

АНИЗОТРОПИЯ КРАЕВОГО ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЕНСИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ n -CdGeP₂

Медведкин Г. А., Рудь Ю. В., Таиров М. А.

Исследованы оптические свойства специально не легированных компенсированных кристаллов n -CdGeP₂ в диапазоне температур 80—370 К. Длинноволновый хвост α ($\hbar\omega$) этих кристаллов имеет несколько экспоненциальных участков с пониженной относительно некомпенсированного полупроводника крутизной края поглощения, при этом значения ширины запрещенной зоны сохраняются: $E_g = 1.73$ и 1.84 эВ при $T = 300$ и 80 К соответственно. Обнаружено смещение максимума линейного дихроизма оптического пропускания (так же как и фотоплекроизма диодных структур) в сторону меньших энергий на 60—80 мэВ относительно E_g . Этот факт связывается с понижением анизотропии A -перехода за счет модуляции края валентной зоны флуктуациями потенциала донорных и акцепторных центров. При изменении температуры контур \mathcal{F}_T ($\hbar\omega$) в целом следует за температурным ходом E_g тройного полупроводника, а максимальная амплитуда дихроизма увеличивается от -91 до -96% с ростом температуры от 80 до 300 К.

Полупроводниковые кристаллы CdGeP₂ со структурой халькопирита ($I\bar{4}2d - D_{2d}^{12}$) — сильно анизотропные материалы. Они обладают естественным двулучепреломлением, высокой нелинейной восприимчивостью, значительной степенью поляризации люминесценции и фотоплекроизма диодных структур [1–3]. Это ставит полупроводниковые кристаллы CdGeP₂ в ряд перспективных материалов поляризационной оптоэлектроники видимого и ближнего инфракрасного диапазонов спектра. Однако наряду с достигнутыми достаточно высокими рекомбинационными и фотоэлектрическими параметрами [4–9] остаются невыясненными анизотропные оптические свойства сильно компенсированных кристаллов. Для соединения CdGeP₂ характерно наличие развитой точечно-дефектной структуры, высокой самокомпенсации и достаточно широкой области гомогенности. Эти особенности связаны с характерным поведением тетраэдрически координированных ближайших соседей, что может даже приводить к фазовым переходам I рода и получению устойчивых при комнатных температурах модификаций (халькопирита, сфалерита, стекла) [10]. Методом зонной перекристаллизации без специального легирования обычно получают кристаллические слитки CdGeP₂ с равновесной структурой халькопирита. материал оказывается высокоомным и сильно компенсированным. Оптические свойства таких кристаллов изучены еще недостаточно. Поэтому исследование закономерностей оптических свойств данного полупроводника с высокой степенью компенсации позволяет определить возможности его практического использования в фотоэлектрических приборах.

В работах [11–15] исследовались оптическое поглощение и отражение в области фундаментального края CdGeP₂. Были установлены прямые оптические переходы, а в кристаллах, полученных из газовой фазы, обнаружены также узкие полосы при $\hbar\omega = 1.807$ и 1.785 эВ ($T = 80$ К), приписываемые переходам в экситонное состояние $n = 2$. Однако в ранних работах измерения коэффициента поглощения α производились в относительных единицах оптической плотности и на образцах достаточно большой толщины (~ 0.1 мм).

В настоящей работе изложены результаты исследований краевого оптического поглощения и линейного дихроизма компенсированных монокристаллов

n -CdGeP₂ в диапазоне температур 80—370 К. Путем доведения толщины ориентированных монокристаллических пластин до 10 мкм удалось продвинуться в область высоких коэффициентов поглощения $\alpha \approx 8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и изучить оптический дихроизм при $\hbar\omega \approx E_g$.

