

# Влияние отклонения от стехиометрии и легирования на спектры фотопроводимости слоистых кристаллов GeSe

© Д.И. Блецкан<sup>¶</sup>, Й.Й. Мадяр, В.Н. Кабацкий\*

Ужгородский национальный университет,  
88000 Ужгород, Украина

\* Мукачевский технологический институт,  
89600 Мукачево, Украина

(Получена 12 апреля 2005 г. Принята к печати 12 мая 2005 г.)

Изучены поляризационные спектры фотопроводимости слоистых кристаллов GeSe, с нарушенной стехиометрией и легированных Bi, выращенных методом статической сублимации. В спектрах специально не легированных кристаллов GeSe при 293 К в области края собственного поглощения выявлены два сильно поляризованных максимума при энергиях фотонов  $h\nu_{\max} = 1.35$  эВ ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ) и  $h\nu_{\max} = 1.44$  эВ ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ ), обусловленных оптическими переходами  $V_1^v \rightarrow V_1^c$  и  $\Delta_2^v \rightarrow \Delta_1^c$  соответственно. В области низких температур выявлена экситонная фотопроводимость с максимумом при  $h\nu_{\max} = 1.32$  эВ, связанная с диссоциацией экситонов на катионных вакансиях. С увеличением избытка Se в кристаллах наблюдалось резкое увеличение интенсивности экситонного максимума в спектрах фотопроводимости. Показано, что эффективным средством управления электрическими и фотоэлектрическими свойствами кристаллов GeSe является легирование их донорной примесью Bi. Несмотря на то, что при введении Bi в моноселенид германия не происходит инверсии типа проводимости с  $p$  на  $n$ , наблюдается резкое увеличение удельного сопротивления, фотоочувствление кристаллов и появление в спектрах фотопроводимости интенсивной примесной полосы с максимумом на 1.11 эВ.

PACS: 72.40.+w, 61.66.Fn

## 1. Введение

Моноселенид германия GeSe имеет две полиморфные модификации: стабильную низкотемпературную  $\alpha$ -фазу, которая обладает искаженной структурой типа NaCl с параметрами ромбической решетки  $a = 4.387$  Å,  $b = 3.837$  Å и  $c = 10.83$  Å, пространственная группа  $D_{2h}^{16}-Pcmm$ ; при температуре 924 К происходит переход ромбической структуры в идеальный структурный тип NaCl с параметром решетки кубической  $\beta$ -фазы  $a = 5.730$  Å (при 929 К) [1,2]. Последняя устойчива вплоть до температуры плавления  $T_m = 943$  К. Механизм фазового превращения  $\alpha \rightarrow \beta$  в монохалькогенидах германия подробно рассмотрен в монографии [1]. GeSe является фазой переменного состава с областью гомогенности, смещенной от стехиометрии в сторону избытка селена. Максимум на кривых плавкости отвечает сплаву, содержащему  $\sim 50.7$  ат% Se [3]. Это предопределяет особенность самого соединения — высокую концентрацию заряженных вакансий в подрешетке германия и обусловленную ими высокую концентрацию дырок, а также определяет механизм растворения легирующих примесей. Несмотря на многочисленные исследования электрических [4–8] и оптических [9–18] свойств кристаллов GeSe, имеются только две работы [6,7], в которых изучено влияние отклонения от стехиометрии на электрические свойства моноселенида германия, а влияние примесей на фотоэлектрические свойства вообще не исследовано. Как показали настоящие исследования, характеристикой, наиболее чувствительной к нарушению стехиометрии и легированию кристаллов GeSe, оказалась спектральная зависимость фотопроводимости.

В настоящей работе приведены результаты исследования поляризационных спектров фотопроводимости (ФП) слоистых кристаллов GeSe с нарушенной стехиометрией и легированных висмутом.

