

УЖГОРОДСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

СЕЙКОВСЬКИЙ ІВАН ДЕЗИДЕРОВИЧ

УДК 537.226.33; 621.315.592

АДСОРБЦІЙНІ І ФОТОЧУТЛИВІ ЕФЕКТИ В ХАЛЬКОГЕНІДНИХ  
СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ-НАПІВПРОВІДНИКАХ

Спеціальність 01.04.10- фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Ужгород - 1995

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики напівпровідників і в НДІ фізики та хімії твердого тіла Ужгородського державного університету

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук,  
професор ПОПИК Ю.В.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,  
професор ДМИТРУК М.Л. (Інститут фізики  
напівпровідників НАН України, м.Київ);

доктор фізико-математичних наук,  
професор ГЕРЗАНИЧ О.І. (УжДУ).

Провідна установа: Львівський державний університет ім.І.Франка.

Захист відбудеться "2" вересня 1995 р. о 14 годині в аудиторії № 181 на засіданні спеціалізованої ради К 15.01.05 по захисту дисертацій на здобуття вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук при Ужгородському державному університеті (294000 м.Ужгород, вул.Підгірна,46).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Ужгородського державного університету (м.Ужгород, вул.Капітульна, 9).

Автореферат розісланий "7" серпня 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
ради, доктор фізико-математичних  
наук, професор

*[Handwritten signature]*

БЛЕЦКАН Д.І.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00755467 (Y)

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Якщо властивості окисних сегнетоелектриків досліджені досить повно, то халькогенідні сегнетоелектрики (СЕ) з добре вираженими напівпровідниковими властивостями вивчені значно менше, хоча їм присвячена значна кількість робіт [1]. В нелегованих кристалах окисних СЕ концентрація вільних носіїв заряду дуже мала і тому вони не відіграють помітної ролі у формуванні сегнетоелектричних властивостей. Цілком інша картина має місце в сегнетоелектриках-напівпровідниках, де врахування участі електронної підсистеми в процесах фазових переходів, екрануванні спонтанної індукції, формуванні доменної структури, поляризації і переполіризації - просто необхідне. Саме дослідженню взаємозв'язку зміни стану електронної підсистеми в об'ємі і електронного стану поверхні зі зміною напівпровідникових і сегнетоелектричних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників і присвячена дана дисертаційна робота. Способами керування електронною підсистемою обрано адсорбцію неполярних  $H_2$  (донор) і  $O_2$  (акцептор) та полярних  $H_2O$  і  $CH_3OH$  молекул, а також освітлення (фотозбудження).

Основна увага приділена дослідженню тих механізмів адсорбції, при яких має місце відчутна взаємодія адсорбованих молекул з електронною підсистемою адсорбента, а через неї і з поляризацією сегнетоелектрика.

**Об'єкт дослідження.** В якості об'єкта дослідження нами обрано монокристалічні зразки  $Sn_2P_2S_6$ ,  $Sn_2P_2Se_6$  і  $Ag_3AsS_3$ . Спільним для них є наявність при певних умовах структурних фазових переходів (ФП) I і II роду з утворенням в температурному інтервалі між ними неспіврозмірної фази (НСФ). Особливістю діаграм станів цих кристалів є наявність точки Ліфшица - потрійної точки, яка відділяє переходи другого роду із високосиметричної парафази (ПФ) в співрозмірну їй низькосиметричну сегнетофазу (СФ) від переходів другого роду в неспіврозмірну фазу. Вплив електронного стану поверхні, адсорбції і фотозбудження в кожній із цих фаз на електропровідність, параметри локальних рівнів, процеси поляризації і

переполаризації, діелектричну проникність практично не досліджувались. Сегнетоелектрики типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  перспективні і для практичного використання.

**Мета роботи** - дослідити вплив зміни стану електронної підсистеми на електро- і фотопровідність, фотополяризаційні ефекти, поляризаційні і діелектричні властивості халькогенідних сегнетоелектриків-напівпровідників із неспіврозмірною фазою.

Для досягнення поставленої мети виявилось необхідним:

- створення високовакуумної установки з вакуумом  $6 \times 10^{-7}$  Па, забезпечення мас-спектрометричного контролю складу залишкових газів і адсорбтів, виконання досліджень в інтервалі температур 80 - 400К;
- проведення досліджень впливу адсорбції і фотозбудження на напівпровідникові властивості в СЕФ, НСФ і ПФ: електропровідність, фотопровідність, параметри поверхневих і об'ємних локальних рівнів;
- дослідження ролі електронного стану поверхні, адсорбції і освітлення в сегнетоелектричних властивостях: величини поляризації уніполярних зразків, параметрів процесу переполаризації, діелектричної проникності;
- вивчення впливу адсорбції і освітлення на властивості неспіврозмірної фази.

