

## Physikalisch-chemische Eigenschaften der Halbleiter im System $\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$

Nina C. Marcheua

Department of Physics, Institute of Chemical Technology,  
BG-1156 Sofia, Bulgaria

(Eingegangen 11. Oktober 1976; in endgültiger Form  
7. Dezember 1977. Angenommen 2. März 1978)

*Physicochemical Properties of Semiconductors in the System  
 $\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$*

Specimens of the system  $\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$  were examined by means of X-ray and differential thermal analysis for  $0 < x < 1$ . The activation energy of the specimens was calculated according to a semi-empirical method on the basis of the known thermodynamic parameters of the components.

(Keywords: Chalcogen phases; Thermal analysis; X-Ray)

### Einleitung

Die Einführung von Schwefel in das System Ge—Se ermöglicht die Herstellung von Halbleitermaterialien mit bemerkenswerten optischen, photoelektrischen und elektrischen Eigenschaften. Das Interesse für Materialien des Systems Ge—S—Se ist kürzlich geweckt worden, nachdem Robbins<sup>1</sup> glasartige Halbleitersysteme mit der Zusammensetzung  $\text{Ge}_2\text{S}_3$ — $\text{Ge}_2\text{Se}_3$  synthetisiert und ihre optischen Eigenschaften untersucht hat. Die Untersuchungsergebnisse der physikalisch-chemischen, elektrischen und photoelektrischen Eigenschaften dieser glasartigen Halbleiter sind von Christov und Kolomiez<sup>2</sup> zusammengefaßt worden. Ihre Experimente haben gezeigt, daß in den Proben ein protoelektrischer Zustand besteht.

In der vorliegenden Arbeit werden einige physikalisch-chemische Eigenschaften von Proben im Schnitt: GeS—GeSe des Systems Ge—S—Se untersucht.

### Experimenteller Teil

Als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Germaniummonosulfid und -monoselenid wurden Germanium mit spezifischem Widerstand von etwa  $60 \Omega \text{ cm}$ , Schwefel (99,995 %) und Selen (99,999 %) verwendet. Germaniummonosulfid und -monoselenid wurden in folgenden Gewichtsverhältnissen eingesetzt:

Gewichtsverhältnisse (%)						
GeS	0	20	40	60	80	100
GeSe	100	80	60	40	20	0

Die Ausgangsstoffe wurden in evakuierte Quarzampullen eingeschlossen. Die zwei Stunden dauernde Synthese wurde in einem mit Vibrierrührwerk versehenen Ofen bei  $800^\circ \text{C}$  durchgeführt. Die Kühlung der Schmelze geschah mit einer Geschwindigkeit von  $1^\circ/\text{min}$ . Das homogenisierende Tempern dauerte bei  $500^\circ \text{C}$  100 Stdn. Die auf diese Weise erhaltenen gut kristallisierten Objekte sind luft- und wasserbeständig. Sie sind grau gefärbt, mit metallischem Glanz. Die hergestellten Proben wurden einer Röntgen- und Differential-Thermoanalyse unterzogen. Die Röntgenogramme wurden mittels eines Diffraktometers TUR M-61 (35 kV, 20 mA,  $1.8 \times 10^3$  Imp/min) aufgenommen. Die Differential-Thermoanalyse wurde mit einem MOM-Gerät der Firma MOMER, Budapest, durchgeführt. Einwaagen der zu analysierenden Proben von 1 g wurden in gut evakuierte Gefäße gesetzt. Als Standard diente geglyhtes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Aufheizgeschwindigkeit betrug  $10^\circ/\text{min}$ .

Die IR-Spektren der Proben wurden mittels eines IR-Spektrophotometers UR-10, C. Zeiss, Jena, im Bereich von  $4 \mu\text{m}$  bis  $25 \mu\text{m}$  aufgenommen; die Proben wurden in Nujol suspendiert. Das spezifische Gewicht wurde nach der Methode des hydrostatischen Wägens ermittelt ( $\text{CH}_2\text{J}_2$ ).

### Ergebnisse und Diskussion

Die Röntgenogramme der Proben im System  $\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$  unterscheiden sich von denjenigen der isotypen Verbindungen GeSe und GeS im wesentlichen nur durch Linienverschiebung. Aus der Gegenüberstellung der Röntgenogramme (Strichdiagramme) kann man schließen, daß die Proben vom System  $\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$  feste Lösungen sind.

Die Gitterparameter wurden durch die analytische Indiziermethode nach *Hess-Lipson* bestimmt<sup>3</sup>. Die Ergebnisse der Indizierung sind in Tab. 1 angeführt. Diese bestätigt, daß die untersuchten Proben feste Lösungen sind.

Der Charakter der Wechselwirkung im System  $\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$  wurde auch mittels Differential-Thermoanalyse der Proben untersucht. Der Kurvenverlauf nach DTA für die Ausgangsstoffe (GeS, GeSe) weist Thermoeffekte auf, die mit den Literaturangaben<sup>4,5</sup> für diese Verbindungen übereinstimmen. Aus den Thermoaufnahmen der Proben aus  $\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$  folgt wieder das Vorhandensein von festen Lösungen. Es wurden außerdem Thermoeffekte beobachtet, die mit polymorphen Umwandlungen zu erklären sind.

Ermittelt wurde das spezifische Gewicht sämtlicher Proben vom System  $\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$ . Die Abhängigkeit des spezifischen Gewichts von der Zusammensetzung der Proben geht aus Tab. 1 hervor. Die erhaltenen Werte für das spezifische Gewicht von GeSe und GeS entsprechen den Angaben in der Literatur<sup>6, 7</sup>.

