжди мають р-тип провідності, тоді як дихалькогеніди олова ( $SnS_2$ ,  $SnSe_2$ ) – n-типу провідності, незалежно від того, якими методами вони одержані і яких, і скільки введено домішок в матрицю ґратки. Аналогічно для інших шаруватих

кристалів, наприклад, GaS і GaSe завжди мають р-тип провідності [4].

Яка причина цього явища? В шаруватих кристалах неможлива реалізація абсолютно стехіометричного складу, що приводить до дефектності структури по катіонній або аніонній підґратці, яка обумовлює високу концентрацію або дірок, або електронів. Як відзначають автори [5] і для інших напівпровідникових сполук типу  $A^{IV}B^{VI}$  переважним типом точкових дефектів, які реалізують відхилення від стехіометрії, є вакансії одного з компонентів, які є двічі іонізованими донорами ( $V_D$ ) або акцепторами ( $V_A$ ):

$$V_D^0 \rightarrow V_D^{2-} + 2p;$$

$$V_A^0 \rightarrow V_A^{2+} + 2e.$$

Характерною особливістю GeS є анізотропія електронних властивостей, в тому числі і електропровідності, обумовлена шаруватістю структури і анізотропією хімічного зв'язку.

Враховуючи той факт, що в шаруватих кристалах GeS має місце ефект перемикування [6], дуже важливим є правильний вибір значень напруги, прикладеної до зразка, особливо при вимірюванні електропровідності перпендикулярно до шарів. Для кристалів, вирощених методом статичної сублімації, питома темнова електропровідність, виміряна при  $T=293K$  в напрямі, паралельно шаром ( $\sigma_{\parallel}$ ), складає  $10^{-5} - 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , тоді як перпендикулярно до шарів вона значно нижча  $\sigma_{\perp} = 10^{-7} - 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Анізотропія електропровідності в шаруватих кристалах визначається параметром  $\Lambda = \sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp}$ . Параметр анізотропії  $\Lambda$  температурно активується:

$$\Lambda = A \cdot e^{\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (1)$$

де  $A$  – константа, що дорівнює відношенню ефективних мас носіїв електричного заряду,  $\Delta E$  – енергія активації переносу поперек шарів, яка сильно залежить від методу одержання кристалів – від 30-40 меВ для кристалів, одержаних методом сублімації, до 100-200 меВ для кристалів, одержаних з розплаву. Відмінність в значенні  $\Delta E$  необхідно насамперед зв'язувати з якістю одержаних кристалів і наяв-

ністю дефектів упаковки та інших типів дефектів в реальних кристалах.

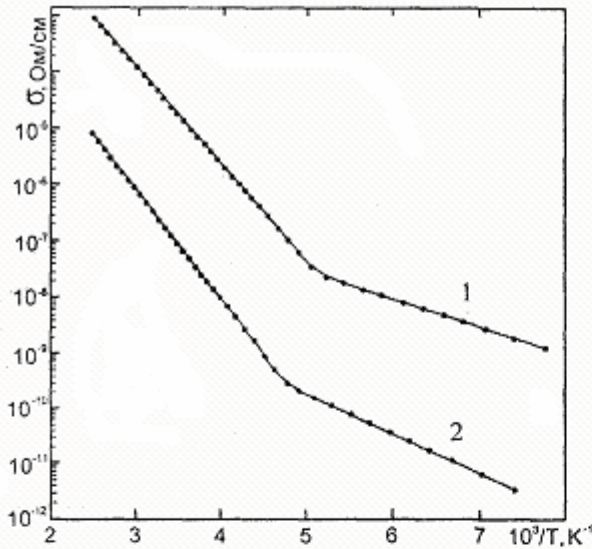
Анізотропію провідності, яка спостерігається в шаруватих кристалах GeS, можна пояснити анізотропією рухливості носіїв струму та ефективної маси. Згідно з розрахунками зонної структури GeS [7], валентна зона вздовж лінії симетрії  $OK_x$  зони Бриллюена більш плоска, ніж вздовж лінії симетрії  $OK_x$  та  $OK_y$ . Таким чином, ефективна маса дірки (основні носії заряду в GeS) вздовж осі  $x$  перевищує ефективну масу дірки вздовж шарів і є одним із основних факторів, які приводять до анізотропії рухливості і електропровідності. При цьому переміщення носіїв заряду здійснюється звичайною зонною провідністю вздовж шарів і стрибковим механізмом поперек шарів.