**Наукова новизна** роботи полягає в тому, що в ній вперше проведені комплексні експериментальні дослідження електронних процесів при адсорбції і фотозбудженні в халькогенідних сегнетоелектриках-напівпровідниках  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  і  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , показана їх визначальна роль не тільки в поверхневих, але і об'ємних властивостях монокристалічних зразків малих розмірів. Дослідження адсорбції проведено як на реальній, так і очищеній (близькій до атомарно-чистої) поверхні зразків. До найбільш важливих наукових результатів відносяться:

1. Аномалії струмів термодеполаризації і діелектричної проникності в  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  в області 100-130К обумовлені не структурними фазовими переходами, а упорядкуванням наявних і фотоіндукованих дефектів у полярному стані кристалу за

рахунок фонон-дефектного механізму взаємодії, при цьому важливу роль відіграє концентрація вільних носіїв заряду.

2. Вперше показана можливість, на прикладі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , керування при допомозі адсорбції в широких межах заповнення локальних станів, розташованих не тільки в приповерхневій області просторового заряду (ОПЗ), але і в об'ємі монокристалічних зразків, їх роль, в кінетичних явищах.
3. Дослідженнями процесу переполаризації розкрито механізм переключення доменів у  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , вивчено характер впливу адсорбції дипольних молекул на процес переполаризації.
4. Вперше вивчено вплив адсорбції на властивості неспіврозмірної фази у власному сегнетоелектрику  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Встановлено, що при збільшенні тиску полярних молекул адсорбата при досягненні моношарового заповнення, починається аномальне зростання діелектричної проникності ( $\epsilon$ ), яке супроводжується збільшенням температурного гістерезису  $\epsilon$  в області ФП 1-го роду СЕФ-НСФ, що пов'язується з формуванням доменоподібної періодичної структури в НСФ.
5. Освітлення зразків  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в області НСФ при охолодженні викликає появу значної фото-е.р.с., яка із-за лабільності полідоменної структури (солітонів) здатна при інтенсивності фотозбудження на кілька порядків меншій ніж в СЕФ, істотно підвищити уніполярність зразків. Екранування фотостимульованої поляризації нерівноважними носіями заряду та їх захоплення на глибокі локальні стани приводить до спостережуваного ефекту збільшення пірозаряду у всій області існування НСФ при наступному нагріванні зразка.

#### Практична цінність результатів роботи:

1. Розроблено спосіб вимірювання тиску газів, який ґрунтується на впливові адсорбції на величину "внутрішнього" ефекту поля. Виготовлені і пройшли випробування лабораторні зразки датчиків тиску газів.

2. Запропонована методика ідентифікації поверхневих і об'ємних локалізованих станів, в основу якої покладена зміна адсорбцією "внутрішнього" ефекту поля і положення рівня хімпотенціалу в об'ємі зразка.
3. Виявлена висока поверхнева фотопровідність монокристалів пруститу  $\text{Ag}_3\text{AsS}_5$  (детектуюча здатність  $D^* \sim 10^9 \text{ Мгц}^{1/2} \text{ Вт}^{-1}$ ), яка по чутливості на два порядки перевищує об'ємну. Тому прустит є перспективним матеріалом для виготовлення приймачів випромінювання.

**На захист вносяться такі положення:**

1. Наявність в пруститі внутрішнього поля і при  $T > 60\text{K}$  - основна причина анізотропії поверхневої провідності і фотопровідності, наявності високої індукованої власної і домішкової фотопровідності в інтервалі температур  $60 < T < 170\text{K}$ , аномалій діелектричної проникності та термодеполізаційного струму в області  $100\text{-}130\text{K}$  при швидкостях нагріву зразків  $\geq 0,5 \text{ K/c}$ .
2. За допомогою адсорбції можливе кероване заповнення локалізованих станів, розташованих як на поверхні, так і в об'ємі сегнетоелектричних зразків; адсорбційна методика ідентифікації просторового розподілу локалізованих станів електронів в забороненій зоні сегнетоелектриків-напівпровідників.
3. В халькогенідних сегнетоелектриках-напівпровідниках типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  адсорбцією можна контролювано змінювати в широких межах величину поляризації полідоменних зразків, параметри процесу їх переполяризації, термодинамічні параметри в околі фазових переходів.
4. Електронні процеси на поверхні кристалів типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  суттєво впливають на діелектричну проникність, характер її температурної залежності в області фазових переходів. Адсорбцією дипольних молекул на кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в області НСФ можливо трансформувати синусоїдальну хвилю поляризації в періодичну полідоменну структуру - солітонну решітку, дуже чутливу до дії зовнішніх факторів.

5. Освітлення зразків  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  із області власного поглинання в НСФ при  $T_1 > T_2$ , в процесі охолодження приводить до появи фотополяризаційного ефекту, який полягає у зростанні поляризації в сегнетофазі. Цей ефект можна підсилити адсорбцією дипольних молекул.