Крупноблочные слитки CdGeP₂ выращивали методом зонной перекристаллизации без специального легирования. Монокристаллический блок ориентировали оптическим и рентгеновским методами, выявляли компланарную оптической оси кристалла плоскость, а затем параллельно найденной плоскости вышлифовывали пластины для оптических измерений. Кристаллы имели электронный тип проводимости, подвижность $\mu_e = 700\text{--}800 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ и концентрацию свободных носителей $n = (1.2 \div 1.5) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ К}$, степень компенсации составляла $N_A/N_D = 0.6 \div 0.9$. Коэффициент оптического поглощения рассчитывался по формуле

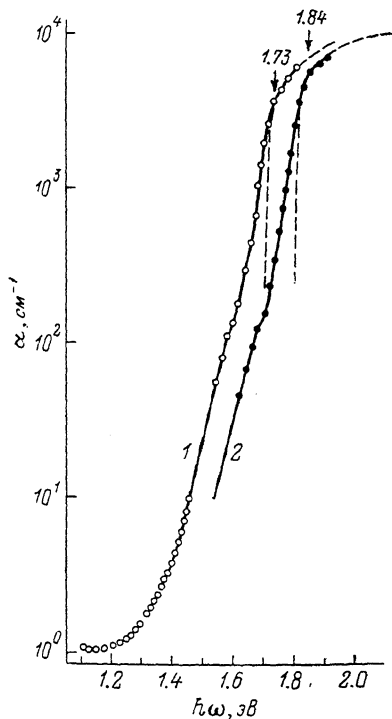


Рис. 1. Фундаментальный край поглощения компенсированных кристаллов n -CdGeP₂ в неполяризованном излучении.

Т. К: 1 — 300, 2 — 80. Точки — эксперимент, штриховые кривые — расчет.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln(A + \sqrt{A^2 + R^2}), \quad (1)$$

где $A = (1-R)^2/2T$, коэффициент отражения $R = 0.28$, толщины исследованных пластин $d = 910, 370, 70, 20$ и 10 мкм .

На рис. 1 приведены спектры краевого оптического поглощения CdGeP₂ в неполяризованном излучении при двух температурах 300 и 80 К. В области $\alpha > 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ край поглощения достаточно удовлетворительно описывается теоретической зависимостью

$$\alpha = \alpha_0 \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega}, \quad (2)$$

полученной для разрешенных переходов в прямозонном полупроводнике с параболическими зонами [16]. Штриховые кривые на рис. 1 построены в соответствии с выражением (2) и отвечают значениям $\alpha_0 = 4.2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $E_g = 1.70 \text{ эВ}$ при $T = 300$ и $E_g = 1.80 \text{ эВ}$ при $T = 80 \text{ К}$. Значения ширины запрещенной зоны E_g , полученные из параболического приближения (2), оказываются несколько ниже, чем аналогичные величины, полученные для выращенных из нестехиометри-

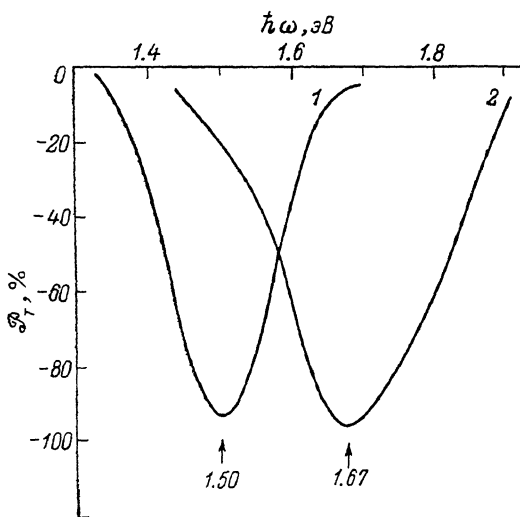


Рис. 2. Спектры коэффициента линейного дихроизма S_T кристаллов n -CdGeP₂ при комнатной температуре для двух толщин.

d , мкм: 1 — 910, 2 — 10. Ориентации пластин (100).