Дослідження електропровідності вздовж і поперек шарів монокристалів GeS, одержаних різними методами, в широкому температурному інтервалі (100-500 K), вказує на її домішковий характер (рис. 1а, б). Значення енергій активації, визначені із цих залежностей, приведені в таблиці. Як за зовнішнім виглядом кривих, так і за величиною енергії активації, одержані нами результати для кристалів GeS, вирощених методом Піццарелло, знаходяться в добрій відповідності з даними [8].

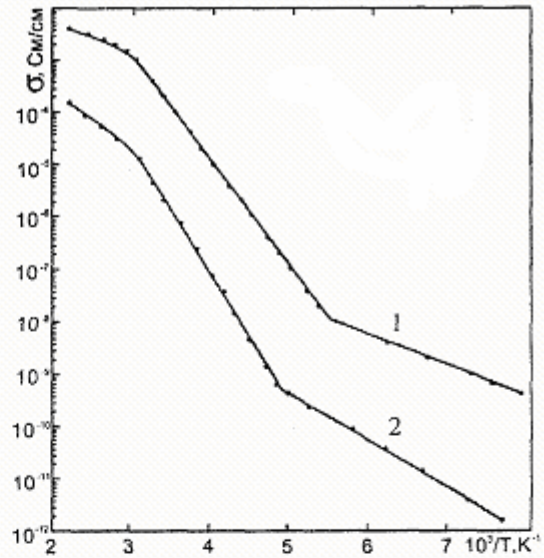
Разом з тим слід підкреслити, що легування шаруватих кристалів в процесі вирощування як з розплаву, так і з газової фази, все ж таки приводить до значних змін їх електронних властивостей. Більше того, в єдиній роботі [9] показано, що при легуванні сурмою кристалів SnSe, ізоструктурних GeS, вдалося одержати кристали n-типу. Ця обставина і спонукала нас вивчити вплив домішок Sb і Bi на електронні властивості шаруватих кристалів GeS.

В результаті проведених нами досліджень встановлено, що введення Sb і Bi аж до концентрацій 1 ат. % не приводить до інверсії типу провідності кристалів GeS, вони залишаються р-типу провідності. При концентраціях 1 ат. % Sb(Bi) забезпечується максимальна електрична активність атомів сурми





а



б

Рис.1. Температурні залежності електропровідності кристалів GeS, одержаних методами Піццарелло (а) і Бріджмена-Стокбаргера (б). Криві 1 відносяться до вимірювань вздовж шарів, криві 2 – поперек шарів.

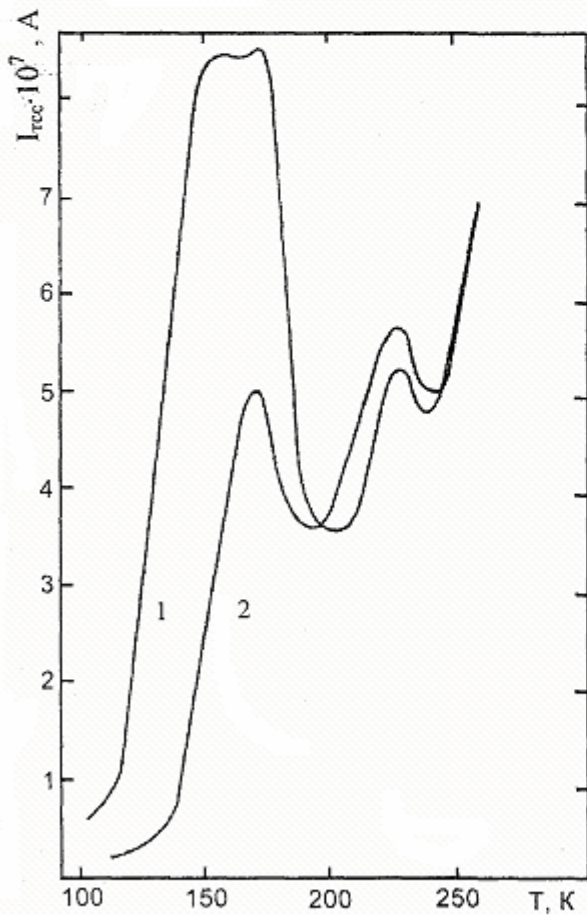


Рис.2. Криві ТСС кристала GeS, одержаного методом сублімації, виміряні до термообробки (1) та після термообробки (2) зразка при  $T = 500 \text{ K}$  на протязі  $t = 10 \text{ хв}$ .

