

УДК 548.55

©1994

РОСТ И ЛЕГИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ  $\text{SnS}_2$ 

А.В.Голубков, Г.В.Дубровский, А.В.Прокофьев

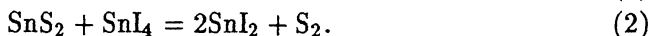
Исследовано влияние примесей Cu, Au, Be, Zn, Ga, In, Pb, P; Sb, Se, Te и Pt на процессы роста и электрические свойства кристаллов  $\text{SnS}_2$ . Установлено, что легирование этими примесями не влияет существенно на политипный состав получаемых кристаллов, которые представлены в основном политипами  $2H$  и  $4H$  или их сростками. Ни одна из исследованных примесей не дала инверсии знака проводимости, все выращенные кристаллы были  $n$ -типа, как и чистый, нелегированный  $\text{SnS}_2$ . В то же время величина удельного сопротивления кристаллов сильно зависела от сорта легирующей примеси и менялась от  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  для Au, Be, Zn и In до  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  для P и Sb. Это означает, что первая группа примесей может иметь акцепторный характер, а вторая — донорный. Невозможность получения инверсии знака проводимости связана скорее всего с низким пределом растворимости этих примесей в  $\text{SnS}_2$ , обусловленным образованием вакансий, снижающих устойчивость структуры, при введении в катионную подрешетку  $\text{SnS}_2$  иновалентных примесей. С целью компенсации заряда в решетке и увеличения растворимости примеси проводилось легирование двумя примесями, суммарный заряд которых равен заряду катиона. В результате одновременного легирования In и Cu в процессе роста нам удалось впервые получить крупные и совершенные по структуре кристаллы  $\text{SnS}_2$  с проводимостью  $p$ -типа.

Дихалькогенид олова является широкозонным полупроводником и обладает ярко выраженным политипизмом, благодаря которому при одном и том же химическом составе имеется большое число кристаллических модификаций с различающимися электронными свойствами; например, ширина запрещенной зоны  $\text{SnS}_2$  меняется от 0.81 до 3.38 eV в зависимости от политипной модификации [1]. Такие замечательные свойства делают этот материал весьма перспективным для применения в твердотельной электронике. Однако в настоящее время говорить о каких-либо практических шагах в этом направлении еще рано, поскольку полупроводниковые свойства  $\text{SnS}_2$  до сих пор изучены очень слабо. В частности, совершенно не исследованы примесная проводимость и роль примесей в электрических свойствах этих кристаллов. Во всех опубликованных работах сообщается о получении кристаллов  $\text{SnS}_2$   $n$ -типа, что характерно также и для других известных дихалькогенидов металлов, имеющих полупроводниковые свойства.

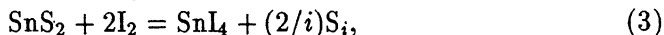
Данная работа представляет собой первую попытку систематического изучения влияния различных примесей на электропроводность кристаллов  $\text{SnS}_2$ . Естественно, нашей главной задачей было получение кристаллов  $p$ -типа, что необходимо для создания  $p$ - $n$  перехода, являющегося основным элементом большинства полупроводниковых приборов. Вместе с тем было интересно проследить связь политипизма с условиями роста кристаллов.

## 1. Рост кристаллов

Для получения кристаллов дихалькогенидов разных металлов используется в основном метод химических транспортных реакций. Основные принципы этого метода и экспериментальные детали в применении к широкому кругу соединений обстоятельно изложены в ряде монографий [2-4]. Для выращивания кристаллов  $\text{SnS}_2$  методом химических транспортных реакций в большинстве работ использовался в качестве переносчика  $\text{I}_2$  или  $\text{SnI}_4$ . Процессы переноса в этих системах подробно изучены в работе [5]. Соответствующие транспортные реакции имеют вид



Обе эти реакции эндотермические, поэтому направление транспорта — от горячей к холодной зоне. Такой процесс переноса вещества ничем не отличается от обычной сублимации в вакууме в отсутствие переносчика. Однако наличие переносчиков приводит к росту давления в системе, и при определенных соотношениях величин давления и температуры направление транспорта меняется на обратное. Это наблюдается при сравнительно низких температурах и связывается с существованием в газовой фазе более сложных молекул серы [5]. Экзотермическая реакция в этом случае может быть записана в виде



где  $i = 3, 4, 5, 6, 7$  или  $8$ .