**Апробація роботи.** Основні результати роботи доповідалися і обговорювалися на наступних конференціях, симпозиумах і нарадах:

1. IX Всесоюзном совещании по сегнетозлектричеству /г.Ростов-на Дону, 1979/.
2. Республіканській нараді по фотоелектричних явищах в напівпровідниках /м.Ужгород, 1979/.
3. II Всесоюзной научно-технической конференции "Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников", /г.Черновцы, 1986/.
4. IX Всесоюзном симпозиуме "Электронные процессы на поверхности и в тонких слоях полупроводников" /г.Новосибирск, 1988 /.
5. Международной конференции по физике сегнетозлектриков /г.Тверь, 1992/.
6. Ukrainian-Polish and East-European workshop on ferroelectricity and phase transitions /Uzhorod - V.Remety, Ukraine, 1994/.
7. Щорічних наукових конференціях Ужгородського державного університету /м.Ужгород, 1980-1992 рр./.

**Публікації.** По матеріалах дисертації опубліковано 13 робіт, перелік яких приведено в кінці автореферату.

**Об'єм і структура роботи.** Дисертація складається із вступу, чотирьох глав, заключення і списку літератури. Вона містить 168 сторінок машинописного тексту, в тому числі 60 малюнків і список літератури з 159 найменувань.

## КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульована мета роботи, визначена наукова новизна і практична цінність отриманих результатів, приведені основні положення, які виносяться на захист, а також коротка анотація дисертаційної роботи.

Перша глава присвячена викладу методик експерименту. Для сегнетоелектриків-напівпровідників властивості суттєво різні в параелектричній і сегнетоелектричній фазах. А тому для кожної фази необхідний свій комплекс методик. Для адсорбційних досліджень вкрай необхідна надвисоковакуумна установка, набір чистих газів-адсорбатів. При вивченні напівпровідникових властивостей нами використані методики вимірювання темної і фотопровідності, часів релаксації фотопровідності при постійному і змінному вимірювальних електричних полях, контактної різниці потенціалів (КРП) і термостимульованої провідності в різних режимах, а сегнетоелектричних властивостей - методики визначення поляризації по пірострумах і петлях діелектричного гістерезису, коерцитивного поля, часів переключення поляризації, діелектричної проникності і діелектричних втрат.

У другій главі викладені результати дослідження фотоелектричних і фотополаризаційних явищ в монокристалах пруститу і вплив на них адсорбції. В 1974 р. в роботі [2] вперше виявили пірострум в пруститі в області 100-110 К і пов'язали його появу з наявністю в цій області фазового переходу. Послідуючі дослідження показали, що в пруститі існують три низькотемпературні фазові переходи: симетрична фаза ( $C_{3v}^6, V$ )  $\leftarrow^{60K}$  неспіврозмірна фаза ( $C_{3v}$ )  $\leftarrow^{48K}$  співрозмірна фаза ( $C_{3v}^6, 27V$ )  $\leftarrow^{26K}$  сегнетофаза ( $C_2, V$ ), а також фотоіндукований фазовий перехід в області 210 К. Оскільки в області 60 - 210К фазових переходів не виявлено, то природа піроструму при  $T \approx 105K$  залишалась не з'ясованою. Тому виникла необхідність більш ґрунтовних досліджень властивостей пруститу при  $T > 60 K$ .

Нами проведено дослідження факторів, які впливають на пірострум в області  $\sim 105\text{K}$ . Вияснилося, що величина і форма піроструму залежить від природи контактів, напрямку поляризуючого поля, освітлення зразка і швидкості нагріву. Пірострум найбільш чітко проявлявся при певному напрямку поляризуючого поля і освітленні зразка в процесі охолодження, коли швидкість нагріву перевищувала  $0,5\text{ K/c}$ . При швидкостях нагріву  $\sim 0,1\text{ K/c}$  і менших пірострум в околі  $105\text{ K}$  ніяких аномалій не виявляв. При цьому аномалії діелектричної проникності виражені слабо.

Висока чутливість піроефекта до фотозбудження спонукали нас дослідити фотоелектричні властивості пруститу. Із температурних залежностей спектрального розподілу фотопровідності випливає, що в області  $100-120\text{K}$  має місце сильне температурне гасіння фотопровідності. Виявлено два часи релаксації фотопровідності, величини яких різняться на кілька порядків, на температурних залежностях яких в області  $100-110\text{K}$  спостерігаються також аномалії. Із температурних залежностей часів релаксації фотопровідності, провідності, температурного гасіння фотопровідності нами виявлено цілий набір локальних рівнів:  $\Delta E_1 = 0,08 \pm 0,02/\text{eV}$ ,  $\Delta E_2 = 0,12 \pm 0,02/\text{eV}$ ,  $\Delta E_3 = 0,22 \pm 0,02/\text{eV}$  і  $\Delta E_4 = 0,60 \pm 0,05/\text{eV}$ . Аналіз показує, що температурне гасіння фотопровідності обумовлене перетворенням рівня  $E_3$  із рівня прилипання для електронів у канал повільної рекомбінації. Виявлено фотоіндуковану власну і довгохвильову фотопровідність та фотодіелектричний ефект - зростання  $\epsilon$  при фотозбудженні зразка.

Нами проведено також дослідження впливу адсорбції і стану поверхні на темнову і фотопровідність, контактну різницю потенціалів в інтервалі температур  $80-400\text{ K}$ . Виявлено високу поверхневу фоточутливість граней (001) (чутливість по Джонсу  $\sim 10^9\text{ мГц}^{1/2}\text{Вт}^{-1}$ ), яка на два порядки перевищує об'ємну чутливість.

