

# ÜBER EINIGE ELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN DER GRATONITEINKRISTALLE

Von

CS. LOBODA, J. KISPÉTER\* und B. RIBÁR

Institut für Physik der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät,  
Novi Sad (Jugoslawien)

\* Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität, Szeged (Ungarn)

(Eingegangen am 15. Juni 1977)

$I-U$  Charakteristik und Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei Gratonit wurden untersucht mit Berücksichtigung der Polarisationsspannung, die in untersuchten Material auftrat. Es wurde erwiesen, daß Gratonit im Temperaturintervall von 100 K bis 400 K Halbleitereigenschaft zeigte. Die thermische Aktivierungsenergie von 0,046 eV und 1,26 eV wurde aus dem Zusammenhang  $\log \sigma - \frac{1000}{T}$  bestimmt. Die Polarisationsspannung vermindert sich bei Beleuchtung.

Die Systematisierung und Strukturuntersuchung der als seltene Minerale betrachteten Sulfosalze ist vor allem von kristallographischer und kristallochemischer Bedeutung. Das Mineral Gratonit gehört nach der Klassifikation von NOWACKI [1] zur Gruppe I. c der Sulfosalze mit  $3 < \varphi < 4$   $\left( \varphi = \frac{\text{Zahl der S-Atome}}{\text{Zahl der As-Atome}} \right)$ .

Im Fall  $3 < \varphi < 4$  sind isolierte  $\text{AsS}_3$ -Pyramiden mit zusätzlichen Schwefel-Atomen im Gitter vorhanden. Die Struktur des Gratonits [2] zeigte, daß im Kristall kovalente Bindungen vorkommen. Das führte die Verfasser zu dem Gedanken, die grundlegenden elektrischen Eigenschaften dieses Minerals zu prüfen. Aus Gratonitpulver gepresste Schichten zeigten bei Messungen [3], daß das Mineral im Temperaturintervall von 293 K bis 373 K Halbleitereigenschaften besitzt, man muß aber die unter Einfluß der äußeren Spannungen entstehenden Polarisationsspannungen berücksichtigen. Elektrische Messungen an Halbleitern zeigten, daß zwischen den elektrischen Eigenschaften von Einkristallen und aus Pulver gepressten Proben wesentliche Unterschiede bestehen können. Es schien deshalb angezeigt, die elektrischen Eigenschaften der Gratonit-Einkristalle zu prüfen, weiterhin die Temperaturintervalle auf niedrigere Temperaturen auszudehnen. Über diese Prüfungen wollen wir im gegenwärtigen berichten.

Für die Untersuchungen stand uns aus Cerro de Pasco (Peru) stammendes Mineral zur Verfügung, aus dem wir durch Schneiden, Schleifen und Polieren massive Prismenartige Einkristall-Proben von ungefähr  $3 \times 1,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$  formierten. Auf die Oberfläche der Probe wurden im Vakuum von  $5 \times 10^{-5}$  torr auf 1 mm Elektrodenentfernung Goldelektroden aufgedampft. Zu dieser Prüfung wurden die Proben

in einem Vakuum-Metallkryostat mit Hilfe von Federkontakten am Nasskopf befestigt. Die Temperatur der Probe wurde mit einem Kupfer-Konstantan Thermoelement von 0,2 mm Durchmesser gemessen und die Temperatur im Intervall von 80 K bis 380 K geändert. Die Spannung lieferte eine transistorisierte Einheit Tr—9160; der durch die Probe fließende Strom wurde mit einem Elektrometer Typ Keithley 610 C gemessen, und die zeitliche Änderung des durchfließenden Stromes durch einen Schreiber Typ Goerz Servogor 2S registriert, welcher am Ausgang des Elektrometers angeschlossen war. Die Polarisationsspannung wurde auch jetzt auf die in [3] beschriebene Weise bestimmt. Die Oberfläche der Probe wurde durch das Glasfenster des Metallkryostates mit Hilfe eines Monochromators SPM—1 beleuchtet. Es muß bemerkt werden, daß die geprüften Proben photoempfindlich waren, deshalb wurden einige Messungen auch so durchgeführt, daß die Proben während der Messung mit monochromatischem Licht von maximaler Photoempfindlichkeit bei der gegebenen Temperatur beleuchtet wurden.