## 2. Методика эксперимента

Специально не легированные и легированные Bi монокристаллы GeSe выращивались методом статической сублимации в запаянных предварительно откачанных до давления 133 Па кварцевых ампулах с внутренним диаметром 18–22 мм и длиной 180–200 мм. В качестве исходного вещества для выращивания кристаллов использовались „стехиометрический“ GeSe и сплавы, лежащие в пределах области гомогенности фазы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}$  с разной концентрацией вакансий:  $\text{Ge}_{0.97}\text{Se}$  и  $\text{Ge}_{0.93}\text{Se}$ . Синтез исходного вещества осуществлялся путем прямого сплавления элементарных компонентов (германия с удельным сопротивлением 50 Ом·см и селена чистоты ОСЧ В-5), взятых в стехиометрическом соотношении, а также с избытком Se. Для получения легированных кристаллов металлический висмут в количестве 0.5 и 1.0 ат% добавлялся в шихту до начала синтеза, и процесс синтеза осуществлялся вместе с примесью. По завершении синтеза полученный поликристаллический слиток стряхивался в один конец ампулы, которая затем помещалась в горизонтальную двухзонную трубчатую печь резистивного нагрева. Оптимальные условия выращивания кристаллов следующие: температура зоны испарения 900 К, температура зоны конденсации 800 К.

Кристаллы вырастали в виде плоскопараллельных пластин размерами до  $8 \times 15 \times 0.1$  мм. Слоистый харак-

<sup>¶</sup> E-mail: bletskan@iss.univ.uzhgorod.ua

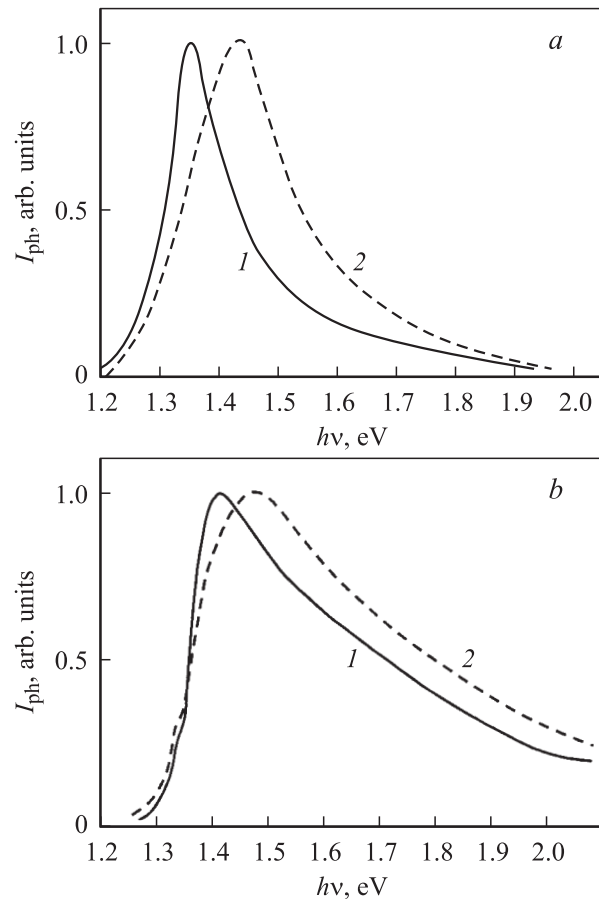
тер структуры объясняет пластинчатый габитус кристаллов с хорошо развитыми гранями (001). Компланарные контакты нанесли на естественные грани (001) кристаллов вплавлением индия или нанесением аквадага так, что электрическое поле прикладывалось вдоль кристаллографической оси **b**. По знаку термоэдс установлено, что как специально не легированные, так и легированные висмутом кристаллы GeSe имели *p*-тип проводимости.

Измерение спектров ФП осуществлялось в режиме постоянного электрического поля (которое не превышало 5 В/см) и модуляции интенсивности света, падающего на образец. Модуляция света осуществлялась дисковым прерывателем. При использованной частоте модуляции 130 Гц длительность светового импульса была много больше времени генерации и релаксации неравновесных носителей тока. В качестве спектрального прибора использовался двойной монохроматор ДМР-2. Интенсивность монохроматического света выбиралась всегда такой, чтобы при измерениях во всей области исследуемых длин волн люкс-амперная характеристика оставалась линейной. Модулированный световой поток после выхода из монохроматора проходил через поляризатор (призма Глана) и падал нормально на поверхность исследуемого образца. Так как две кристаллографические оси **a** и **b** находятся в плоскости слоевого пакета, имелась возможность исследовать анизотропию спектров ФП в плоскости слоя. Заметим, что в большинстве случаев анизотропию физических свойств слоистых кристаллов исследуют только вдоль и поперек слоев. Сопротивление нагрузки  $R_l$ , с которого снимался полезный сигнал, выбиралось с учетом условия  $R_l \ll R_0$  ( $R_0$  — сопротивление образца), чем обеспечивалась линейная связь измеряемого сигнала  $I_{ph}$  с ФП. Полезный сигнал после усиления и синхронного детектирования регистрировался потенциометром ЭПП-0.9 М. Фотоответ нормировался на число падающих квантов.