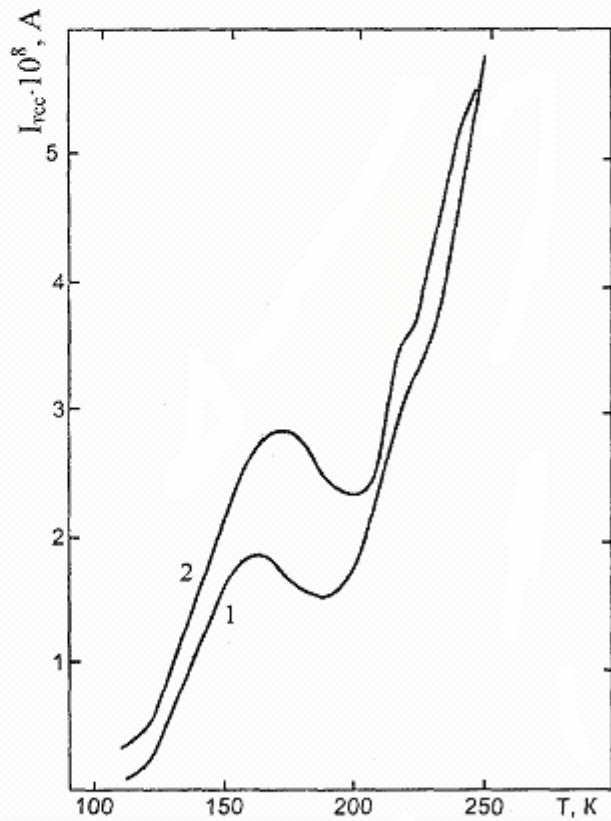


Рис.3. Криві ТСС кристала GeS, одержаного методом Піццарелло, виміряні при різних швидкостях нагрівання:  $\beta_1 = 0,45 \text{ K/c}$  (1) і  $\beta_2 = 0,55 \text{ K/c}$  (2).

як донорних компенсуючих домішок в GeS, що призводить до зростання в середньому на 6-7 порядків питомого темного опору в порівнянні з спеціально не легованими кристалами. Однією з найбільш імовірних причин зниження електропровідності в кристалах GeS при введенні Sb(Bi) є компенсація в умовах сильного легування донорними домішками власних дефектів (вакансій германію  $V_{Ge}^{2+}$ ), що створюють акцепторні рівні.

Той факт, що при введеннях концентрацій сурми не досягнуто інверсії типу провідності, показує, що концентрація глибоких донорів ( $N_D$ ), зв'язаних з домішками Sb(Bi), все ще менша ніж концентрація акцепторів ( $N_A$ ), зв'язаних з власними дефектами.

Відомо, що у випадку компенсованих напівпровідників температурна залежність темної електропровідності описується виразом:

$$\sigma = \sigma_0 e^{E_{акT}} \quad (2)$$

Енергія активації  $E_a$  темної провідності, визначена із залежності  $\sigma = f(T)$  для різних зразків GeS<Sb>, знаходиться в межах  $0,56 \div 0,59$  eВ.

### Термостимульовані струми

Для виявлення центрів прилипання і визначення їх основних феноменологічних параметрів (глибини залягання  $E_t$ , перерізу захоплення  $S_t$  і концентрації  $N_t$ ) проведено дослідження термостимульованого струму (ТСС) в кристалах GeS, одержаних різними методами, а також легованих Sb.

Найбільш зручним, при дослідженні центрів прилипання в монокристалах GeS, виявився так званий класичний метод ТСС. Методика одержання кривих ТСС полягала в наступному: до мідного холодопроводу криостата закріплювали зразок, ізолюючи його електрично від холодопроводу тонкою пластиною слюди. Після закріплення зразка і приєднання до нього контактів, криостат, відкачаний до тиску  $10^{-4}$  мм.рт.ст., заливали рідким азотом. Заповнення центрів прилипання проводили засвічуванням від лампи розжарювання потужністю 400 Вт. Наявність омичних контактів