ческого раствора-расплава кристаллов CdGeP₂ с более высокой концентрацией свободных электронов и низкой компенсацией [17-19]. Как следует из кривой рис. 1, характерные перегибы при $\hbar\omega = 1.73$ (300 К) и 1.84 эВ (80 К), определяющие минимальный энергетический зазор в CdGeP₂, отчетливо проявляются и в случае исследованных нами сильно компенсированных кристаллов ($N_A/N_D \approx 0.9$). Различие состоит в том, что при энергиях, меньших E_g , экспериментальные кривые начинают отклоняться от простой теоретической зависимости (2). Такой ход длинноволнового хвоста $\alpha(\hbar\omega)$ может быть объяснен влиянием флуктуаций среднеквадратичного потенциала γ , наблюдаемых обычно в сильно легированном компенсированном полупроводнике. В связи с наличием сложного ансамбля собственных дефектов в решетке компенсированного CdGeP₂ существует случайное кулоновское поле заряженных локальных центров $\epsilon = ze/xr^2$. Вклад в коэффициент поглощения от флуктуаций концентрации атомов Cd_{Ge}, Ge_{Cd} и V_P для полупроводника *n*-типа можно записать аналогично [20]:

$$\alpha \sim \exp\left(\frac{z^2}{N_i r^3} - \frac{r \sqrt{m_e(E_g - \hbar\omega)}}{\hbar}\right), \quad (3)$$

где $N_i = N_A + N_D$ — суммарная концентрация заряженных акцепторов и доноров, r — линейный размер флуктуации.

Характерными являются несколько экспоненциальных участков в спектре $\alpha(\hbar\omega)$ в соответствии с выражением (3), причем перегиб на уровне $\alpha \approx 200$ см⁻¹ отделяет низкоэнергетическую область спектра, имеющую крутизну в 2 раза ниже, чем в области более высоких энергий. Данная особенность может быть связана с конкуренцией первого и второго членов подэкспоненциального выражения (3) по мере продвижения в глубину запрещенной зоны полупроводника. Это указывает на весьма сложный вид функции плотности состояний в области ниже края поглощения компенсированного CdGeP₂. Урбаховские параметры $\sigma = kT [d(\ln \alpha)/d(\hbar\omega)]$ для двух участков $\alpha(\hbar\omega)$ приведены в таблице. Полученные для исследованных кристаллов ($N_A/N_D > 0.6$) значения σ оказываются значительно ниже, чем для других прямозонных кристаллов II—IV—V₂ с низкой степенью компенсации ($N_A/N_D < 0.4$).

Оптические параметры компенсированных кристаллов *n*-CdGeP₂

T, К	Урбаховский параметр		Ширина запрещенной зоны E_g , эВ		Линейный дихроизм пропускания ($d = 10$ мкм)	
	σ_1	σ_2	эксперимент	параболическое приближение	$\hbar\omega^{\max}$, эВ	σ_T^{\max} , %
300	0.05	0.10	1.73	1.70	1.67	96
80	0.01	0.02	1.84	1.80	1.76	91

Длинноволновый хвост $\alpha(\hbar\omega)$ при энергиях фотонов < 1.4 эВ (рис. 1, кривая 1) отклоняется от экспоненциальной зависимости (3) и имеет гауссовский вид типа функции плотности состояний для сильно легированного полупроводника [20]. Однако, как видно из рис. 1, коэффициент поглощения нелегированных сильно компенсированных кристаллов *n*-CdGeP₂ уменьшается в диапазоне $\hbar\omega = 1.1-1.2$ эВ вплоть до значений ≈ 1 см⁻¹. Столь малые величины α указывают на отсутствие в этой области оптически активных уровней собственных дефектов тройного соединения, т. е. глубоких уровней.

При понижении температуры от 300 до 80 К фундаментальный край поглощения CdGeP₂ сдвигается в коротковолновую сторону без изменения формы кривой $\alpha(\hbar\omega)$ (рис. 1, кривые 1 и 2). Такой параллельный сдвиг $\alpha(\hbar\omega)$ характерен для компенсированных полупроводников типа GaAs [21] и связывается с переходом электронов на уровни акцепторов. Поскольку степень ионизации акцепторов в компенсированном полупроводнике от температуры не зависит, наклон края поглощения остается постоянным. Смещение экспоненциального края поглощения с температурой дает термический коэффициент запрещенной

зоны компенсированного $n\text{-CdGeP}_2$ $dE_g/dT = -3.8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, который хорошо согласуется с данными для слабо компенсированных и некомпенсированных кристаллов (см., например, [10]).