### 3. Экспериментальные результаты

Специально не легированные кристаллы GeSe являются низкоомными и слабо фоточувствительными. При температуре  $T = 293$  К удельная темновая электропроводность, измеренная вдоль слоев, составляет  $\sigma_d = 20-100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а холловская подвижность дырок  $\mu_p = 80-100 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Исследование температурной зависимости темновой электропроводности нелегированных монокристаллов GeSe показало, что она имеет „металлический“ характер, т.е. в интервале температур 100–400 К  $\sigma_d$  практически не зависит от  $T$ .

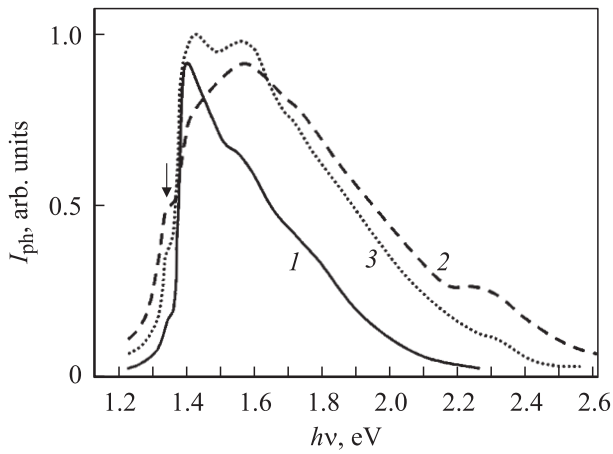
Независимо от степени отклонения кристаллов от стехиометрического состава, при  $T = 293$  К в спектрах ФП наблюдаются два максимума: один, при энергии фотонов  $h\nu_{\max} = 1.35$  эВ, проявляется в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  и второй, при энергии фотонов  $h\nu_{\max} = 1.44$  эВ, в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  (рис. 1, *a*). Таким образом, для слоистых кристаллов GeSe в плоскости скола положение максимумов в спектрах ФП сильно зависит от взаимной



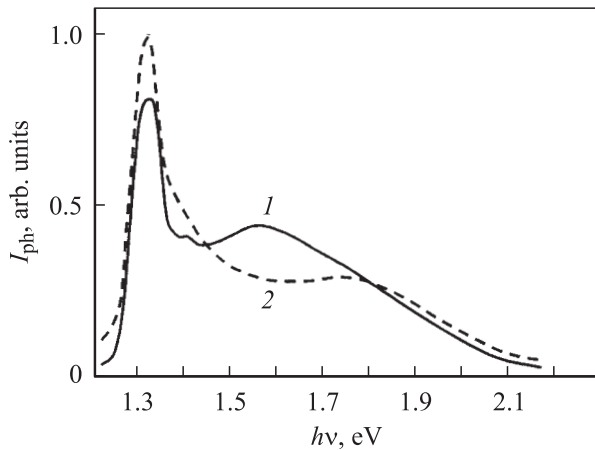
**Рис. 1.** Спектры ФП кристалла GeSe, выращенного из „стехиометрической“ шихты. Температура измерения  $T$ , К: *a* — 293, *b* — 100; поляризация: 1 —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ , 2 —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ .

ориентации электрического вектора световой волны  $\mathbf{E}$  и кристаллографических осей **a** и **b**. Длинноволновое крыло в спектре сигнала ФП  $I_{ph}(h\nu)$  в основном формируется ходом коэффициента поглощения, и для поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  при энергиях фотонов  $h\nu < 1.34$  эВ наблюдается экспоненциальный рост фотоотклика с ростом  $h\nu$  с крутизной  $15-25 \text{ эВ}^{-1}$ , характерный для прямых оптических переходов [11,12]. С понижением температуры оба собственных максимума в спектрах ФП смещаются в коротковолновую область со скоростью  $\partial h\nu_{\max}/\partial T = 3 \cdot 10^{-4}$  и  $6.6 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$  соответственно.