Значно більша поверхнева фотопровідність граней (001) порівняно з об'ємною. суттєвий вплив електронного стану поверхні на об'ємні темнову і фотопровідність піддаються поясненню при припущенні, що реальні кристали пруститу знаходяться в

заполяризованому стані (в них є внутрішні електричні поля) і при  $T > 60\text{K}$ . В такому разі аномалії пірокоефіцієнта в області  $\sim 105\text{K}$  дійсно обумовлені не структурними фазовими переходами, а істотною зміною параметрів локалізованих у забороненій зоні електронних станів і наступним упорядкуванням термічно іонізованих і фотоіндукованих дефектів під дією внутрішнього електричного поля. Тому струми в області  $100\text{-}120\text{K}$  не є пірострумами, а являються струмами термодеполаризації.

В роботі запропоновано можливий механізм фотоіндукованої довгочасової залишкової провідності.

В третій главі приведені результати дослідження впливу зміни стану електронної підсистеми на напівпровідникові і сегнетоелектричні властивості монокристалічних зразків  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

Особливістю сегнетоелектриків-напівпровідників є те, що для них існує можливість реалізувати термостимульовану провідність (ТСП) у фотоелектретному режимі на "внутрішньому" ефекті поля - наявність спонтанної поляризації обумовлює появу деполаризуючого поля, величина якого найбільша у приконтактних областях. Завдяки цьому на кривих ТСП, знятих у фотоелектретному режимі на внутрішньому полі, повинні проявлятися рівні прилипания, розташовані на поверхні і в області просторового заряду у торців доменів, а для кривих ТСП, знятих у звичайному і фотоелектретному режимах, проявляються як поверхневі, так і об'ємні локальні рівні прилипания.

У фотоелектретному режимі на внутрішньому полі на ТСП виявлено тільки один рівень з енергією  $\Delta E_2 = (0,40 \pm 0,05) \text{eV}$ , в той час, як в інших режимах проявлялися два рівні:  $\Delta E_1 = (0,19 \pm 0,05) \text{eV}$  і  $\Delta E_2 = (0,40 \pm 0,05) \text{eV}$ . Із того факту, що на кривих ТСП на внутрішньому полі проявлявся тільки рівень  $E_2$ , можна припустити, що локальні стани, які його обумовлюють, зосереджені у приконтактних ОПЗ. Якщо це так, то на заповнення електронами рівня  $E_2$  повинні суттєво впливати величина поляризації зразка та умови її екранування, які можна змінювати зовнішнім полем і адсорбцією. Як

слідують із експерименту, не змінюючи енергетичного положення рівнів адсорбція молекул  $\text{CH}_3\text{OH}$  сильно впливає на заповнення центрів прилипания: із зростанням тиску парів від  $4 \times 10^{-3}$  до 40 Па спостерігається збільшення заповнення  $N_1$  рівня  $E_1$  приблизно в 50 разів і зменшення заповнення  $N_2$  рівня  $E_2$  майже в 300 разів. Ще більш суттєвий перерозподіл заповнення рівнів  $E_1$  і  $E_2$  можна реалізувати адсорбцією кисню.

Враховуючи те, що на ТСП у фотоелектретному режимі на внутрішньому полі проявляється тільки рівень  $E_2$ , а адсорбцією  $\text{CH}_3\text{OH}$  і кисню можна домогтися того, що на кривих ТСП цей рівень взагалі не проявиться, нами зроблено висновок, що локальні центри з енергією  $E_2$  локалізовані в приконтактних ОПЗ і приймають активну участь у екрануванні спонтанної поляризації. Одержані результати дають підставу стверджувати, що електричним полем і адсорбцією можна в широких межах керувати заповненням локалізованих станів, а дослідженнями ТСП в різних режимах з використанням адсорбції можна провести ідентифікацію просторового розташування цих станів в сегнетоелектриках-напівпровідниках.

Нами проведені також дослідження темної провідності і спектрального розподілу фотопровідності монокристалічних зразків  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в інтервалі температур 80-350K та впливу на них адсорбції.

Із результатів по впливу адсорбції на сегнетоелектричні властивості  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  відзначимо наступне:

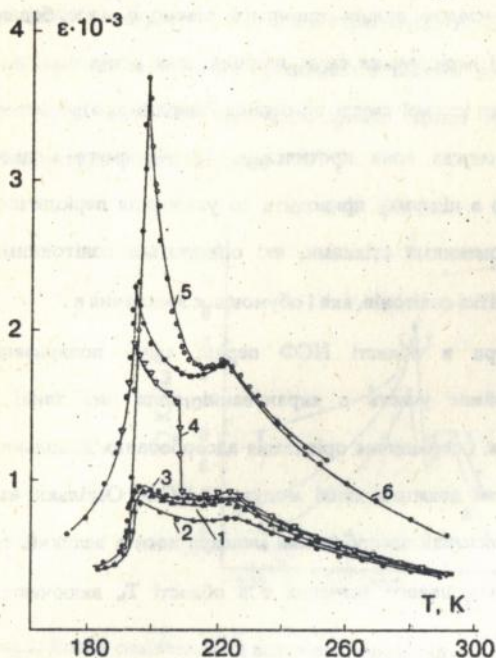
а) адсорбцією можна керувати в широких межах величинами поляризації полідоменних зразків та діелектричної проникності, змішувати температуру фазового переходу та змінювати термодинамічні параметри в околі ФП, які визначаються із  $\epsilon(T)$ ;