(аквадагові або індієві), рівномірна освітленість поверхні зразка білим світлом, а також застосування невеликих напруг (до 50 В) виключали виникнення поляризаційних ефектів, здатних спотворити вклад від чистого ТСС. Для того, щоб все ж таки зняти, якого-небудь виду, залишкову поляризацію, електроди перед кожним вимірюванням закорочували між собою. Тягуче електричне поле прикладали вздовж шарів. В якості вимірювальних приладів використовували вольтметр-електрометр В7-30 і електрометричний підсилювач У5-9. Криві ТСС реєстрували двокоординатним самопишучим приладом ПДС-02. Лінійність нагрівання контролювали за допомогою потенціометра КСП-4. Верхня межа швидкості нагрівання не перевищувала 2 К/с. В ході експерименту застосовували різні варіації експериментальних процедур (часу засвічування, інтенсивності світла, температури, витримки в темноті). Для розділення складних кривих на окремі піки застосовували метод "термоочищення". Електрична однорідність досліджуваних зразків, необхідна для вимірювання ТСС, підтверджувалась відсутністю інверсії знака термостимульованої провідності.

Типові криві ТСС для кристалів GeS, одержаних різними методами, зображено на рис. 2 - 4. На кривих ТСС усіх зразків спостерігається пік при температурі 160-180 К. Більш високотемпературний пік в області температур 220-240 К чітко проявляється тільки у кристалів, одержаних методом сублімації (рис.2), а для кристалів, одержаних іншими методами, він проявляється у вигляді плеча на фоні загального зростання темного струму. Із збільшенням швидкості нагрівання максимуми на кривих ТСС зміщуються в сторону більш високих температур з одночасним зростанням висоти піків. Відзначимо, що для більш високоомних fotocутливих кристалів характерно значне (не менше двох порядків) перевищування струму ТСС над темним струмом, а в низькоомних з меншою fotocутливістю тільки в 2-5 разів. Кристали різних габітусів, одержані



методом статичної сублимації, мали однукову форму кривої ТСС.

Існує багато методів аналізу кривих ТСС, аналітичний огляд яких міститься в [10]. Для визначення глибини залягання рівнів прилипання по кривим ТСС найбільш простим і надійним є метод аналізу, не залежний від типу рекомбінації (мономолекулярна або бімолекулярна) і носіїв заряду в кристалах – метод початкового підйому [11]. Із нахилу залежностей  $I_{TCC} = \text{const} \cdot \exp(-E_i/(kT))$

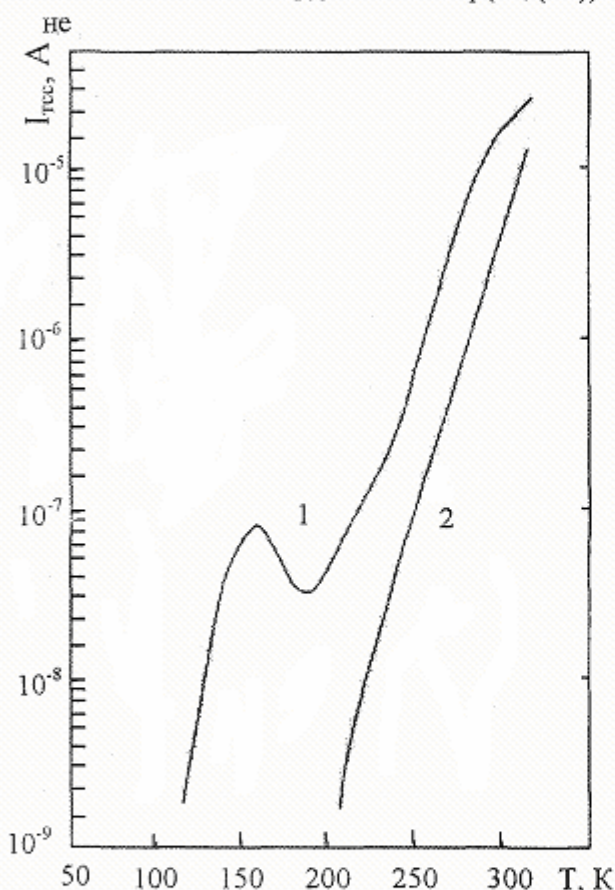


Рис.4. Криві ТСС (1) і темної провідності (2) кристала GeS, одержаного методом Бріджмена.