Характер трансформации спектров ФП в зависимости от степени отклонения кристаллов от стехиометрии отчетливо проявляется только в области низких температур. Так, в спектрах ФП кристаллов, выращенных из „стехиометрической“ шихты при  $T = 100$  К (рис. 1, *b*) в области края собственного поглощения наблюдаются два максимума: низкоэнергетический при  $h\nu_{\max} = 1.41$  эВ проявляется в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ , а высокоэнергетический при  $h\nu_{\max} = 1.47$  эВ — в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ . Кроме того, в обеих поляризациях на длинноволновом спаде спектров ФП проявляется слабая особенность в виде плеча при энергии квантов  $\sim 1.34$  эВ.



**Рис. 2.** Спектры ФП кристалла GeSe, выращенного из нестехиометрической шихты  $\text{Ge}_{0.97}\text{Se}$ . Температура измерения  $T = 100\text{ K}$ ; поляризация: 1 —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ , 2 —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ , 3 — неполяризованное излучение.

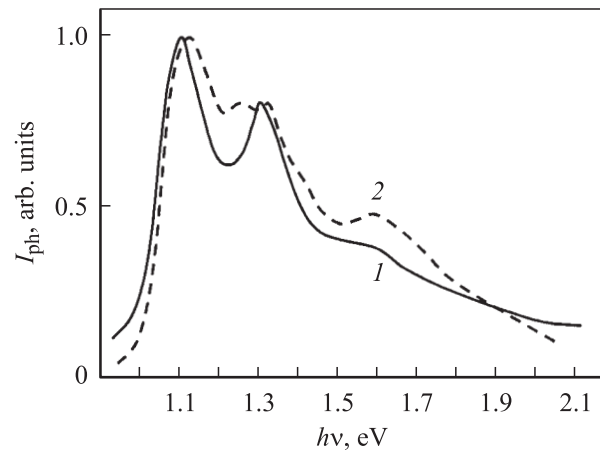


**Рис. 3.** Спектры ФП кристалла GeSe, выращенного из нестехиометрической шихты  $\text{Ge}_{0.93}\text{Se}$ . Температура измерения  $T = 100\text{ K}$ ; поляризация: 1 —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ , 2 —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ .

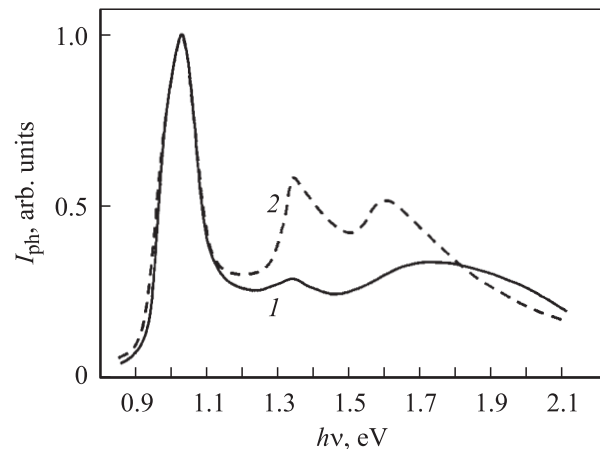
Незначительное преднамеренное отклонение исходной поликристаллической шихты от стехиометрии в сторону избытка селена сказывается на характере спектров ФП выращиваемых кристаллов (рис. 2). Из рис. 2 видно, что при низких температурах (100 K) энергетическое положение собственного максимума в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  остается таким же, как и в случае кристаллов, выращенных из „стехиометрической“ шихты,  $h\nu_{\text{max}} = 1.41\text{ эВ}$ . В этой же поляризации в высокоэнергетической области спектра проявляются еще две особенности в виде перегибов при энергиях квантов  $\sim 1.55$  и  $\sim 1.75\text{ эВ}$ . При записи спектров ФП в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$  основной пик наблюдается при энергии  $h\nu_{\text{max}} = 1.575\text{ эВ}$ , т.е. смещен на  $0.1\text{ эВ}$  по сравнению с кристаллами, выращенными из „стехиометрической“ шихты, и проявляются еще три особенности при энергиях  $1.42$ ,  $1.75$  и  $2.25\text{ эВ}$ .