Es wurde festgestellt, daß im Gratonit-Einkristall auch eine Polarisationsspannung entsteht. Nach der Anschalten der äußeren Spannung an die Probe nimmt die durchfließende Stromstärke, auf Einfluß des entgegengesetzten Polarisationsfeldes allmählich ab, und erreicht einen Sättigungswert. Nach Aufhören der äußeren Spannung fließt in der Probe ein entgegengesetzter Kurzschlussstrom, der in Abhängigkeit von der Zeit allmählich verschwindet.

Die Messungen an Dielektriken zeigten, daß die Gleichstromleitfähigkeit dem Zusammenhang

$$\sigma(t) = at^{-n} + \sigma_0$$

gut folgt, wo  $\sigma(t)$  die momentane Leitfähigkeit der Probe,  $\sigma_0$  die Gleichgewichtsleitfähigkeit ist und  $a$  sowie  $n$  von Eigenschaften des Materials abhängige Konstanten bedeuten.

Die Kurzschlussleitfähigkeit ändert sich nach dem Zusammenhang

$$\sigma'(t) = -a' t^{-n'}$$

wo  $a'$  und  $n'$  ebenfalls von Materialeigenschaften abhängige Konstanten sind.

Die Exponenten  $n$  und  $n'$  können Werte zwischen 0,3 und 1,2 haben [4]. Es wurde angenommen, daß die Leitfähigkeit bzw. die Änderung des Stromes bei Ein- und Ausschalten der Spannung sich auch bei den geprüften Gratonit-Einkristallen ebenfalls durch die obigen Gleichungen beschreiben läßt. Zur Bestimmung der Konstanten  $n$ ,  $n'$  und  $a$ ,  $a'$  wurden die berechneten Kurven den experimentellen Kurven mit Hilfe elektronischer Rechenmaschinen angepaßt. Einerseits wurde festgestellt, daß auch in diesem Fall die erwähnten Gleichungen gültig sind, andererseits wurden die Werte der Konstanten erhalten. Das Abklingen der Stromstärke wurde bei Ein- und Ausschalten bei Zimmertemperatur in Spannungsintervall 1 V bis 200 V, andererseits bei 10 V äußerer Spannung im Temperaturintervall 273 K bis 373 K untersucht.

Die Messresultate ergaben, daß  $n = 0,75 \pm 0,03$  und  $n' = 0,98 \pm 0,03$  und unabhängig von der Spannung ist. Die Werte von  $a$  bzw.  $a'$  sind bis 50 V beinahe konstant, danach nehmen sie um 60% ab. In Abhängigkeit von der Temperatur steigen die Werte der Potenzen  $n$  von 0,75 bis 1,1 linear an, während sich die Potenz  $n'$  nicht ändert. Die Werte der Koeffizienten  $a$  und  $a'$  werden mit steigender Temperatur um annähernd eine Größenordnung höher.

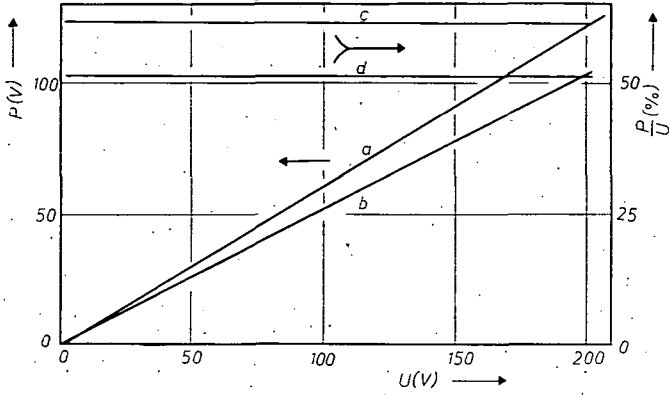


Abb. 1. Abhängigkeit der Polarisationsspannung von der äußeren Spannung. *a*: im Dunkeln *b*: bei Beleuchtung mit Licht von  $\lambda = 730$  nm. Mit *c* sind den Werten *a*, mit *d* den bei Beleuchtung erhaltenen Ergebnissen entsprechende Werte bezeichnet.