зв'язаних зі швидкістю нагрівання  $\beta$  і частотним фактором  $\nu$ , визначені глибини залягання рівнів прилипання (див. табл.). Для найбільш м'якого рівня прилипання глибина залягання слабо залежить від методу одержання кристалів. Встановлено, що термообробка невідпалених кристалів GeS, одержаних методом

сублимації, при температурі 500 К на протязі 10 хв, помітно трансформує початковий спектр ТСС (рис.2 крива 2), а двогодинний термовідпал при цій температурі приводить до зменшення концентрації найбільш м'яких центрів прилипання, і весь спектр дещо зсувається у високотемпературну область. Якщо врахувати, що термообробка кристалів типу  $A^{IV}B^{VI}$  приводить до впорядкування катіонної підрешітки, а також змінює об'ємну густину дефектів [4], то стає зрозумілою трансформація спектрів ТСС після термообробки кристалів.

Для правильного визначення основних феноменологічних параметрів центрів прилипання із кривих ТСС важливе значення має знання типу рівня прилипання [10]. Порядок кінетики процесу рекомбінації (мономолекулярна – I порядку або бімолекулярна – II порядку) може бути оцінений шляхом порівняння коефіцієнта симетрії піка ТСС:

$$\delta = \frac{T_2 - T_m}{T_2 - T_1} \quad (3)$$

з величиною

$$e^{-1} \left( 1 + \frac{2kT_m}{E_i} \right), \quad (4)$$

де  $T_1$  – температура, при якій струм досягає половини значення її в максимумі ТСС,  $T_2$  – температура, при якій струм зменшується у два рази у порівнянні з максимальним,  $T_m$  – температура в максимумі ТСС,  $E_i$  – глибина залягання рівня прилипання. Для досліджених кристалів GeS  $\delta = 0,40 < e^{-1} (1 + 2kT_m/E_i)$ , тобто реалізується випадок мономолекулярного механізму рекомбінації (повільні рівні прилипання). Цьому висновку відповідає незалежність положення максимумів ТСС від експозиції попередньої засвітки, яка спостерігалась нами експериментально, а інтенсивність піків ТСС збільшувалась із зростанням швидкості нагрівання і зменшенням глибини залягання (рис.3). Для такого типу рівнів імовірність повторного захоплення набагато менша імовірності рекомбінації. Критерій, що підтверджує мономолекулярність кінетич-

них процесів, показує, що величина  $X$ , рівна  $E_m / kT_m$ , повинна бути меншою 20 [10]. Значення  $X$  для кристалів GeS знаходиться в інтервалі 13-15, що і підтверджує мономолекулярний механізм рекомбінації. У випадку бімолекулярного механізму рекомбінації слід прийняти значення  $X$ , що перевищує 30, а це протирічить експериментові.

Згідно [10], у випадку мономолекулярного механізму рекомбінації можна оцінити частотний фактор  $\nu_i$ , а при відомому типі носіїв (дірки) – переріз захоплення носіїв рівнями за формулами:

$$\nu_i = \beta X e^{X/T_m} \text{ та } S_i = \nu_i / (\nu \cdot N_V), \quad (5)$$

де  $\beta$  - швидкість нагрівання зразка,  $\nu$  - теплова швидкість носія,  $N_V$  - ефективна густина станів атомів у валентній зоні або зоні провідності.

Треба мати на увазі, що значення частотного фактора може змінюватись в широких межах від зразка до зразка, в залежності від умов попереднього збудження і режиму нагрівання. Значення  $\nu_i$  і  $S_i$ , визначені за формулою (5), приведено в таблиці.

На кривих ТСС кристалів GeS, легованих Sb, спостерігається тільки один максимум. У цьому випадку глибину залягання рівнів прилипання  $E_i$  визначали також по характерних точках піку ТСС (температура максимуму  $T_m$  і значення температури  $T_1$ , яка відповідає половині інтенсивності піка з низькотемпературної його сторони) за формулою:

$$E_i = 1,51 kT_1 T_m (T_m - T_1)^{-1}. \quad (6)$$

Одержане значення  $E_i = 0,21$  eV співпадає з тим, що одержано методом початкового нахилу.