При освещении линейно поляризованным излучением наблюдается расщепление длинноволнового края поглощения CdGeP_2 на две компоненты $\alpha_{\parallel}(\hbar\omega)$ и $\alpha_{\perp}(\hbar\omega)$, что происходит вследствие анизотропии А-перехода ($\Gamma_7^2 \rightarrow \Gamma_6^2$), разрешенного преимущественно в поляризации $E \parallel c$ [3]. Однако соотношение интенсивностей переходов $I_{\parallel}/I_{\perp} = 45$, которое оценивается в этой модели согласно выражению $I_{\parallel}/I_{\perp} = (2 - 3E/\Delta_{co})^2$, оказывается выше экспериментально полученного отношения $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp} = 2 \div 5$ по нашим данным и из работ [11, 12]. Последнее может быть связано с тем, что при вычислении коэффициента поглощения (1) не учитывалась анизотропия коэффициента отражения [13], а также с тем, что в сильно компенсированных кристаллах анизотропия должна понижаться из-за влияния случайных флуктуаций зарядов, поскольку первый член в (3) не зависит от поляризации излучения.

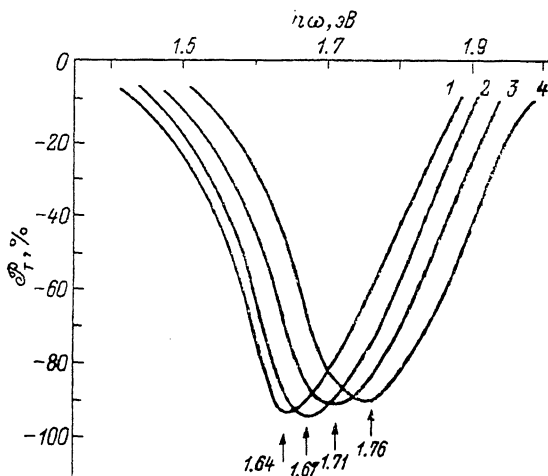


Рис. 3. Спектры коэффициента линейного дихроизма \mathcal{S}_T при различных температурах в диапазоне 370—80 К (1—4).

Ориентация кристалла (100), толщина 10 мм.

Для анализа оптической анизотропии в длинноволновой области на рис. 2 представлены спектры линейного дихроизма пропускания \mathcal{S}_T монокристаллов CdGeP_2 , ориентированных в плоскости (100). Для пластины толщиной $d = 910$ мкм (кривая 1) максимальная амплитуда $\mathcal{S}_T = -93\%$ незначительно ниже аналогичной величины для наиболее тонких пластин $\mathcal{S}_T = -96\%$ (кривая 2), что указывает на насыщение известной зависимости $\mathcal{S}_T = f(\mathcal{S}_a)$ [22]. Поскольку максимум в спектре линейного дихроизма для толстой пластины реализуется при энергии $\hbar\omega = 1.50$ эВ, значительно меньшей минимального 1-перехода, это указывает на достаточно высокую анизотропию оптических переходов в области «хвостов» плотности состояний. Симметричная колоколообразная форма спектра $\mathcal{S}_T(\hbar\omega)$ (кривая 1) говорит об отсутствии в этой спектральной области локальных уровней, расщепленных тетрагональным полем $\bar{4}2d$. Следовательно, из наблюдаемых особенностей дихроизма пропускания можно сделать вывод о том, что промодулированный крупномасштабными флуктуациями потенциала γ донорных и акцепторных центров край валентной зоны остается расщепленным кристаллическим полем CdGeP_2 . С уменьшением толщины кристалла происходит коротковолновое смещение и появляется асимметричность контура $\mathcal{S}_T(\hbar\omega)$. Однако и для минимальной толщины кристалла (рис. 2, кривая 2) максимум \mathcal{S}_T реализуется при энергии, значительно меньшей $E_g = 1.73$ эВ. Аналогичный эффект для кристаллов CdGeP_2 , выращенных методом зонной перекристаллизации, наблюдался ранее в спектрах дихроизма фотоактивного поглощения [фотоплеохроизма $\mathcal{S}_i(\hbar\omega)$ диодных структур Cu-CdGeP_2] [9]. В то же время для кристаллов CdGeP_2 , выращенных из раствора-расплава в Cd и имеющих степень компенсации $N_{\parallel}/N_D = 0.2 \div 0.4$ [17], максимум всегда реализуется вблизи энергии E_g . Таким образом, оптическая анизотропия вблизи края фундаментального поглощения CdGeP_2 в значительной мере определяется степенью компенсации, которая для CdGeP_2 , как и для большого числа соединений II—IV—V₂, сильно зависит от метода выращивания кристаллов.