При обычных температурах роста кристаллов  $\text{SnS}_2$  ( $600-900^\circ\text{C}$ ) эти реакции могут конкурировать и точный расчет их соотношения затруднителен. Однако качественная картина изменения этого соотношения в зависимости от температуры и давления достаточно ясна, что дает возможность управления процессом роста.

В данной работе мы выращивали кристаллы  $\text{SnS}_2$  с использованием всех трех перечисленных реакций, варьируя условия роста с целью изучения их влияния на морфологию кристаллов и их политипный состав. Все опыты проводились в двухзонной печи с обычными нагревателями сопротивления. Для создания равномерных температурных зон применялись выравнивающие блоки из никеля и нержавеющей стали. Температура измерялась при помощи термопар, а их контроль и регулировка осуществлялись прецизионными регуляторами температуры БПРТ и РЕПИД ИМ. Стабилизация температур была не хуже  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Использовались исходные материалы высокой чистоты: олово ОВЧ-000, ГОСТ 860-75, иод ОСЧ 20-3 и сера ОСЧ 15-3. В ампулу из прозрачного кварца с внутренним диаметром 20 и длиной 200 мм загрузались стехиометрическая смесь компонентов  $\text{SnS}_2$  и расчетное количество переносчика  $\text{I}_2$  и  $\text{SnI}_4$ . Откачанная ампула отпаивалась и устанавливалась в двухзонную печь с таким расчетом, чтобы вся навеска располагалась в одной из температурных зон. В результате многочисленных опытов по росту чистых (без легирования) кристаллов с использованием транспортных реакций (1) и (2) было установлено, что наиболее крупные и совершенные по морфологии кристаллы получают при поддержании температуры горячей зоны около  $680^\circ\text{C}$  и холодной зоны (зоны роста) около  $640^\circ\text{C}$  при добавлении 5 мг переносчика на  $1\text{ см}^3$  объема ампулы. При времени роста 30 h максимальный

Условия выращивания и размеры нелегированных кристаллов  $\text{SnS}_2$ 

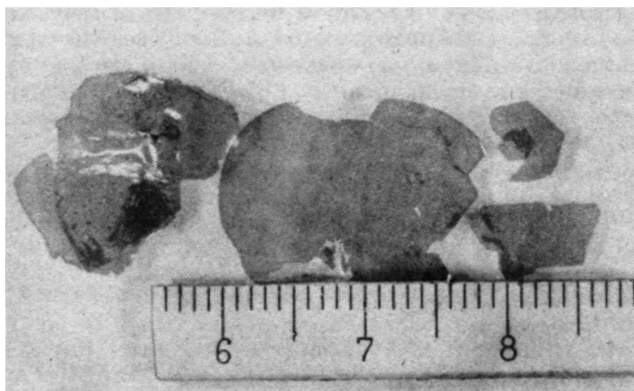
Исходная загрузка, g		Концентрация переносчика, $\text{mg}/\text{cm}^3$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$t, \text{h}$	Площадь кристаллов, $\text{cm}^2$
$m_{\text{Sn}}$	$m_{\text{S}}$					
10.268	5.548	$5(\text{I}_2)$	687	647	30	$1 \times 1$
3.311	1.789	$0.5(\text{I}_2)$	580	540	20	$0.5 \times 0.5$
2.269	1.226	$5(\text{SnI}_4)$	680	640	30	$2 \times 2$

размер получаемых кристаллов составлял  $1 \times 1 \times 0.1 \text{ cm}$ . Основные параметры процессов роста и получаемых кристаллов представлены в табл. 1.

