

Оптоэлектронные явления в монокристаллах p -CdGeAs₂ и структурах на их основе

© Б.Х. Байрамов, И.К. Полушина, В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь, P.G. Schunemann**,
M.C. Ohmer***, N.C. Fernelius***, G. Irmer****, J. Monecke****

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

*Государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

**Lockheed Sanders Inc., Nashua, NH, USA

***AFWL, Wright Lab., Wright Patterson AFB, OH, USA

****Bergakademie Freiberg, Institut für Theoretische Physik,
D-09596, Freiberg, Germany

(Поступила в Редакцию 8 июля 1997 г.)

Получены первые спектры неупругого рассеяния света оптическими фононами в монокристаллах p -CdGeAs₂. Обнаруженная четкая поляризационная зависимость, а также отсутствие заметной зависимости интенсивности и частоты обнаруженных линий при сканировании по образцу с шагом $\sim 300 \mu\text{m}$ свидетельствуют о кристаллическом совершенстве и однородности монокристаллов CdGeAs₂, выращенных методом направленной кристаллизации из близкого к стехиометрии расплава. Дана интерпретация типа симметрии наблюдавшихся фононных линий и показано, что силовые постоянные в кристаллах CdGeAs₂ и CdSnP₂ имеют небольшое различие. Исследованы температурные зависимости удельной электропроводности и постоянной Холла на однородных ориентированных монокристаллах p -CdGeAs₂. Установлено, что проводимость таких кристаллов определяется глубоким акцепторным уровнем $E_A = 0.175 \text{ eV}$ и характеризуется степенью компенсации 0.5–0.6. Температурная зависимость холловской подвижности отражает конкуренцию примесного и решеточного механизмов рассеяния дырок. Фоточувствительность поверхностно-барьерных структур In/CdGeAs₂ достигает $20 \mu\text{A/W}$ при $T = 300 \text{ K}$ и сохраняется на этом уровне в глубине фундаментального поглощения CdGeAs₂. Сделан вывод о возможности использования полученных структур в качестве широкополосных фотопреобразователей естественного света и селективных для линейно поляризованного излучения.

Диарсенид кадмия и германия CdGeAs₂ является прямозонным полупроводником ($E_G = 0.57 \text{ eV}$ при $T = 300 \text{ K}$) и может быть получен как n -, так и p -типа проводимости за счет введения примесей или управления отклонениями состава расплава от стехиометрического [1]. Создание основ технологии выращивания монокристаллов CdGeAs₂ с решеткой халькопирита и наблюдение в них наиболее высоких среди известных нелинейно-оптических материалов коэффициентов нелинейной восприимчивости [1–5] определили уникальные прикладные возможности этого вещества для высокоэффективных преобразователей лазерных излучений. Широкое применение CdGeAs₂ в преобразователях излучений сдерживается существенным уровнем оптического поглощения в области прозрачности, что объясняется высокой концентрацией дефектов решетки различной природы [1,6]. В последние годы в ведущих научных центрах мира начаты интенсивные физико-технологические исследования процессов выращивания монокристаллов CdGeAs₂ высокого оптического качества [7]. Как и для хорошо изученных фаз переменного состава — соединений II–VI, при установлении взаимосвязи физических свойств CdGeAs₂ с условиями выращивания очень важным представляется проведение технологических работ в различных лабораториях с последующим сопоставлением основных физических свойств материалов, что может внести необходимую ясность в понимание проблем улуч-

шения качества полупроводниковых материалов сложного состава. В настоящей работе, принадлежащей указанному направлению, представлены результаты первых исследований неупругого рассеяния света и электрических свойств выращенных фирмой Локхид по развитой в ФТИ им. А.Ф. Иоффе методике [4] электрически однородных монокристаллов CdGeAs₂, а также создания фоточувствительных структур на их основе.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1) Получение монокристаллов. Монокристаллы CdGeAs₂ выращивались методом направленной кристаллизации близкого к стехиометрии тройного соединения расплава при горизонтальном расположении тигля в условиях невысокого и постоянного градиента температур [6].