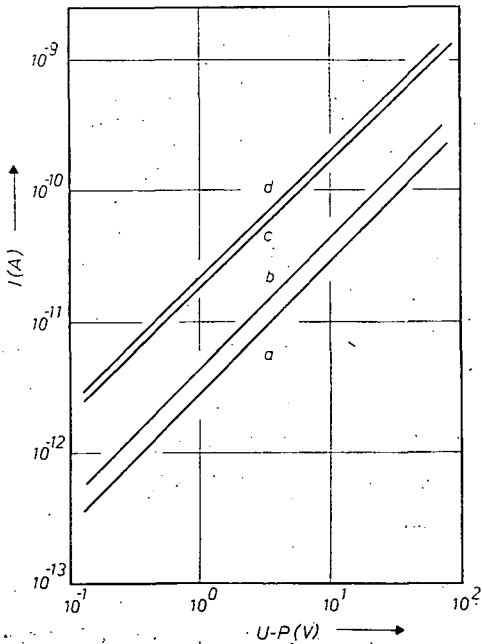


Abb. 2. Der mit der Polarisationsspannung korrigierte  $I-U$  Charakteristik. Bei 293 K: *a* im Dunkeln, *b* bei Beleuchtung mit Licht von der Wellenlänge  $\lambda = 730$  nm; bei 333 K: *c* im Dunkeln, *d* mit Licht von  $\lambda = 740$  nm beleuchtet.

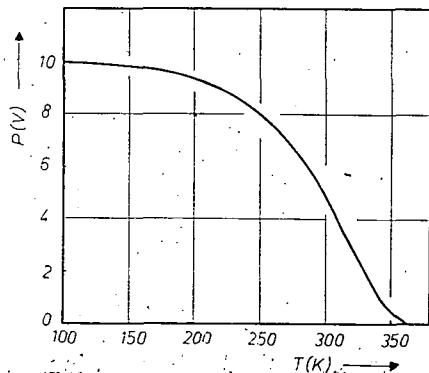


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Polarisationsspannung.

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Polarisationsspannung, bzw. des Verhältnisses der Polarisationsspannung und der dazu gehörenden äußeren Spannung von der äußeren Spannung. Aus der Abb. 1 sieht man, daß die Polarisationsspannung im untersuchten Spannungsgebiet bis 200 V, wie im Dunkel Kurve *a*, ebenso unter Wirkung von Licht Kurve *b* linear ansteigt, und daß die Polarisationsspannung bei Beleuchtung abnimmt. Das Verhältnis  $P/U$  ist in beiden Fällen unabhängig von der Spannung und beträgt 60% bzw. 50%.

Mit Berücksichtigung der Polarisationsspannung läßt sich die korrigierte  $I-U$  Charakteristik angeben (Abb. 2). Es ist ersichtlich, daß, wie bei 293 K, auch bei 323 K der Gang der Kurven auf eine ohmsche Eigenschaft verweist, und unter Beleuchtung mit Licht von  $\lambda = 730$  nm Wellenlänge die Leitfähigkeit sich in geringen Masse steigert. Aus dieser Feststellung kann man auch auf das Ausmaß der photoelektrischen Empfindlichkeit Schliessen.

Die Abhängigkeit der Polarisationsspannung von der Temperatur im Intervall zwischen 100 K und 373 K bei 10 V äußerer Spannung ist aus Abb. 3 zu sehen. Die Resultate zeigen, daß die Polarisationsspannung bis 150 K beinahe dem gleichen Wert aufweist, wie die äußere Spannung, danach allmählich abnimmt und in der Umgebung von 373 K verschwindet.

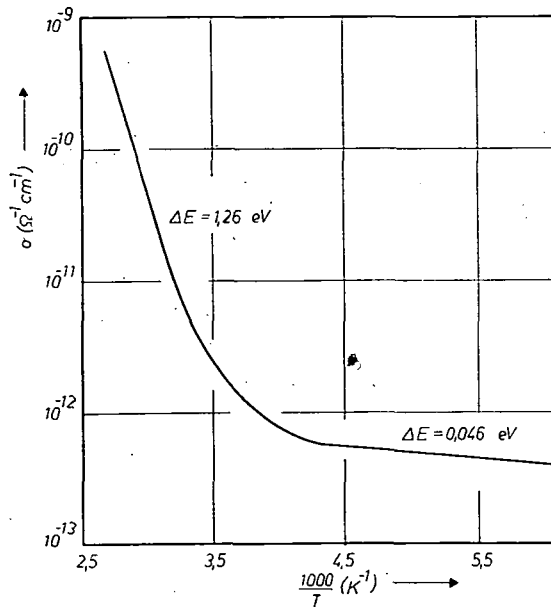


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit.