Были проведены также опыты по выращиванию кристаллов в режиме так называемой маятниковой печи, когда температура одной из зон поддерживается постоянной, а то время как температура в другой зоне совершает медленные колебания вокруг некоего среднего значения. При уменьшении температурного градиента эндотермическая реакция (1) сменяется экзотермической реакцией (3), рост кристаллов в холодной зоне прекращается и начинается процесс подтравливания выросших кристаллов с обратным переносом вещества в горячую зону. При этом в первую очередь растворяются мелкие кристаллы и кристаллы с искаженной решеткой, как имеющие большую свободную энергию. Во время цикла роста новые зародыши могут не образовываться, следовательно, за счет растворения мелких кристаллов должно происходить укрупнение совершенных кристаллов.

Различные варианты этой методики описаны в [6]. Использование колебаний температуры при выращивании кристаллов  $\text{SnS}_2$  в работе [7] позволило получить пятикратное увеличение размера получаемых кристаллов, правда, при десятикратном увеличении общего времени роста. В наших опытах поддерживалась постоянная температура зоны роста  $T_1 = 650^\circ\text{C}$ , а во второй зоне температура колебалась с амплитудой  $\Delta T_2 = \pm 30^\circ\text{C}$  и периодом 1 h. При этом средняя температура этой зоны  $T_{2 \text{ av}}$  превышала  $T_1$  на величину, меньшую  $\Delta T_2$ . Таким образом, наряду с описанными выше реакциями на короткое время в каждом периоде колебания устанавливался обратный градиент, что, по нашему мнению, должно было способствовать ускорению процесса растворения мелких кристаллов. В качестве исходного вещества использовался мелкокристаллический  $\text{SnS}_2$ , а переносчиком служил  $\text{I}_2$  в количестве  $5 \text{ mg}$  на  $1 \text{ cm}^3$  объема ампулы. Общее время процесса 20 h, т.е. 20 циклов по одному часу. Максимальный размер кристаллов в этих опытах составлял около  $2 \text{ cm}^2$ , одновременно наблюдалось и множество мелких кристаллов. Типичные образцы выращенных кристаллов показаны на рисунке.

Все опыты по легированию кристаллов  $\text{SnS}_2$  различными примесями проводились по реакции (2) с использованием  $\text{SnI}_4$  в качестве переносчика в количестве  $5 \text{ mg}/\text{cm}^3$  при постоянных температурах зоны роста  $600^\circ\text{C}$  и горячей зоны  $650^\circ\text{C}$  и времени роста 30 h. В соответствии с задачами данной работы мы исследовали широкий набор примесей, представляющих собой разные группы Периодической табли-



Образцы выращенных монокристаллов дисульфида олова.

цы, а именно: Cu, Au, Be, Zn, Ga, In, Pb, P, Sb, Se, Te и Pt. Примесь добавлялась в шихту в количестве от 0.01 до 1% от общего веса шихты.

## 2. Результаты

а) Политипный состав и морфология кристаллов. По данным рентгеноструктурного анализа, во всех опытах все сколько-нибудь крупные кристаллы, пригодные для измерения электрических и оптических свойств, представляли собой либо однородные модификации  $2H$  или  $4H$ , либо сростки этих политипов. Такую же политипную структуру обнаруживало и большинство мелких кристаллов независимо от сорта легирующей примеси. Визуально все эти кристаллы имели цвет от золотисто-желтого до оранжевого в зависимости от толщины. Лишь при легировании Cu, In, Se и Te при том же политипном составе кристаллы имели более темную окраску от темно-красной до грязно-коричневой, что, вероятно, связано с примесным поглощением. Более широкий набор политипов был получен при росте чистых (без примесей) кристаллов в режиме колебания температуры. Здесь наряду с основной массой светло-желтых кристаллов наблюдались мелкие кристаллы цветов от красного до ярко-зеленого и даже сиреневого, среди которых рентгеноструктурный анализ выявил ряд многослойных модификаций. Результаты рентгеновских исследований будут представлены отдельно.