2) Комбинационное рассеяние света. Кристаллы CdGeAs₂ со структурой халькопирита обладают тетраэдрической координацией атомов и являются изоэлектронным аналогом кристаллов III–V, имеющих структуру цинковой обманки. Смешивание двух катионных подрешеток приводит к упорядочению, а также изменению характерной для цинковой обманки пространственной группы $T_d^2 (F43m)$ на $D_{2d}^{12} (I42d)$,

характерную для халькопирита. Поскольку при этом происходит удвоение элементарной ячейки сфалерита, для объема соответствующих зон Бриллюэна имеет место соотношение 4 : 1 и точки $\Gamma(000)$, $X(0, 0, 2\pi/a)$ и $W(2\pi/a, 0, \pi/a)$ зоны Бриллюэна цинковой обманки преобразуются в точку Γ зоны Бриллюэна халькопирита. Поэтому фононы в точках Γ , X и W структуры сфалерита соответствуют фононам центра зоны Бриллюэна структуры халькопирита. Следовательно, фононы, соответствующие границе зоны Бриллюэна в структуре сфалерита, могут быть зарегистрированы в процессе рассеяния света первого порядка.

Поскольку в примитивной ячейке CdGeAs_2 содержится восемь атомов (две формульные единицы), спектр решеточных колебаний соответственно состоит из 21 оптической и трех акустических ветвей. Согласно теоретико-групповому анализу, длинноволновые нормальные колебания (в точке Γ) преобразуются по типу симметрии следующим образом:

$$1\Gamma_1 + 2\Gamma_2 + 3\Gamma_3 + 4\Gamma_4 + 7\Gamma_5, \quad (1)$$

где все колебательные моды Γ_5 являются двукратно вырожденными. Колебания симметрии Γ_1 , Γ_3 , Γ_4 и Γ_5 активны в спектрах комбинационного рассеяния света, а Γ_4 и Γ_5 — в спектрах инфракрасного поглощения. Колебания симметрии Γ_2 не активны ни в процессах рассеяния, ни в инфракрасном поглощении.

Такое рассмотрение не учитывает внутреннего электрического поля в полярных кристаллах. Учет дальнедействующего кулоновского взаимодействия, обусловленного связанным с оптическими полярными колебаниями решетки симметрии Γ_4 и Γ_5 макроскопическим электростатическим полем, приводит к расщеплению на продольные и поперечные колебания ($3\Gamma_4 + 6\Gamma_5$). Таким образом, экспериментально в процессе рассеяния света первого порядка можно ожидать следующие 22 типа оптических колебаний:

$$1\Gamma_1 + 3\Gamma_3 + 3\Gamma_4(LO) + 6\Gamma_5(LO) + 6\Gamma_5(TO). \quad (2)$$

Спектры комбинационного рассеяния света были измерены на монокристаллах CdGeAs_2 при комнатной температуре с использованием двух линий аргонового лазера с длинами волн 488.0 и 514.5 nm. Использовалась геометрия рассеяния назад. Сфокусированный луч лазера направлялся перпендикулярно кристаллографической плоскости (112). Угол между направлением распространения фононов и тетрагональной осью кристалла c составлял 54.7° . Векторы поляризации падающего и рассеянного света были направлены вдоль $[110](\perp)$ и $[112](\parallel)$ в конфигурации $(\perp\perp)$ или $(\perp\parallel)$. Рассеянный свет анализировался двойным дифракционным спектрометром. Спектральное разрешение составляло 4 cm^{-1} .