In Kenntnis der Polarisationsspannung läßt sich die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur bestimmen; Abb. 4 stellt das Resultat in  $\log \sigma - \frac{1000}{T}$  dar. Im ganzen untersuchten Temperaturbereich zeigt die Probe Halbleitereigenschaften. Man kann zwei gerade Abschnitte unterscheiden: bei niedrigen Tempera-

turen die thermische Aktivierungsenergie, die auf Grund des Zusammenhanges  $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT)$  0,046 eV ist und bei höheren Temperaturen (über 273 K) den Wert 1,26 eV hat.

Durch Vergleich der auf Einkristalle und gepresste Pulverschichten bezüglichen Meßresultate kann man feststellen daß, im Gegensatz zu den mit CdSe durchgeführten Untersuchungen [3], bei Gratonit keine bedeutenden Unterschiede nachweisbar sind. Bei Zimmertemperatur gemessene Polarisationsspannungen sind bei Einkristallen um 30% bis 50% höher, als bei gepressten Pulverschichten. Das hängt auch von dem Material der benutzten Elektrode ab. (Die um 50% höheren Ergebnisse wurden mit Ionimplantierten Nickel-Elektrode erhalten.) Aus der letzteren Beobachtung sowie noch einigen weiteren Beobachtungen kann man darauf folgern, daß die Polarisationsspannung vorwiegend auf dem Grenzgebiet (der Grenzfläche) zwischen der Elektrode des untersuchten Material entsteht. Genauere Information könnte man von Messungen mit Hilfe einer Potentialsonde erwarten.

Durch den Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Polarisationsspannung und der Leitfähigkeit kann man die Tatsache erklären, daß bei niedrigeren Temperaturen die Leitfähigkeit von der Temperatur kaum abhängig ist, d. h. die hohe Polarisationsspannung die Halbleitereigenschaft der Probe überdeckt.

Die Entstehung der Polarisationsspannung kann man mit Hilfe der Anwesenheit von Haftstellen in der verbotenen Zone erklären. Darauf weist auch der Umstand hin, daß die Polarisationsspannung über 373 K verschwindet und sich bei Beleuchtung vermindert.

Zur tieferen Deutung der erhaltenen Resultate bzw. zur genauen Beschreibung des Leitfähigkeitsprozesses sind noch weitere Untersuchungen nötig.

\* \* \*

Die Verfasser sind Herrn Prof. Dr. I. KETSKEMÉTY, Direktor des Institutes für Experimentalphysik der Universität Szeged, für sein Interesse an der Arbeit, Herrn Prof. Dr. W. NOWACKI (Bern) und Herrn Prof. Dr. G. C. AMSTUTZ (Heidelberg) für die freundliche Bereitstellung von Gratonitkristallen zu Dank verpflichtet.

#### Literatur

- [1] Nowacki, W.: Schweiz. Min. Petr. Mitt. 49, 109 (1969).
- [2] Ribár, B.: Z. Kristallogr. 128, 321 (1969).
- [3] Loboda, Cs., J. Kispéter, B. Ribár: Arbeiten der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät Novi Sad, Band 6, 135 (1976).
- [4] Szazsin, B. I.: Elektroprovodnoszt polimerov, Izd. Himija, Moszkva, 1964.

#### О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГРАТОНИТОВ

Ч. Лобода, Й. Кушнетер и Б. Рибар

Исследованы  $I-U$  характеристики и зависимость проводимости от температуры на монокристаллах гратонита учитывая поляризационные напряжения, возникающие в кристалле. Показано, что гратонит обладает полупроводниковыми свойствами в области 100—400 K, из зависимости  $\log \sigma$  от обратной температуры определена термическая энергия активации; соответственно 0,046 и 1,26 эВ.