Если политипный состав выращенных кристаллов в наших экспериментах оказался нечувствительным к легированию, то размер кристаллов и их совершенство сильно зависели от сорта легирующей примеси. Так, при легировании Pb, Ga и In получались только очень мелкие кристаллы площадью до нескольких  $\text{mm}^2$ . Наиболее крупные и совершенные кристаллы площадью до  $3 \text{ cm}^2$  и толщиной от 5 до  $200 \mu\text{m}$  были получены при легировании Be, Zn и Se. Все остальные примеси практически не влияли на размеры получаемых кристаллов.

б) Электрические свойства. Проводились измерения знака термоэдс и электрического сопротивления выращенных кристаллов в направлении вдоль оси  $c$ . Измерения термоэдс выполнялись

на установке с графитовой подставкой, нагретой до температуры около  $300^{\circ}\text{C}$ , и холодным вольфрамовым зондом со сферическим концом с радиусом около  $0.5\text{ mm}$ . Для измерений электрического сопротивления на противоположные грани кристалла при помощи тонкого паяльника наносились контакты из сплава  $\text{In-Ga}$ , которые дополнительно формировались электрическим разрядом конденсатора.

Все чистые (нелегированные) кристаллы  $\text{SnS}_2$ , выращенные при всех использованных режимах роста, имели проводимость  $n$ -типа. Ни одна из перечисленных выше примесей также не дала инверсии знака проводимости, хотя величина электропроводности  $n$ -типа была различной для разных примесей. Удельное сопротивление образцов, измеренное при комнатной температуре, менялось в зависимости от сорта легирующей примеси от  $10^{10}\ \Omega\cdot\text{cm}$  для  $\text{Be}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{In}$  до  $10^2\ \Omega\cdot\text{cm}$  для  $\text{P}$  и  $\text{Sb}$ . Судя по столь большому разбросу величин удельного сопротивления для кристаллов, легированных разными примесями, одни из них могут иметь акцепторный характер, другие являются донорами. Характеристики полученных при легировании кристаллов приведены в табл. 2.

В литературе нет данных о пределах растворимости примесей в  $\text{SnS}_2$ . Мы также не имели возможности определить количество примеси, вошедшей в кристалл. С целью увеличения концентрации предположительно акцепторной примеси  $\text{In}$  мы попытались вырастить кристаллы  $\text{SnS}_2$ , используя в качестве переносчика  $\text{InI}_3$ , однако в результате этого опыта был получен лишь мелкокристаллический порошок. По-видимому, это связано с тем, что введение иновалентных примесей в катионную подрешетку  $\text{SnS}_2$  приводит к появлению вакансий, снижающих устойчивость структуры. Это косвенно указывает на низкую растворимость  $\text{In}$  в  $\text{SnS}_2$ .

Таблица 2

Электрические характеристики и размеры легированных кристаллов  $\text{SnS}_2$

Допирующая примесь	Содержание примеси в исходной шихте, at. %	$\rho$ , $\Omega\cdot\text{cm}$	Тип проводимости	Площадь кристаллов, $\text{cm}^2$
Be	0.29	$10^8 - 10^{10}$	$n$	$2 \times 2$
In	0.33	$10^8 - 10^9$	$n$	$< 1 \times 1$
Au	0.29	$10^8$	$n$	$1 \times 1$
Zn	0.54	$10^8$	$n$	$2 \times 2$
Pt	0.36	$10^8$	$n$	$1 \times 1$
Ga	1.00	$10^7 - 10^8$	$n$	$< 1 \times 1$
Cu	0.52	$10^7$	$n$	$1 \times 1$
Pb	0.42	$10^6 - 10^7$	$n$	$< 1 \times 1$
Se	0.008	$10^5 - 10^6$	$n$	$2 \times 2$
Te	0.69	$10^5 - 10^6$	$n$	$1 \times 1$
Sb	0.39	$10^3 - 10^5$	$n$	$1.5 \times 1.5$
P	0.77	$10^2 - 10^5$	$n$	$1 \times 1$
In+Cu	0.31+0.32	$10^4 - 10^5$	$p$	$1 \times 1$
Чистый $\text{SnS}_2$	0	$10^8 - 10^{10}$	$n$	$1 \times 1$