б) досліджено механізм переполіаризації. Із температурних і польових залежностей часів переполіаризації випливає, що в досліджених зразках наявні два сорти доменів, які характеризуються різними енергіями ( $F_1 = 0,9 \pm 0,1$  еВ,  $F_2 = 0,6 \pm 0,1$  еВ) і критичними полями ( $\alpha = 120 \pm 10$  кВ/м,  $\alpha = 460 \pm 30$  кВ/м) зародкоутворення антипаралельних доменів. Виявлено значний вплив на ці параметри адсорбції

дипольних молекул. Більш "жорсткі" домени, які перемикаються тільки в полях більших 120 кВ/м при  $T \geq 320\text{K}$ , це - домени, торці яких виходять на бічні поверхні зразка, вони закріплені полем ОПЗ. При розгляді механізму переполаризації і співставленні експериментальних і теоретичних кривих струмів переполаризації встановлено, що ймовірність зародкоутворення ізольованих антипаралельних доменів в приконтактній ОПЗ  $R_c$  на бокових доменних стінках  $R^*$  і на передній доменній стінці  $R_f$  - величини одного порядку, що обумовлює специфічну форму доменів і проявляється на формі кривих струмів переполаризації.

В четвертій главі приведені результати дослідження властивостей неспіврозмірної фази власного сегнетоелектрика-напівпровідника  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Вперше температурна залежність  $\epsilon$  для цих кристалів досліджувалась в роботі [3], де висловлена думка, що спостережувана експериментальна залежність  $\epsilon(T)$  може бути обумовлена накладанням вищих гармонік на основну синусоїдальну хвилю модуляції структури. Оскільки нами виявлено значний вплив адсорбції на  $\epsilon(T)$  для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , то було цікаво дослідити вплив адсорбції на поведінку  $\epsilon$  в області НСФ. Оскільки НСФ не є уніполярною, то адсорбція неполярних молекул  $\text{H}_2$  і  $\text{O}_2$  слабо впливає на  $\epsilon(T)$ . Результати дослідження впливу адсорбції метилового спирту на  $\epsilon$  представлені на мал. 1. Частота вимірюючого поля 50 кГц. Із кривої 1 випливає, що при вимірюваннях у вакуумі  $7 \times 10^{-7} \text{Па}$  при очищеній поверхні зразків внесок вищих гармонік у величину  $\epsilon$  дуже малий. А це означає, що при наявності очищеної поверхні періодична доменоподібна структура в НСФ не формується і на величині  $\epsilon$  не проявляється.

Аналогічні результати нами одержані і при адсорбції  $\text{O}_2$  (крива 2) і низьких тисках парів  $\text{CH}_3\text{OH}$  (крива 3). Однак при тисках парів метилового спирту  $P=3-13 \text{Па}$  з пониженням температури в області НСФ спостерігається різке зростання  $\epsilon$  (крива 4).



**Мал.1.** Температурна залежність діелектричної проникності монокристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ : 1- у вакуумі,  $P=7 \times 10^{-7}$  Па; 2- у кисні,  $P=10$  Па; 3- в парах метилового спирту  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $P=2$  Па; 4-  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $P=3$  Па, перше охолодження; 5- нагрів при  $P=3$  Па; 6- повторне охолодження при  $P=3$  Па. Тиск приведений при температурі 208 К.

При наступному нагріванні зразка в парах  $\text{CH}_3\text{OH}$  крива 5 лежить значно вище у всій області НСФ, ніж для вакууму (крива 1). Двогодинне експонування при тиску адсорбата  $\sim 10$  Па в процесі охолодження при температурах 194 К і 195 К, близьких до  $T_c$ , хоч і приводить до деякого зростання  $\epsilon$ , все-таки ці значення значно нижчі, ніж значення  $\epsilon$  при цих самих температурах при наступному нагріванні зразка із сегнетофази.

Сукупність експериментальних даних по впливу адсорбції дипольних молекул на  $\epsilon(T)$  нами інтерпретується слідуючим чином. В НСФ хвиля поляризації направлена так, що приповерхневі елементарні комірки мають відмінні від нуля дипольні моменти, направлені вздовж полярної осі. При слабому заповненні поверхні адсорбованими молекулами орієнтована адсорбція молекул має місце тільки в областях "гребнів" синусоїдальної хвилі поляризації; за межами цих областей орієнтація адсорбованих молекул довільна. При наближенні заповнення поверхні зразка адсорбованими

молекулами до моношарового внаслідок диполь-дипольної взаємодії адсорбовані молекули вишиковуються у вигляді періодичних смуг, ширина яких рівна половині довжини хвилі поляризації. В межах кожної смуги орієнтація диполів адсорбованих молекул однакова, а в сусідніх смугах вона протилежна. Кожна смуга ініціює формування домена в кристалі, що в підсумку приводить до утворення періодичної доменної структури з тонкими доменними стінками, які описуються солітонними розв'язками, тобто утворюється решітка солітонів, яка і обумовлює зростання  $\epsilon$ .