При изменении температуры в диапазоне 370—80 К спектр $\mathcal{S}_T(\hbar\omega)$ сдвигается так же, как фундаментальный край поглощения CdGeP₂ (рис. 3). Спектральное положение максимума дихроизма смещается от 1.64 до 1.76 эВ, при этом контур $\mathcal{S}_T(\hbar\omega)$ практически не изменяется. Как видно из рис. 3 (кривые 1—4), максимум $\mathcal{S}_T = -(96-93)\%$ реализуется при энергии, меньшей $\hbar\omega_{\max}$ на величину 60—80 мэВ, во всем интервале температур 370—80 К. Это может свидетельствовать о том, что в сильно компенсированном полупроводнике CdGeP₂ ($N_A/N_D = 0.6-0.9$) за счет модуляции крупномасштабным потенциалом края валентной зоны происходит уменьшение анизотропии А-перехода, а на-

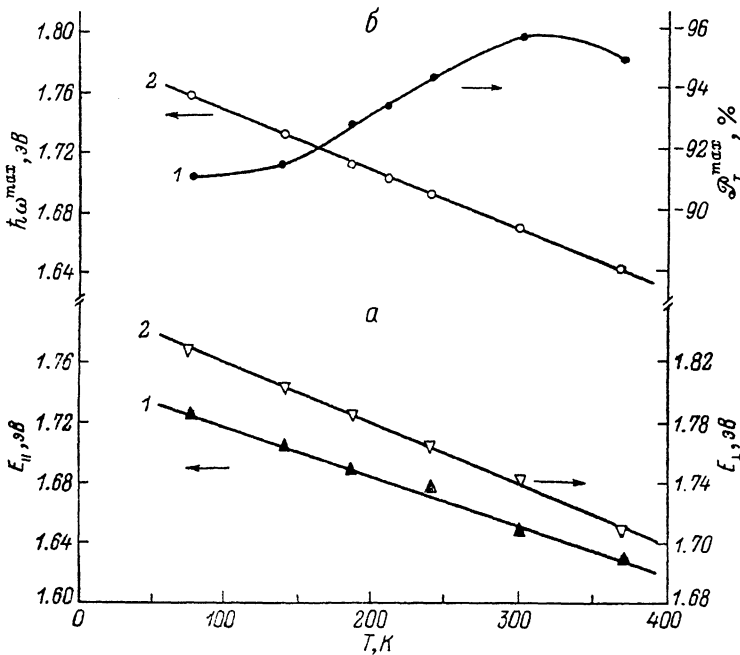


Рис. 4. Температурные зависимости энергии межзонных переходов и линейного дихроизма компенсированных кристаллов n-CdGeP₂.

a) $\hbar\omega_A(T)$ для двух поляризации: 1 — E || c, 2 — E ⊥ c; б) 1 — амплитуда максимального дихроизма \mathcal{S}_T^{\max} , 2 — спектральное положение максимума \mathcal{S}_T .