Для компенсации заряда в решетке, связанного с введением в нее катиона с другой валентностью, можно попытаться вводить одновременно две специально подобранные примеси. Так, например, замена в решетке  $\text{Sn}^{4+}$  парой  $\text{In}^{3+}-\text{Cu}^+$  не приведет к изменению заряда, что может способствовать введению примеси в более высоких концентрациях. Это предположение полностью подтвердилось в наших экспериментах: при одновременном введении In и Cu удалось вырастить довольно крупные и совершенные кристаллы  $\text{SnS}_2$ , которые обладали проводимостью *p*-типа (табл. 2). Насколько нам известно, до сих пор проводимость *p*-типа не удалось получить не только в  $\text{SnS}_2$ , но и в других дихалькогенидах. Таким образом, описанный нами способ «двойного легирования» может найти применение в большом числе материалов.

Дисульфид олова является типичным представителем обширного семейства слоистых дихалькогенидов разных металлов, насчитывающего несколько десятков соединений, имеющих одинаковое строение решетки (структура  $\text{CdI}_2$ ) и самые разнообразные физические и электронные свойства. Это разнообразие дополнительно усиливается присутствием этим соединениям политипизмом, благодаря которому даже в пределах одного химического состава электронные свойства кристаллов сильно различаются в зависимости от политипной структуры. Таким образом, эти соединения представляют собой практически неисчерпаемый резерв новых полупроводниковых материалов для твердотельной электроники. Для их успешного применения в электронике необходимо решить целый ряд серьезных задач, среди которых важнейшей является проблема контролируемого легирования примесями для управления знаком и величиной электропроводности. До сих пор влияние примесей на электрические свойства дихалькогенидов металлов не исследовалось, а чистые кристаллы, судя по опубликованным данным, всегда имеют проводимость *n*-типа. Поэтому результаты данного исследования и прежде всего впервые полученная нами проводимость *p*-типа в кристаллах  $\text{SnS}_2$  являются первым шагом на пути овладения этим материалом. Учитывая структурное сходство всех дихалькогенидов металлов, можно надеяться, что результаты будут актуальны для широкого круга соединений этого типа.

Авторы благодарят Т.Б.Жукову и А.С.Колосову за проведение рентгеноструктурных измерений, а также АО «ИСТ» за финансовую поддержку данной работы.

#### Список литературы

- [1] Acharya S., Srivastava O.N. // Phys. Stat. Sol. (a). 1981. V. 65. N 2. P. 717-723.
- [2] Шефер Г. Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1964.
- [3] Калдис Э. Рост кристаллов. Т. 1 / Под ред. К.Гудмана. М.: Мир, 1977. С. 75-243.
- [4] Faktor M.M., Garret J. // Growth of Crystals from the Vapour. London, Chapman and Hall, 1974.
- [5] Wiedemeier H., Csillag F.J. // J. Cryst. Growth. 1979. V. 46. N 2. P. 189-197.
- [6] Sholz H. // Crystal Growth / Ed. H.S.Peiser. Pergamon Press, 1967. P. 475.
- [7] Al-Alami F.A.S., Balchin A.A. // J. Cryst. Growth. 1977. V. 39. N 2. P. 275-286.

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
24 марта 1994 г.