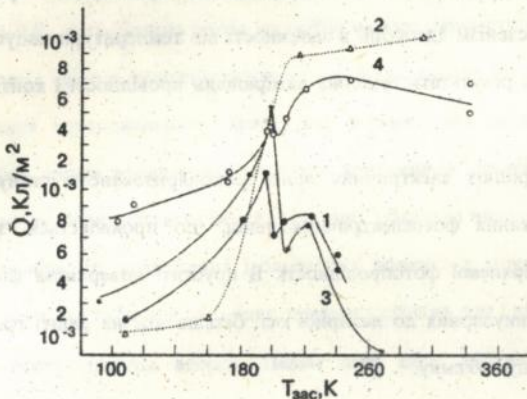
При підвищенні температури в області НСФ період хвилі поляризації зменшується, а заряд, який приймає участь в екрануванні поля цієї хвилі і локалізований на рівнях прилипання, і періодична орієнтація адсорбованих дипольних молекул не слідують за зменшенням довжини хвилі модуляції НСФ. Оскільки час розсмоктування цього заряду і реорієнтації адсорбованих молекул досить великий, то це може бути однією із причин завишеного значення  $\epsilon$  в області  $T_1$ , включаючи частково і парафазу.

Отже, адсорбція дипольних молекул сприяє трансформуванню синусоїдальної хвилі поляризації в НСФ в решітку солітонів, яка є дуже чутливою до зовнішніх впливів. Підтвердженням цього є виявлений і досліджений нами фотополяризаційний ефект - зростання поляризації в сегнетофазі при освітленні зразка із області власного поглинання в НСФ при  $T_1 > T > T_c$  в процесі охолодження.

Величина поляризації визначалась по піроструму в процесі нагрівання шляхом графічного інтегрування в інтервалі температур від 180К до  $T_1$ , або до точки перетину кривою піроструму осі температур. Освітлення зразка під час охолодження від 290 до 90К приводить до зростання піроряду  $Q$  більше ніж на два порядки і виникненню двох широких максимумів термодеполізаційного струму (ТДС) в інтервалі температур 100-110К і 150-160К з  $Q \sim 10^8 \text{ Кл/см}^2$ .

Для в'яснення ролі фотозбудження в різних фазах в зміні величини поляризації була проведена серія експериментів, в яких охолодження зразка проводилось в темноті

до деякої температури. Потім він термостабілізувався і освітлювався на протязі 20 хв; далі охолодження зразка проходило в темноті до 90К. Результати показують чітку залежність величини пірозаряду (мал.2, крива 1) і форми кривої піроструму від температури фотозбудження.



Мал.2. Вплив освітлення на величину пірозаряду: 1,2 - у вакуумі; 3,4 - в атмосфері  $O_2$ ,  $P = 10$  Па; 1,3 - наświetка лише при фіксованій  $T_{зас}$  на протязі 20 хв; 2,4 - наświetка неперервно при охолодженні від  $T_{зас}$  до 90 К.

В цьому випадку найбільше зростання пірозаряду (поляризація) спостерігається при  $T_{зас} \geq T_c$ . Однак величина  $Q$  в 5-10 раз є меншою, ніж у випадку неперервного освітлення зразка в процесі його охолодження від 290 до 90К (крива 2). Якщо ж освітлення зразка проводить в процесі охолодження від 273К до  $T_i$  (область ПФ), то із збільшенням інтервалу фотозбудження  $Q$  дещо зростає, але величина пірозаряду значно менша, ніж коли освітлювати зразок тільки від  $T_i$  до 90К; при цьому суттєво різняться і форми кривих пірострумів. Тут наяву фотополяризаційна пам'ять, яка найбільш чітко проявляється при освітленні зразка в області НСФ, тривалість якої  $\downarrow$  величина ефекту на кілька порядків більша, ніж у звичайних напівпровідниках-сегнетоелектриках без НСФ. В роботі викладено один із можливих механізмів фотополяризаційного ефекту.