Кардинальное изменение претерпевают спектры ФП кристаллов, выращенных из шихты, химический состав которой отвечает максимуму плавкости на кривой ликвидуса (рис. 3). Для таких кристаллов доминирующим максимумом в спектрах ФП для обеих поляризаций является наиболее низкоэнергетический с  $h\nu_{\text{max}} = 1.32\text{ эВ}$ , проявляющийся в спектрах кристаллов первых двух типов в виде плеча на длинноволновом спаде основного зона-зонного максимума. Оба собственных максимума размываются, хотя в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  при хорошем спектральном разрешении их удается выделить (рис. 3, кривая 1).

Легирование полупроводниковых соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  широко используется как метод направленного синтеза. При этом удается не только варьировать состав, в частности концентрацию свободных носителей заряда, но и создавать новые свойства материала. Сказанное в равной степени относится и к моноселениду германия. Так, легирование слоистых кристаллов GeSe висмутом приводит к резкому возрастанию темного удельного



**Рис. 4.** Спектры ФП кристалла  $\text{Ge}_{0.93}\text{Se}$ , легированного Bi (0.5 ат%). Температура измерения  $T = 100\text{ K}$ ; поляризация: 1 —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ , 2 —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ .



**Рис. 5.** Спектры ФП кристалла  $\text{Ge}_{0.93}\text{Se}$ , легированного Bi (1.0 ат%). Температура измерения  $T = 100\text{ K}$ ; поляризация: 1 —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ , 2 —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ .

сопротивления более чем на 4–5 порядков и появлению высокой интегральной фоточувствительности (кратность изменения удельного сопротивления  $\rho_d/\rho_l = 10^3$  при освещенности  $L = 10^4$  лк, где  $\rho_d$  — удельное темновое сопротивление,  $\rho_l$  — удельное сопротивление на свету).

На рис. 4 и 5 приведены поляризационные спектры ФП кристаллов GeSe, легированных висмутом (для двух различных концентраций примеси), измеренные при  $T = 100$  К. В спектрах ФП кристаллов GeSe, выращенных из шихты с максимальным отклонением от стехиометрии и содержащей 0.5 ат% Bi (рис. 4), все особенности, характерные для специально не легированных кристаллов, сохраняются, при этом уменьшается только интенсивность экситонного максимума с энергией  $h\nu_{\max} = 1.32$  эВ в обеих поляризациях, а доминирующей становится интенсивная примесная полоса с максимумом при  $h\nu_{\max} = 1.11$  эВ. Увеличение концентрации висмута (до 1 ат%) в кристаллах сопровождается дальнейшим увеличением интенсивности примесного максимума и его незначительным смещением в длинноволновую область спектра,  $h\nu_{\max} = 1.06$  эВ, в то время как интенсивности экситонного и обоих собственных максимумов при этом уменьшаются (ср. рис. 4 и 5).

#### 4. Обсуждение результатов

Для идентификации природы наблюдаемых максимумов в спектрах ФП слоистых кристаллов GeSe в области фундаментального поглощения воспользуемся данными изучения анизотропии края собственного поглощения [9–14], спектров электроотражения и расчетами зонной структуры [15–18] с учетом правил отбора для дипольных оптических переходов. Кристаллический моноселенид германия является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $E_g = 1.29$  эВ [15] и обладает сильно анизотропным краем собственного поглощения [9–12]. Минимальный прямой зазор в GeSe соответствует переходу  $V_1^v \rightarrow V_1^c$  [16–18]. С учетом данных о структуре энергетических зон моноселенида германия можно сделать следующие выводы:

а) ярко выраженный пик 1.35 эВ в спектрах ФП слоистых кристаллов GeSe является собственным и обусловлен прямыми зона-зонными переходами между ковариантными участками зон  $V_1^v - V_1^c$ , разрешенными в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ;

б) пик 1.44 эВ обусловлен непрямыми зона-зонными переходами с потолка валентной зоны на дно зоны проводимости (переходы  $\Delta_2^v \rightarrow \Delta_1^c$ , разрешенные в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ ).

Высокоэнергетические особенности, наблюдаемые в спектрах ФП кристаллов GeSe при 1.75 и 2.25 эВ (рис. 2), соответствуют более глубоким состояниям, которые проявляются в спектрах отражения и электроотражения [15–17].