Tabelle 1. Gitterparameter und Dichte von Ge(S, Se)-Mischkristalle

Anteil an GeS (Mol %)	Gitterparameter (Å)			Dichte g/cm <sup>3</sup>
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
0	4,39	3,83	10,82	5,6 <sub>5</sub>
27	4,37	3,78	10,72	5,1
49	4,35	3,75	10,65	4,6
68	4,34	3,74	10,64	4,3
85	4,32	3,71	10,54	4,1 <sub>5</sub>
100	4,28	3,63	10,47	4,0

Gitterparameter (Å)

Die IR-Absorption der Proben wurde bei Raumtemperatur untersucht. Es stellte sich heraus, daß mit Zunahme an Germaniummonosulfid die Absorptionskante zu größeren Wellenlängen verschoben wird.

An Hand der DTA-Kurven wurden die Schmelzwärme ( $\Delta H_{\text{schm.}}$ ) und die Aktivierungsenergie [ $E_{g\text{exp.}}$ ] der Proben bestimmt. Die Ergebnisse der Bestimmungen werden in Tab. 2 angeführt. Die Aktivierungsenergie wird aus der Steigung der Geraden berechnet<sup>8</sup>, die der Abhängigkeit:  $\ln \Delta t = f(1/T)$  entspricht;  $\Delta t$  ist die Änderung des differentiellen Verlaufes von der Basislinie und  $T$  die Temperatur in K.

Die theoretischen Werte der Aktivierungsenergie der untersuchten Proben vom System  $\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$  wurden nach der halbempirischen Methode von Maslov<sup>9, 10</sup> berechnet. Die Aktivierungsenergie — [ $E_{g(\text{ber.})}$ ] für binäre Lösungen wurde aus der folgenden Gleichung<sup>11</sup> bestimmt:

$$E_{g(\text{ber.})} = \{(a' + a''x) \pm [(b' + b''x) + 0,5(\tau_3' + \tau_3''x)T + (\tau_2' + \tau_2''x) \lg T] T 10^{-4}\} [\text{ev}] \quad (1)$$

Die Zeichen (+) oder (—) werden in die obige Gleichung je nach der Art der untersuchten Reaktion (endo- oder exotherm) eingesetzt. Die Koeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $\tau$  werden an Hand der thermodynamischen Parameter der Ausgangsstoffe (Wärmekapazität bei konstantem Druck, thermodynamisches Potential und Entropie) berechnet<sup>4, 12</sup>. Die Formel (1) ist in einem weiten Temperaturbereich vom absoluten

Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt gültig. Die erhaltenen theoretischen Werte für die Aktivierungsenergie [ $E_{g(\text{ber.})}$ ] der Proben vom System  $\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$  werden in Tab. 2 angeführt und mit den experimentellen Werten für  $-[E_{g(\text{exp.})}]$  aus den DTA-Kurven verglichen. Wie ersichtlich, wurde eine gute Übereinstimmung zwischen  $E_{g(\text{exp.})}$  und  $E_{g(\text{ber.})}$  festgestellt.

Tabelle 2. *Thermodynamische Daten von Ge(S, Se)-Mischkristalle*

Anteil an GeS (Mol %)	$\Delta H_{(\text{schm.})}$ kcal mol <sup>-1</sup>	$E_{g(\text{exp.})}$ ev	$E_{g(\text{ber.})}$ ev
GeS			
0	6,12	1,29	1,18
27	5,81	1,42	1,38
49	4,69	1,64	1,69
68	3,99	1,83	1,86
85	3,12	1,81	1,79
100	3,02	1,80	1,72

Die erstmalig synthetisierten Proben des Systems  $\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}$  sind luft- und wasserbeständig. Mit Hilfe der verwendeten Methoden wird eindeutig nachgewiesen, daß die untersuchten Proben feste Lösungen sind.

### Literatur

- <sup>1</sup> M. Robbins, Int. Konf., Amorphe und flüssige Halbleiter, Ann-Arbor, USA, 1971.
- <sup>2</sup> G. Christov und V. Kolomiets, Konf. Amorphe, flüssige und glasartige Halbleiter, Sofia, Bulgarien, 1972.
- <sup>3</sup> L. Kovba und V. Trunov, Rentgenofasovij analiz, S. 69. Isd. Mosk. Univ. 1969.
- <sup>4</sup> S. Karbanov, Dissertation, Mosk. Gossud. Univ., Moskau, 1970.
- <sup>5</sup> G. Vinogradova und S. Dembovskij, Zh. Neorg. Khim. **13**, 2029 (1968).
- <sup>6</sup> S. Asanabe, J. Phys. Soc. Japan **15**, 6 (1952).
- <sup>7</sup> Z. Tronsil und L. Pajasova, Czech. J. Phys. **B21**, 2, 220 (1971).
- <sup>8</sup> G. Pilojan, Zh. Neorg. Khim. **12**, 602 (1967).
- <sup>9</sup> Ju. Maslov, Dissertation, Polytechn. Hochsch. Leningrad, 1972.
- <sup>10</sup> P. Rymkevitsch und P. Maslov, Zh. Prikl. Khim. **48**, 209 (1975).
- <sup>11</sup> Ju. Maslov, Zh. Prikl. Khim. **48**, 207 (1975).
- <sup>12</sup> P. Rymkevitsch und P. Maslov, Fiz. Tekhn. Poluprovodn. **9**, 2171 (1975).