

Получение и свойства монокристаллов дисульфида германия

© А.В. Голубков, Г.Б. Дубровский, А.И. Шелых

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 2 февраля 1998 г. Принята к печати 10 февраля 1998 г.)

Получены монокристаллы GeS_2 кристаллизацией из расплава и газотранспортным методом. Установлено, что кристаллы имеют моноклинную структуру с параметрами элементарной ячейки $a = 11.45 \text{ \AA}$, $b = 16.09 \text{ \AA}$, $c = 6.7 \text{ \AA}$, $\beta = 91^\circ$. Измерены спектры отражения и пропускания в области края поглощения. Определена ширина запрещенной зоны, она равна 3.2 эВ.

Дисульфид германия занимает особое место среди дихалькогенидов металлов по строению кристаллической решетки. Элементарная ячейка кристаллов этого соединения содержит 16 формульных единиц и относится к моноклинной системе [1]. Физические свойства монокристаллов GeS_2 до сих пор не исследовались, поэтому данная работа является первой попыткой их изучения.

Монокристаллы GeS_2 , исследованные в данной работе, были выращены двумя способами: кристаллизацией из расплава и методом газотранспортной реакции в двухзонной печи с йодом в качестве переносчика. В обоих случаях исходным материалом служил дисульфид германия, полученный сплавлением стехиометрической смеси композитов в откачанной кварцевой ампуле при температуре, несколько превышающей точку плавления. Использовались компоненты высокой степени чистоты — монокристаллический германий с содержанием примесей не более 10^{14} см^{-3} и сера марки ОСЧ 15-3. При выращивании кристаллов по первому методу дисульфид германия расплавлялся в откачанном и запаянном кварцевом тигле с коническим дном для уменьшения числа зародышей. Затем температура расплава устанавливалась на 40°C выше температуры плавления (830°C) и тигель опускался через зону температурного градиента. Скорость опускания тигля составляла 0.5 см/ч при градиенте температуры 180 град/см . Таким методом был получен слиток диаметром 1 см и длиной 2.5 см. В нижней (конической) части слитка можно было отделить плоскопараллельные пластинки необходимой толщины, пригодные для физических исследований. Рентгеноструктурный и фазовый анализ показал, что эти кристаллы имеют состав GeS_2 и моноклинную структуру с параметрами элементарной ячейки $a = 11.45 \text{ \AA}$, $b = 16.09 \text{ \AA}$, $c = 6.7 \text{ \AA}$ и $\beta = 91^\circ$, в согласии с данными [1].

При выращивании кристаллов с помощью газотранспортной реакции в кварцевые ампулы диаметром 20 мм и длиной 25 см загружали несколько граммов GeS_2 и йод из расчета 4.5 мг на 1 см^3 объема ампулы. После откачивания и отпайки ампула помещалась в печь, температура горячей зоны в которой поддерживалась на уровне 600°C , а холодной зоны — 500°C . Перенос вещества происходил в холодную зону. Монокристаллы GeS_2 , полученные этим методом, представляли собой блестящие прозрачные, часто хорошо ограниченные пла-

стинки толщиной до 100 мкм и площадью до 0.5 см^2 . Их кристаллическая структура и свойства не отличались от таковых для образцов, полученных из расплава.

На полученных образцах были выполнены оптические измерения. На рис. 1 представлены спектральные зависимости пропускания (T) и отражения (R) света. В области края основной полосы поглощения пропускание света измерено при температурах от 20 до 100°C . Температурный коэффициент ширины запрещенной зоны в этом диапазоне составляет около $-1 \cdot 10^{-3} \text{ эВ/град}$. Вычисленная по данным рис. 1 зависимость коэффициента поглощения света α от энергии фотонов $h\nu$ при комнатной температуре показана на рис. 2 в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$. Как видно из этого рисунка, спектральная зависимость коэффициента поглощения имеет вид двух пересекающихся прямых в этих координатах, что характерно для непрямых оптических переходов из