При исследовании анизотропии спектров поглощения кристаллов GeSe в области низких температур

авторами [9,10,13,14] выявлен экситонный пик, энергетическое положение которого при  $T = 100$  К соответствует 1.35 эВ. Поэтому естественно связать наблюдаемый фотоэффект в области экситонного поглощения с диссоциацией экситонов. Можно указать несколько возможных механизмов диссоциации экситона, приводящих к возникновению экситонной фотопроводимости в полупроводниках. Во-первых, экситон может диссоциировать на свободные электрон и дырку, взаимодействуя с колебаниями решетки; в этом случае диссоциированная пара свободных носителей может обуславливать наблюдаемую ФП. Согласно этому механизму, понижение температуры кристалла должно сопровождаться резким уменьшением величины сигнала экситонного максимума, так что число имеющихся в решетке фононов экспоненциально уменьшается с уменьшением температуры. В исследуемых нами кристаллах GeSe ФП в экситонной полосе, напротив, резко увеличивается с понижением температуры образца. Кроме того, с увеличением степени отклонения кристаллов GeSe от стехиометрии сигнал ФП в экситонной полосе становится больше сигнала, связанного с межзонными переходами. Это возможно лишь в том случае, если эффективные времена жизни носителей, появляющихся в результате диссоциации экситонов, превышают времена жизни электронно-дырочных пар, генерируемых непосредственно фотонами. Подобный факт не должен иметь место в случае термической диссоциации экситона.

Возможен и другой механизм диссоциации экситона, способный объяснить особенности наблюдаемой ФП в кристаллах GeSe. Экситон, рождаемый светом вблизи точки  $k = 0$ , где кинетическая энергия мала, мигрируя по кристаллу, может либо аннигилировать, испуская квант света, либо диссоциировать, взаимодействуя с примесными атомами (в нашем случае с катионными вакансиями). В результате в кристалле появляется свободный носитель, время жизни которого может значительно отличаться от времени жизни свободной пары электрон–дырка. Соотношение между количеством аннигилирующих и диссоциирующих экситонов определяется концентрацией примесных атомов, с которыми способен взаимодействовать экситон, и временем жизни экситона до спонтанной аннигиляции. С учетом вышеизложенного наблюдаемый максимум при  $h\nu_{\max} = 1.32$  эВ в спектрах фотопроводимости можно связать с фотоактивным распадом экситонов на катионных вакансиях в кристаллической решетке GeSe.

Длинноволновое крыло сигнала  $I_{\text{ph}}(h\nu)$  в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$  в основном формируется ходом коэффициента поглощения и может быть искажено локальными неоднородностями, вызванными большим числом заряженных вакансий в катионной подрешетке, наличием дефектов упаковки, атомов примеси и связанным с ними потенциальным рельефом, что приводит к размытию краев зон.

По мере увеличения отклонения от стехиометрии кристаллов происходит образование примесной акцепторной зоны за счет большого количества собственных

дефектов — вакансий катионов ( $10^{17}–10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), о чем убедительно свидетельствует „металлический“ характер температурной зависимости электропроводности таких кристаллов. Выполненные авторами [5] исследования температурной зависимости удельного сопротивления и постоянной Холла  $R_H$  кристаллов GeSe с различной концентрацией дырок от  $7 \cdot 10^{16}$  до  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  показали, что при критическом значении концентрации носителей  $p_c \approx 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  действительно имеет место переход металл–полупроводник и наличие в запрещенной зоне примесной зоны, связанной с преобладающими дефектами. Проводимость при  $p_c$  равна  $20 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , что сравнимо с трехмерной минимальной металлической проводимостью.

Наличие большого числа заряженных вакансий, а также протяженных плоских дефектов [8] и винтовых дислокаций [19] обуславливает появление напряжений в кристаллической решетке GeSe (вакансия определяет появление деформаций растяжений вблизи дефекта). Возникающее при этом своего рода разупорядочение решетки снимает запрет на правила отбора оптических переходов, что проявляется в уменьшении интенсивности и уширении собственных максимумов, а также в ослаблении их поляризационных зависимостей, а в спектре ФП доминирующей становится экситонная полоса с максимумом при 1.32 эВ (рис. 3), обусловленная диссоциацией экситонов при взаимодействии с дефектами решетки.