Типичные стоксовы компоненты спектров рассеяния света, обнаруженные при возбуждении линией с длиной волны 514.5 nm, для параллельных поляризаций падающего и рассеянного света $\perp\perp$ представлены на рис. 1 и

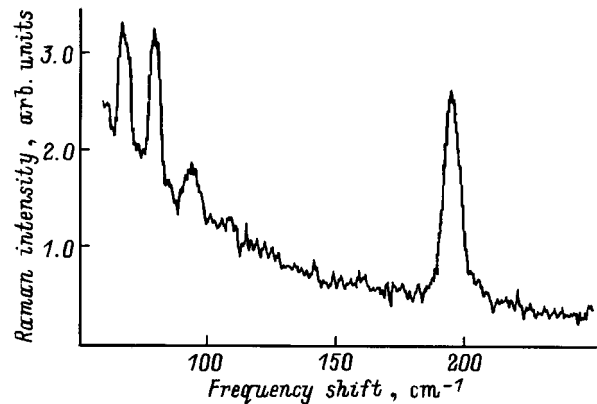


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света монокристалла $p\text{-CdGeAs}_2$, полученный при возбуждении излучением Ar^+ -лазера с длиной волны 514.5 nm при рассеянии назад от плоскости (112) для параллельных поляризаций падающего и рассеянного света $(\perp\perp)$ при $T = 300\text{ K}$. Ширина щели $R = 1.3\text{ cm}^{-1}$.

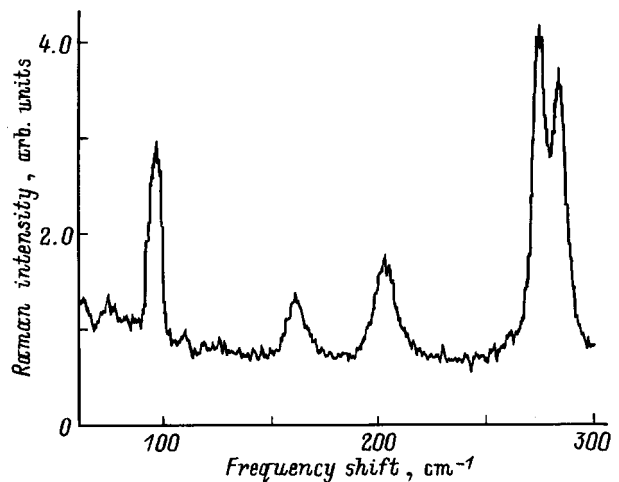


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света монокристалла $p\text{-CdGeAs}_2$, полученный при возбуждении излучением Ar^+ -лазера с длиной волны 514.5 nm при рассеянии назад от плоскости (112) для скрещенных поляризаций падающего и рассеянного света $(\perp\parallel)$ при $T = 300\text{ K}$. Ширина щели $R = 1.3\text{ cm}^{-1}$.

для скрещенных поляризаций падающего и рассеянного света $(\perp\parallel)$ на рис. 2.

Аналогичные спектры были получены и с использованием излучения с длиной волны 488.0 nm. Более того, соответствующие спектры были получены и для антистоксовых компонент этих спектров. Последнее свидетельствует о том, что все наблюдаемые спектральные линии (рис. 1 и 2) обусловлены комбинационным рассеянием света первого порядка оптическими фононами, соответствующими центру зоны Бриллюэна решетки CdGeAs_2 . Эти спектры демонстрируют четкую поляризационную зависимость и указывают на анизотропию колебательных мод.

Общей закономерностью кристаллов со структурой халькопирита является относительно слабая зависимость колебательных спектров для оптических фононов от направления волнового вектора распространения фононов относительно кристаллографических осей [8,9]. Такая особенность в свою очередь свидетельствует о том, что дисперсия оптических фононов, соответствующих центру зоны Бриллюэна, мала.

В процессе рассеяния света первого порядка при параллельных поляризациях падающего и рассеянного света ($\perp\perp$) активны фононы Γ_1 -, $\Gamma_4(TO)$ - и $\Gamma_5(TO)$ -симметрии, а при скрещенных поляризациях ($\perp\parallel$) — Γ_3 - и $\Gamma_5(LO)$ -симметрии. Для идентификации наблюдаемых фононных линий также полезно провести сопоставление спектров рассеяния света кристаллов $CdGeAs_2$ и другого представителя этого класса — $CdSnP_2$, который также имеет структуру халькопирита [8].