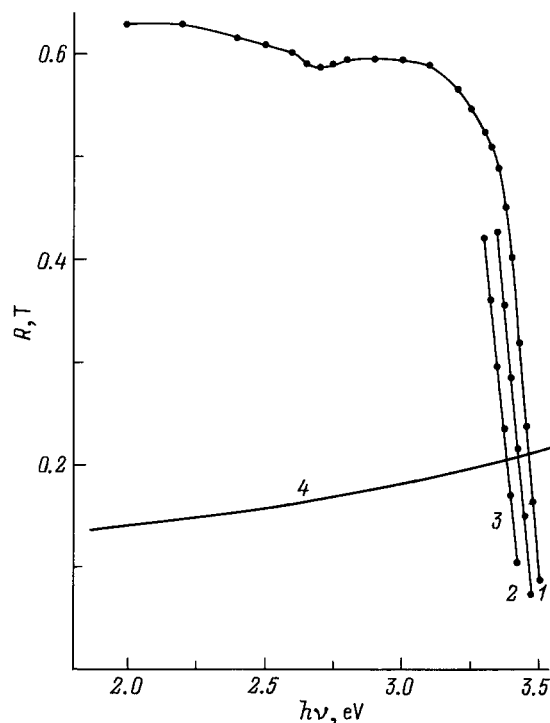


Рис. 1. Спектральные зависимости оптического отражения R (4) и пропускания T (1–3) для образца GeS_2 толщиной 14 мкм. Температура, $^\circ\text{C}$: 1 — 20, 2 — 70, 3 — 120.

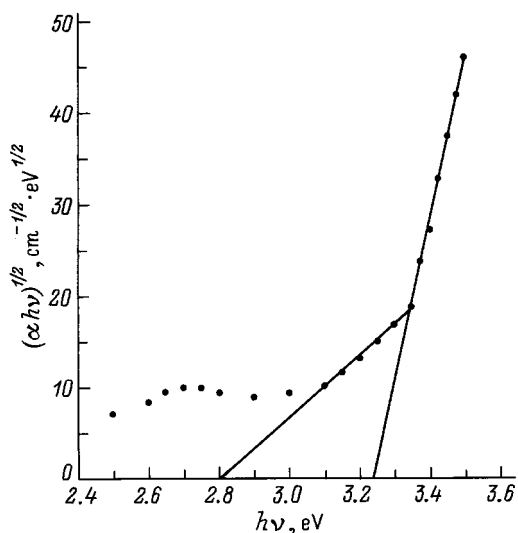


Рис. 2. Зависимость $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ в области фундаментального поглощения для образца GeS_2 толщиной 14 мкм при комнатной температуре.

валентной зоны в зону проводимости с участием фононов. Полученное отсюда значение ширины запрещенной зоны составляет 3.2 эВ.

С длинноволновой стороны края наблюдается слабый, но отчетливый максимум поглощения при энергии 2.7 эВ, что совпадает с оптической шириной запрещенной зоны стеклообразного дисульфида германия [2]. Вероятно, это свидетельствует о наличии небольшой степени аморфизации образца, скорее всего, в виде включений микроскопических областей с нарушенным дальним порядком.

Измерения фотопроводимости дали несколько неожиданный результат: в области края фундаментальной полосы этого эффекта обнаружить не удалось, однако наблюдался одиночный широкий пик фотопроводимости в области около 1.7 эВ. Для установления природы этого пика требуются дополнительные исследования.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Картенко и Н.В. Шаренковой за проведение рентгеноструктурного анализа кристаллов GeS_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 97-02-18300).

Список литературы

- [1] M. Rubenstein, G. Roland. Acta Cryst., **B27**, N 2, 505 (1971).
- [2] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные твердые тела* (М., 1986).

Редактор Л.В. Шаронова

Preparation and properties of GeS_2 single crystals

A.V. Golubkov, G.B. Dubrovskii, A.I. Shelykh

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Single crystals of germanium disulphide were grown by two methods: crystallization from the melt, and chemical vapor transport using iodine as a transporting agent. By X-ray analysis all the crystals were found to belong to monoclinic system with the following lattice parameters: $a = 11.45 \text{ \AA}$, $b = 16.09 \text{ \AA}$, $c = 6.7 \text{ \AA}$ and $\beta = 91^\circ$. Measurements of optical absorption and reflectivity have shown that this material is a semiconductor with indirect energy gap of about 3.2 eV. To our knowledge, this is the first report on the bandwidth of germanium disulphide single crystals. The temperature coefficient for E_g was found to be $-1 \cdot 10^{-3} \text{ eV/K}$ between 20 and 120°. Measurements of the photoconductivity revealed no sensitivity near the absorption edge and only weak signal at about 1.7 eV. At present we can give explanation of this fact.

lev.vasiliev@shuvpop.ioffe.rssi.ru