При легировании соединений  $A^{IV}B^{VI}$  примесью Bi возникает ряд дополнительных эффектов, связанных с дефектообразованием из-за отклонения состава от стехиометрического. Уже сам факт введения в соединение в заметных количествах (соизмеримых с концентрацией собственных точечных дефектов) примеси замещения в подрешетке элемента IV группы приводит к дополнительному изменению соотношения концентрации основных компонентов в кристалле. При существенном различии размеров атома вводимой примеси и замещаемого атома процесс легирования может сопровождаться генерацией дополнительных собственных точечных дефектов и изменением формы их нахождения в кристаллах.

В соединениях типа  $A^{IV}B^{VI}$  донорное или акцепторное действие примеси, как правило, определяется ее валентностью. Примеси элементов V группы (Bi, Sb), замещая катионы, но имея во внешней оболочке на один электрон больше, чем замещаемые атомы, обладают донорным действием. Однако наличие большого количества вакансий германия существенно влияет на характер вхождения примесей в решетку монокристаллов германия. Так, в теллуридах германия и олова реализуются два механизма растворения примесных атомов Bi [20]. В области малых концентраций атомы примеси преимущественно растворяются в вакансиях и изменяют концентрацию носителей в соответствии со своей валентностью. Вместе с тем растворимость примесей в вакансиях зависит от концентрации вакансий в исходном материале. Например, в том же GeTe с увеличением числа вакансий растворимость примеси висмута

увеличивает от 0.4 до 1.5 ат% [20]. Следует отметить, что растворимость примесей в вакансиях ограничена и всегда меньше концентрации вакансий. При наличии свободных вакансий возможно также растворение примеси Bi в значительных количествах путем замещения германия в узлах решетки, подобно механизму растворения примесей в халькогенидах свинца. В этом случае изменение концентрации носителей тока определяется соотношением валентности германия и висмута.

С учетом этих данных можно предположить, что основным механизмом растворения малых концентраций примеси Bi в монокристалле германия со значительным отклонением от стехиометрии также является заполнение катионных вакансий. Локализуясь в вакансиях, атомы примеси Bi отдают свои валентные электроны Se, уменьшая тем самым общую концентрацию дырок, приводя к наблюдаемому резкому падению темновой электропроводности и увеличению интегральной фотопроводности. При локализации атомов примеси в вакансиях вместе с уменьшением концентрации вакансий увеличивается концентрация точечных дефектов нового типа — примесных дефектов замещения, ответственных за примесную ФП с максимумом при  $h\nu_{\text{max}} = 1.11 \text{ эВ}$ .

В области больших концентраций примесь висмута растворяется путем замещения германия, но одновременно увеличивает концентрацию вакансий в исходном веществе, что и служит причиной невозможности инверсии типа проводимости с  $p$  на  $n$  в кристаллах GeSe. При размере катиона, превышающем размер иона германия, (случай Bi) возникают деформации сжатия, частично компенсирующие деформации растяжения вблизи других вакансий.

Вероятно, реальная картина дефектообразования в монокристаллах германия при отклонении от стехиометрии и легировании носит более сложный характер и включает в себя образование комплексов собственных точечных дефектов и примесных атомов, а возможно, и новых фаз (двойных или тройных) вследствие химического взаимодействия примеси с одним или двумя основными компонентами.

## 5. Заключение

Значительное отклонение от стехиометрии и наличие широкой односторонней области гомогенности в GeSe приводит к образованию большого количества катионных вакансий в кристаллах ( $10^{17}–10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), обуславливая тем самым  $p$ -тип проводимости, формирование акцепторной примесной зоны и, как следствие, наличие „металлического“ характера температурной зависимости электропроводности и размытие тонких эффектов в спектрах ФП. Эффективным средством управления электрическими и фотоэлектрическими свойствами этих кристаллов является легирование их донорной примесью висмута. Вместе с тем инверсии типа проводимости в кристаллах GeSe не удастся достичь путем целенаправленного легирования висмутом.

В слоистых кристаллах GeSe в области низких температур экситонные эффекты играют существенную роль не только в процессах оптического поглощения, но и в процессах фотопроводимости.