большая оптическая анизотропия реализуется ниже фундаментального края поглощения кристалла CdGeP₂. В максимуме спектра $\mathcal{S}_T(\hbar\omega)$ отношение коэффициентов пропускания в ортогональных поляризациях для сильно компенсированного CdGeP₂ составляет $T_{\perp} : T_{\parallel} = 45 : 1$ при $T = 300$ К, что согласуется с правилами отбора в квазикубической модели [3] и оценкой из вышеприведенного выражения. С понижением температуры до 80 К это поляризационное отношение уменьшается до значения ≈ 22 . На основании установленных закономерностей $\mathcal{S}_T(\hbar\omega)$, $\mathcal{S}_T(d)$ и $\mathcal{S}_T(T)$, а также с учетом данных по фотоплекроизму [8, 9] можно сделать вывод: величина оптической анизотропии CdGeP₂ мало чувствительна к степени компенсации, но с увеличением $N_A/N_D > 0.6$ происходит смещение максимума оптического линейного дихроизма в низкоэнергетическую область на 60—80 мэВ относительно E_g .

На рис. 4 приведены температурные зависимости энергии межзонных переходов и линейного дихроизма исследованных кристаллов. Ширина запрещенной зоны, определенная из энергетического положения ступенек при $E \perp c$ и на уровне $\alpha = 6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ при $E \parallel c$ (рис. 4, точки 1, 2), во всем диапазоне температур 80—370 К линейно зависит от T . Термические коэффициенты различаются для двух поляризации $dE_g^{\perp}/dT = -4.0 \cdot 10^{-4}$ и $dE_g^{\parallel}/dT = -3.5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, что указывает на различный характер ответственных за них оптических переходов $\Gamma_7^{\perp} \rightarrow \Gamma_6^{\perp}$ и $\Gamma_8^{\perp} \rightarrow \Gamma_6^{\perp}$ соответственно. Значение коэффициента $d(\hbar\omega_{\max})/dT = -3.8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К лежит между вышеуказанными величинами (рис. 4, б) и сов-

дает с коэффициентом dE_g/dT , полученным для неполяризованного излучения. Как видно из рис. 4, б (кривая 1), амплитуда $\mathcal{P}_T^{\text{max}}$ нелинейно зависит от температуры и с повышением T от 80 до 300 К достигает максимума — 96 %. Поскольку краевой оптический дихроизм в кристаллах с решеткой халькопирита обусловлен правилами отбора для прямых А- и В-переходов, амплитуда спектральной ширина контура \mathcal{P}_T непосредственно определяют величину кристаллического расщепления $\Delta_{\text{кр}}$ валентной зоны. Известно также [3, 8], что при малых $\Delta_{\text{кр}}$ величина кристаллического расщепления в соединениях II—IV—V₂ линейно зависит от тетрагонального сжатия решетки τ . Поэтому на температурного хода $\mathcal{P}_T^{\text{max}}$ (рис. 4) следует, что с понижением T до 80 К тетрагональные искажения кристаллической решетки CdGeP₂ уменьшаются. Подобная корреляция оптической анизотропии с τ была установлена на других халькопиритных кристаллах I—III—VI₂ [22, 23]. Рентгеноструктурные исследования для ряда кристаллов II—IV—V₂, проведенные в высокотемпературном диапазоне $T > 300$ К [24, 25], также показывают подобную зависимость параметров a , c и τ от температуры, что подтверждает наличие корреляции между величинами оптической анизотропии, \mathcal{P}_T и τ в компенсированных кристаллах CdGeP₂. Следовательно, линейный дихроизм пропускания анизотропных полупроводников может быть использован как структурно-чувствительная характеристика для получения информации об искажении и деформации решетки тройных соединений типа CdGeP₂.