Измеренные значения частот вместе с результатами нашей интерпретации типа симметрии фононных линий приведены в таблице. Сравнение со структурой цинковой обманки указывает на происхождение фононов $\Gamma_5(TO)$ -, $\Gamma_4(TO)$ - и $\Gamma_5(LO)$ -симметрии с частотами соответственно 66.78 и 94 cm^{-1} из акустических фононных ветвей. Такие фононы могут быть представлены как результат складывания (folding) соответствующих акустических ветвей к центру зоны Бриллюэна $CdGeAs_2$. Обнаружение четкой поляризационной зависимости спектров, а также отсутствие заметной зависимости интенсивности и частоты обнаруженных линий (см. таблицу) при сканировании по образцу с шагом $\sim 300 \mu m$ в пределах площадки размером $\sim 3 \times 3 mm$ свидетельствуют о совершенстве и однородности исследованных кристаллов.

Для кристаллов $ZnSiP_2$, также имеющих структуру халькопирита, было показано, что основной вклад в фононы Γ_1 -симметрии обусловлен преимущественно колебаниями анионов, в то время как атомы катионов можно рассматривать как находящиеся в состоянии покоя [8]. Если предположить, что такое соотношение выполняется и для других кристаллов со структурой халькопирита, различие в частотах фононов Γ_1 -симметрии в рамках модели Китинга [10] в кристалле $CdSnP_2$, для которого мы нашли величину, равную 193 cm^{-1} , с учетом различия атомных масс P и As, составляет лишь $\sim 1\%$. В

Измеренные значения частот и интерпретация типа симметрии фононов в кристалле $CdGeAs_2$

Частота, cm^{-1}	Тип симметрии
66	$\Gamma_5(TO)$
78	$\Gamma_4(TO)$
94	$\Gamma_4(LO)$
161	$\Gamma_5(LO)$
193	Γ_1
202	$\Gamma_5(LO)$
273	$\Gamma_5(LO)$
283	$\Gamma_5(LO)$

свою очередь это свидетельствует о небольшом различии силовых постоянных в кристаллах $CdGeAs_2$ и $CdSnP_2$.

3) Э ф ф е к т ы п е р е н о с а н о с и т е л е й з а р я д а. Тензоры удельной электропроводности σ и коэффициента Холла R исследовались на ориентированных в плоскости (001) образцах со средним размером $1 \times 2 \times 15 mm$, что давало возможность измерять следующие компоненты тензоров: σ^\perp и R^\perp . Измерения кинетических коэффициентов проводились четырехзондовым компенсационным методом в интервале температур 80–400 К в слабых постоянных электрическом и магнитном полях. Поверхность образцов после механической шлифовки обычно обрабатывалась в полирующем травителе (3р HNO_3 : 1р HF : 3р H_2O) при $T = 300 K$ в течение приблизительно 1 min. Токовые и потенциальные контакты создавались осаждением меди из водного раствора $CuSO_4$ на соответствующие места образцов. Относительная погрешность измерений σ и R не превышала соответственно 3 и 5%.

Как следует из выполненных измерений, использованный метод позволил получить материал p -типа проводимости с концентрацией свободных дырок $p \approx 1.5 \cdot 10^{15} cm^{-3}$ при $T = 300 K$, что отвечает наиболее низким значениям p , опубликованным в [11,12]. Главная особенность исследованных в настоящей работе кристаллов состоит в их высокой электрической однородности. Разброс значений σ^\perp и R^\perp при измерениях падения напряжения на разных парах зондов обычно не превышал 1% при $T = 300 K$, а при зондировании поверхности образцов световым зондом (диаметр $\sim 0.2 mm$) фотонапряжение, которое типично для всех исследовавшихся ранее образцов p - $CdGeAs_2$, не обнаруживалось.