## Список литературы

- [1] Д.И. Блецкан. *Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе* (Ужгород, ОАО „Издательство Закарпатье“, 2004) т. 1.
- [2] H. Wiedemeier, P.A. Siemers. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **411** (1), 90 (1975).
- [3] С.Г. Карбанов, Е.А. Статнова, В.П. Зломанов, А.В. Новоселова. *Вестн. МГУ. Сер. Химия*, **13** (5), 531 (1972).
- [4] S. Asanabe, A. Okazaki. *J. Phys. Soc. Japan*, **6**, 989 (1960).
- [5] S. Ishida, T. Fukunaga, T. Kinoshita, K. Murase. *Physica*, **BC105** (1–3), 70 (1981).
- [6] Y. Ishihara, I. Nakada. *Phys. Status Solidi B*, **105**, 285 (1981).
- [7] Y. Ishihara, Y. Ohno, I. Nakada. *Phys. Status Solidi B*, **121** (1), 407 (1984).
- [8] D.S. Kyriakos, A.N. Anagnostopoulos. *J. Appl. Phys.*, **58**, 3917 (1985).
- [9] А.П. Захарчук, С.Ф. Терехова, С.М. Тодоров, Г.Г. Цебуля. *ФТП*, **10**, 2367 (1976).
- [10] M.P. Lisitsa, A.P. Zakharchuk, S.F. Terekhova, G.G. Tsebulya, L.K. Mladov, S.M. Todorov. *Phys. Status Solidi B*, **75** (1), K51 (1976).
- [11] S.V. Vlachos, A.P. Lambros, A. Thanailakis, N.A. Economou. *Phys. Status Solidi B*, **76** (2), 727 (1976).
- [12] S.V. Vlachos, A.P. Lambros, N.A. Economou. *Sol. St. Commun.*, **19**, 759 (1976).
- [13] Д.А. Гусейнова, А.М. Кулибеков, И.К. Нейманзаде. *ФТП*, **17**, 738 (1983).
- [14] Д.А. Гусейнова, А.М. Кулибеков, Г.С. Оруджев. *ФТП*, **19**, 2059 (1985).
- [15] В.А. Тягай, В.Н. Бондаренко, А.Н. Красико, Д.И. Блецкан, В.И. Шека. *ФТТ*, **18**, 1433 (1976).
- [16] G. Valiukonis, F.M. Gashimzade, D.A. Guseinova, G. Krivaite, A.M. Kulibekov, G.S. Orudzhev, A. Šileika. *Phys. Status Solidi B*, **117**, 81 (1983).
- [17] G. Valiukonis, D.A. Guseinova, G. Krivaite, A. Šileika. *Phys. Status Solidi B*, **185**, 299 (1986).
- [18] F.M. Gashimzade, D.G. Guliev, D.A. Guseinova, V.Y. Shteinshrayber. *J. Phys: Condens. Matter*, **4**, 1081 (1992).
- [19] Д.И. Блецкан. *УФЖ*, **24**, 1321 (1979).
- [20] Г.С. Бушмарина, Б.Ф. Грузинов, Л.М. Сысоева. *Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок* (Новосибирск, Наука, 1977) ч. 1, с. 286.

Редактор Л.В. Шаронова

## Influence of the deviation from stoichiometry and the doping of GeSe layered crystals on their photoconductivity spectra

D.I. Bletskan, J.J. Madyar, V.N. Kabaciy\*

Uzhgorod National University,  
88000 Uzhgorod, Ukraine

\* Mukachevo Technological Institute,  
89600 Mukachevo, Ukraine

**Abstract** Presented are polarization photoconductivity spectra of the GeSe layered crystals with the stoichiometry deviation and the bismuth doping that have been grown by a statical sublimation method. In spectra of relatively pure GeSe crystals at  $T = 293$  K in the intrinsic absorption edge region two strongly polarized peaks at  $h\nu_{\max} = 1.35$  eV ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ ) and  $h\nu_{\max} = 1.44$  eV ( $\mathbf{E} \parallel \mathbf{b}$ ) were found. They are caused by the  $V_1^v \rightarrow V_1^c$  and  $\Delta_2^v \rightarrow \Delta_1^c$  optical transitions, respectively. In the low temperature region the excitation photoconductivity, with the peak 1.32 eV at  $h\nu_{\max}$ , caused by dissociations of excitons on cation vacancies was revealed. With increasing the surplus of Se in crystals, a sharp rise was observed in the excitons maximum intensity of the spectra. It has been shown that the bismuth donor impurity doping is an effective way to vary the electrical and photoelectrical properties of GeSe crystals.