Основні результати дисертаційної роботи, які представляють науковий і практичний інтерес, сформульовані у вигляді слідуєчих висновків:

1. Незважаючи на практично повну оборотність адсорбції при  $T=300\text{K}$ , що здавалось би свідчить про фізичну форму адсорбції, вона суттєво впливає на електрофізичні властивості халькогенідних сегнетоелектриків-напівпровідників. При цьому може змінюватися і механізм адсорбції в залежності від температури напуску адсорбата, про що свідчать результати сумісних вимірювань провідності і контактної різниці потенціалів.
2. Наявність внутрішніх електричних полів (поляризованого стану) впливає на характер протікання фотоелектричних явищ, що проявляється, зокрема, і на анізотропії поверхневої фотопровідності. В пруститі поверхнева фотопровідність граней, перпендикулярних до полярної осі, більша ніж на решті граней і на два порядки перевищує об'ємну.
3. На підставі результатів комплексних температурних досліджень показано, що максимуми пірокоефіцієнта і діелектричної проникності в пруститі в області  $100\text{--}130\text{K}$ , одержані в квазістатичному режимі при швидкостях нагріву більших  $0,5\text{ K/s}$ , обумовлені не структурним фазовим переходом, а упорядкуванням термоіонізованих і фотоіндукованих дефектів у полярному стані кристалу за рахунок фонон-дефектного механізму взаємодії; при цьому важливу роль відіграє концентрація вільних носіїв заряду.
4. Дослідженнями електропровідності та термостимульованої провідності в різних режимах показана можливість керування за допомогою електронного стану поверхні заповненням локалізованих станів в забороненій зоні, розташованих як на поверхні, так і в об'ємі сегнетоелектричних зразків, а разом з цим і їх напівпровідниковими властивостями. Запропонована методика ідентифікації поверхневих і об'ємних локалізованих станів в сегнетоелектриках -напівпровідниках.

5. На прикладі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  підтверджено, що адсорбцією молекул по донорному ( $\text{H}_2$ ), акцепторному ( $\text{O}_2$ ) і дипольному ( $\text{CH}_3\text{OH}$  і  $\text{H}_2\text{O}$ ) механізмах можна в широких межах керувати величиною поляризації полідоменних сегнетоелектриків-напівпровідників.
6. Досліджена роль електронних процесів при адсорбції в механізмі переполіаризації кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , встановлено вплив адсорбції на такі параметри цього процесу як критичне поле і енергія зародкоутворення антипаралельних доменів, коерцитивне поле, величина перемикаючого заряду, час перемикання поляризації; виявлена наявність двох сортів доменів, які різняться критичними полями і температурою переключення; вивчено механізм переполіаризації, показана необхідність врахування не тільки імовірності зародження ізольованих доменів у приконтактній ОПЗ і імовірності зародкоутворення на бічних доменних стінках, але і кінчної імовірності ( $R_f \leq 0,5$ ) росту доменів вперед. Певно саме цією обставиною обумовлена "сигароподібна" форма доменів.
7. Електронні процеси при адсорбції суттєво впливають на діелектричну проникність. В  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  це проявляється на зміні термодинамічних параметрів в околі фазового переходу, які визначаються із температурної залежності  $\epsilon$ :  $C_k$ ,  $T_c$  і  $\Delta T_f$ . Для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  показано, що при чистоті поверхні, близькій до атомарно чистої, в НСФ при пониженні температури до  $T_c$  вищі гармоніки вносять малий вклад в  $\epsilon$ ; трансформувати синусоїдальну хвилю поляризації в періодичну доменоподібну структуру (солітонну решітку) можна адсорбцією дипольних молекул.
8. В  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  виявлено фотополяризаційний ефект - зростання поляризації в сегнетофазі при освітленні зразка із області власного поглинання в НСФ ( $T > T_c$ ) в процесі охолодження; ефект можна підсилити адсорбцією дипольних молекул, він зберігається тривалий час при витримці зразка при  $T < T_c$  і стирається прогріванням до  $T \geq 300\text{K}$ .

ЛІБ ім. В. Стефанива  
АН України

9. Розроблено спосіб вимірювання тиску газів, який базується на впливі адсорбції на величину "внутрішнього" ефекту поля. Виготовлені і випробувані лабораторні взірці датчиків тиску.

**Результати дисертації опубліковані в наступних роботах:**

1. Попик Ю.В., Жихарев В.Н., Сейковский И.Д. Необычные поверхностные эффекты в полупроводниках-сегнетоэлектриках // Тез.докл. IX Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству. Ростов-на-Дону.- 1979.- ч.2.- С.43.
2. Сейковский И.Д., Попик Ю.В. Особенности фотопроводимости в сегнетоэлектрике  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при адсорбции молекул  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  // Тез.докл. Республиканской конференции "Фотозлектрические явления в полупроводниках". Ужгород, 1979.- С.198-199.
3. Попик Ю.В., Сейковский И.Д. Влияние электронного состояния поверхности на свойства монокристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // Сложные полупроводники /получение, свойства, применение/. Ужгород.- 1981.- С.35-39.
4. Попик Ю.В., Сейковский И.Д., Жихарев В.Н. Влияние адсорбции на полупроводниковые свойства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // Тез.докл. II Всесоюзн.конф. "Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников".- Черновцы.- 1986.- Т.2.- С.157.\*
5. Попик Ю.В., Жихарев В.Н., Сейковский И.Д. Особая роль адсорбции дипольных молекул в формировании свойств несоизмерной фазы  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  //IX Всесоюзный симпозиум "Электронные процессы на поверхности и в тонких слоях полупроводников". Ч.2. Новосибирск.- 1988.- С.126-127.
6. Попик Ю.В., Сейковский И.Д., Жихарев В.Н. Влияние адсорбции полярных молекул на формирование солитонов в НСФ собственного сегнетоэлектрика  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // ФТТ.- 1988.- Т.30, № 3.- С.870-872.
7. Попик Ю.В., Сейковский И.Д. Электронное состояние поверхности и фотозлектрические свойства прустита //УФЖ.- Т.34, №10.- 1989.- С.1559-1564.