Таблиця. Феноменологічні параметри центрів прилипання в монокристалах GeS, одержаних різними методами

Метод одержання кристалів	$E_i$ , eV	$\nu_i$ , c <sup>-1</sup>	$N_i$ , см <sup>3</sup>	$S_i$ , см <sup>2</sup>	$\Lambda_{293}$	$E_{a1} \parallel$ , eV	$E_{a2} \parallel$ , eV	$E_{a1} \perp$ , eV	$E_{a2} \perp$ , eV
Статичної сублімації	0.11±0.02 0.21±0.03	85 4.4·10 <sup>4</sup>	1.2·10 <sup>9</sup>	2.7·10 <sup>-24</sup> 6.8·10 <sup>-22</sup>	50-60	0.19	0.70	0.30	0.79
Бриджмена-Стокбаргера	0.13±0.02 0.23±0.02	9.4·10 <sup>2</sup>	2·10 <sup>9</sup>	2.5·10 <sup>-24</sup>	90-100	0.21	0.81	0.35	0.97
Піццарелло	0.075±0.025 0.20±0.03	30·10 <sup>3</sup>	4·10 <sup>8</sup>	7.3·10 <sup>-23</sup>	60-80	0.19	0.67	0.28	0.77
Леговані Sb	0.21±0.03	6.5·10 <sup>4</sup>	10 <sup>12</sup> ÷ 10 <sup>13</sup>	6.6·10 <sup>-22</sup>					

### Висновки

Характерною особливістю сполуки GeS є неможливість реалізації в ній стехіометричного складу, що призводить до формування р-типу провідності кристалів, незалежно від методу їх одержання. В кристалах GeS не вдається здійснити інверсію типу провідності з р на n шляхом легування їх донорними домішками Sb і Bi.

Вивчено анізотропію провідності спеціально не легованих шаруватих кристалів GeS, одержаних різними методами. Параметр анізотропії  $\Lambda$  зростає по мірі збільшення ступеня розупорядкування кристалів, викликаного дефектами упаковки. Методом термостимульованого струму визначено основні параметри центрів прилипання.

1. Блецкан Д.И. Фотоэлектрические свойства кристаллического и аморфного GeS. // Укр. физ. журнал. 1984. Т. 28. N 4. С. 554-561.

2. Блецкан Д.И., Мадяр Й.Й., Микуланинець С.В., Січка М.Ю. Вплив методу одержання на спектри фото-провідності шаруватих кристалів GeS. // Вісник



- Ужгородського університету. Серія Фізика. 1999. № 4. С. 151 – 157.
3. Schönherr E. The growth of large crystals from the vapor phase. // *Growth and Properties*. (Berlin) 1980. P.51-118.
  4. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука 1975. 220 с.
  5. Parada N.T., Pratt G. W. New model for valency state in PbTe. // *Phys. Rev. Lett.* 1969. V.22.N5.P. 180-182.
  6. Блецкан Д.И., Таран В.И., Сичка М.Ю. Эффект переключения в слоистых кристаллах  $A^{IV}B^{VI}$ . // *Укр. физ. журнал*. 1976. Т. 21. № 9. С. 1436-1441.
  7. Grandke T., Ley L. Anguar- resolved UV photoemission and the band structure of GeS. // *Phys. Rev. B*. 1977. V.16. N2. P.832-842.
  8. Wiley J.D., Pennington S., Schönherr E. Electrical conductivity of GeS. // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1979. V.96. N1. P.K37-K42.
  9. Umeda J. Electrical properties of Sb- doped n-type SnSe. // *J.Phys. Soc. Japan*. 1961. V.16.N1.P.124.
  10. Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. 1979. 333 с.
  11. Garlick G.F.J., Gibson A.F. The electron trap mechanism of luminescence in sulfide and silicate phosphors. // *Proc. Phys. Soc.* 1948.V.50 Pt.2. N3. P.574-579.
  12. Grossweiner L.I. A note on the analysis of first order glow curves. // *J. Appl. Phys.* 1953. V.24. N 10. P. 1306-1307.

## CONDUCTIVITY AND THERMALLY STIMULATED CONDUCTIVITY OF LAYERED GeS CRYSTALS OBTAINED BY VARIOUS METHODS

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

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

The conductivity anisotropy and thermally stimulated conductivity of layered GeS crystals obtained by various methods are studied. All of them are of p-type independently of preparation methods. This we explain by formation of intrinsic defects (vacancy) in germanium sublattice. As it was shown the strong anisotropy of conductivity further strengthen in samples obtained from melt. From activation character of thermally stimulated conductivity, the concentration and depth of certain centers was calculated.

The influence of Bi and Sb on conductivity and thermally stimulated currents are also considered. Although the inversion of conductivity for GeS were not observed, other electronic properties significantly changed.