Таким образом, результаты поляризационных исследований показывают, что анизотропия краевого оптического поглощения сильно компенсированных кристаллов CdGeP₂ столь же высока, как анизотропия более «чистых» кристаллов этого соединения. Затянутый длинноволновый хвост $\alpha(\hbar\omega)$ с пониженной крутизной в компенсированном CdGeP₂ характеризуется модуляцией края свободных зон среднеквадратичным потенциалом заряженных центров, что приводит к смещению максимума линейного оптического дихроизма (так же как и фотоплекроизма диодных структур) в сторону меньших энергий на 60—80 мэВ относительно E_g .

Авторы признательны Ю. К. Ундалову за синтез однофазного вещества.

Список литературы

- [1] Полупроводники II—IV—V₂: физические исследования, проблемы и возможности применений / Под ред. В. М. Тучкевича // Изв. вузов СССР. Физика. 1986. Т. 29. В. 8. 130 с.
- [2] Прочухан В. Д., Рудь Ю. В. // ФТП. 1978. Т. 12. В. 2. С. 209—233.
- [3] Shay J. L., Wernick J. H. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications. Oxford, 1975. 244 p.
- [4] Maltseva I. A., Mamedov A., Rud Yu. V., Undalov Yu. K. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 50. N 1. P. 139—146.
- [5] Рудь Ю. В., Мальцева И. А. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 1. С. 201—204.
- [6] Мальцева И. А. // Автореф. канд. дис. Горький, 1978.
- [7] Медведкин Г. А., Ундалов Ю. К. // Тез. докл. Всес. конф. «Тройные полупроводники и их применения». Кишинев, 1979. С. 152—154.
- [8] Medvedkin G. A., Rud Yu. V., Tairov M. A. // Phys. St. Sol. (a). 1989. V. 115. N 1. P. 11—50.
- [9] Лунев А. В., Рудь Ю. В., Таиров М. А., Ундалов Ю. К. // Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Л., 1987. № 1185.
- [10] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / Под ред. А. В. Новоселовой, В. Б. Лазарева. М., 1979. 340 с.
- [11] Горбань И. С., Жарков И. П., Луговский В. В. и др. // ФТТ. 1973. Т. 15. В. 7. С. 2238—2239.
- [12] Shay J. L., Buehler E., Wernick J. H. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. N 8. P. 2479—2485.
- [13] Кавалюскас Ю. Ф., Раудонис А. В., Шилейка А. Ю. и др. // ФТП. 1974. Т. 8. В. 10. С. 1549—1551.
- [14] Кириленко М. М., Полыгалов Ю. И., Поплавной А. С., Радзивил В. П. и др. // Изв. вузов СССР. Физика. 1972. Т. 29. В. 8. С. 126—129.
- [15] Златкин Л. Б., Иванов Е. К., Караваев Г. Ф. // ФТП. 1971. Т. 5. В. 11. С. 2197—2201.
- [16] Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника. М., 1976. 432 с.
- [17] Борщевский А. С., Рудь Ю. В., Ундалов Ю. К. // ФТП. 1973. Т. 7. В. 8. С. 1570—1574.
- [18] Борщевский А. С., Кусаинов С. Г., Рудь Ю. В., Ундалов Ю. К. // ФТП. 1974. Т. 8. В. 10. С. 2027—2030.
- [19] Борщевский А. С., Мальцева И. А., Рудь Ю. В., Ундалов Ю. К. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 6. С. 1101—1103.

- [20] Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979. 416 с.
- [21] Redfield D., Afromowitz M. A. // Appl. Phys. Lett. 1967. V. 11. N 4. P. 138—140.
- [22] Medvedkin G. A., Rud Yu. V., Tairov M. A. // Phys. St. Sol. (b). 1987. V. 144. N 2. P. 809—816.
- [23] Medvedkin G. A., Prochukhan V. D., Rud Yu. V., Tairov M. A. // Phys. St. Sol. (b). 1989. V. 151. N 2. P 711—719.
- [24] Кожина И. И., Борщевский А. С. // Вестн. ЛГУ. 1971. № 22. С. 87—92.
- [25] Кожина И. И., Борщевский А. С. // Вестн. ЛГУ. 1975. № 22. С. 113—118.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 20.07.1989
Принята к печати 23.03.1990