8. Попик Ю.В., Жихарев В.Н., Сейковский И.Д. Влияние "собственного" эффекта поля на термостимулированную проводимость сегнетоэлектриков-полупроводников// Известия вузов. Физика.- 1990.- №3.-С.86-89.
9. Попик Ю.В., Жихарев В.Н., Сейковский И.Д. Роль адсорбции дипольных молекул в формировании свойств несоразмерной фазы // Поверхность. Физика, химия, механика.- 1990.- № 1.- С.13-17.
10. Сегнетоэлектрики-полупроводники как поверхностно-чувствительные материалы для электроники/ Попик Ю.В., Жихарев В.Н., Сейковский И.Д., Козусенок А.В.// Полупроводниковые материалы и устройства на их основе для оптоэлектроники. Сб. научных трудов.- Киев: УМКВО.- 1991.- С.102-111.
11. Фотополяризационный эффект в монокристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  /Попик Ю.В., Сейковский И.Д., Долиннич А.И., Когут М.М.// ФТТ.- 1992.- Т.34, №6.- С.1865-1871.
12. Попик Ю.В., Жихарев В.Н., Сейковский И.Д. Переполяризация и фотополяризация монокристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S},\text{Se})_6$  // Тез. Докл. XIII конференции по физике сегнетоэлектриков. Тверь, 1992. Т.1. - С.152.
13. Popik Y.V., Zhigarev V.N., Sejkovskij I.D. Surface effects manifestation in polarization and repolarization processes in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  single crystals// Ukrainian-Polish and East-European workshop on ferroelectricity and phase transitions. - Uzhorod.- V.Remety, Ukraine, 1994.

#### Цитована література:

1. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Сегнетоэлектрики семейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Свойства в окрестности точки Лифшица.- Львов.- 1994.- С.264.
2. Фотоэффект в монокристаллах прустита /Семак Д.Г., Михалько И.П., Попик Ю.В. и др.// ФТТ.- 1974.- Т.8, в.7.- С.1266-1269.
3. Майор М.М., Коперлес Б.М., Высочанский Ю.М., Гурзан М.И. Фазовые переходы в кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  // ФТТ.- 1984.- Т.26, №3.- С.690-695.

**Ключові слова:** сегнетоелектрик, сегнетофаза, парафаза, неспіврозмірна фаза, фазовий перехід, поляризація, діелектрична проникність, пірострум, домен, адсорбція, фотозбудження.

**Сейковський І.Д.** *Адсорбційні і фоточувствительні ефекти в халькогенідних сегнетоелектриках-полупроводниках.*

Дисертація на соискання ученої ступені кандидата фізико-математических наук по спеціальності 01.04.10- фізика полупроводників і діелектриків. Ужгородський державний університет, Ужгород, 1995 г.

Захищається 13 научних робіт, що містять експериментальне дослідження впливу адсорбції і фотовозбудження на полупроводникові і сегнетоелектричні властивості монокристалів  $Ag_3AsS_3$ ,  $Sn_2P_2S_6$  і  $Sn_2P_2Se_6$ . Результатом роботи є: розкриття механізму аномальних властивостей пруститу в області 100-120К; можливість управління адсорбцією заповненням локальних станів, величиною поляризації, параметрами процесу переполяризації, температурної залежністю діелектричної проникності в  $Sn_2P_2S_6$ , показана особа роль адсорбції дипольних молекул і фотовозбудження в формуванні властивостей несоразмерної фази  $Sn_2P_2Se_6$ .

**Sejkovskij I.D.** *Adsorptional and photosensitive effects in chalcogenide ferroelectrics semiconductors.*

Thesis is applied for a degree of Candidate of Science in specialized fields of physics of Semiconductors and dielectrics.

Sejkovskij Ivan Deziderovich Uzhorod State University, Uzhorod, 1995.

Thirteen papers are applied for a higher degree contained results of experimental study of the influence of adsorption and photoexcitation on semiconducting and ferroelectrical properties of  $Ag_3AsS_3$ ,  $Sn_2P_2S_6$  and  $Sn_2P_2Se_6$ . The results of this work demonstrate the possibilities for controlling the adsorption by filling the local states, magnitude of natural and residual polarization, parameters of overpolarization, temperature dependence of dielectric permittivity in  $Sn_2P_2S_6$ . Also shown is the specific role of adsorption of dipole molecules and photoexcitation in determining the properties of incommensurate phase for  $Sn_2P_2Se_6$ .



зідписано до друку 7.08.95. Формат 60 x 84/16. Друк. арк. 1,25.

Зам. 1291. Тир. 100.

Виробничо-видавничий комбінат "Патент", м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101.



454891

AB 32.877

**AB 32.877**