Типичные температурные зависимости $\sigma^\perp(T)$ и $R^\perp(T)$ для токопереноса в геометрии $\mathbf{i} \perp \mathbf{c}$, где \mathbf{c} — единичный вектор вдоль тетрагональной оси, приведены на рис. 3 (кривые 1 и 2). Эти зависимости подобны приведенным в [11,12] и показывают, что ниже 300 К в полученных кристаллах наблюдается дырочная примесная проводимость, а ускорение спада R^\perp при $T > 300 K$ связано с началом смешанной проводимости. Экспоненциальное понижение проводимости и рост коэффициента Холла с охлаждением образцов до температур ≈ 120 –130 К характеризуются близким наклоном и могут быть связаны с термализацией электронов на акцепторный уровень. Из рис. 3 следует, что $\lg R^{-1} \sim T^{-1}$. Поскольку уровень технологии выращивания кристаллов $CdGeAs_2$ еще не дает оснований заранее судить о степени компенсации указанного характер $R^\perp(T)$ может служить основанием для предположения о том, что в полученных кристаллах в интервале температур 140–300 К концентрация свободных дырок остается ниже концентрации акцепторов и компенсирующих их доноров ($p \ll N_D < N_A$). Для случая невырожденного дырочного газа и одного акцепторного уровня, если пренебречь влиянием возбужденных состояний, при анализе зависимостей $p(T)$

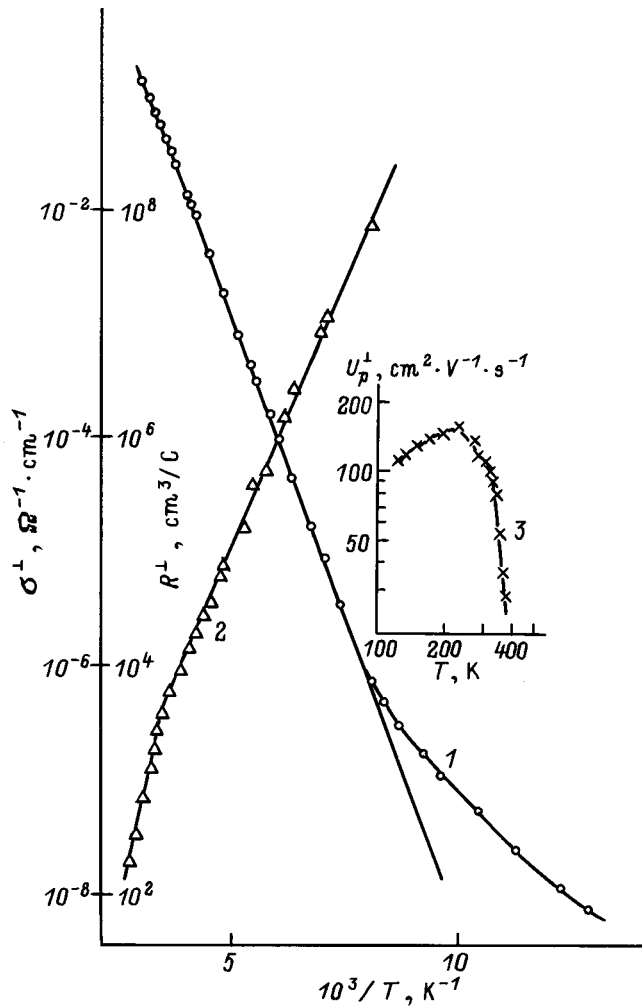


Рис. 3. Температурные зависимости удельной электропроводности σ^\perp (1), постоянной Холла R^\perp (2) и холловской подвижности дырок U_p^\perp (3) для монокристалла p -CdGeAs₂.

можно применить выражение [13]

$$p = \frac{N_A - N_D}{N_A} \frac{N_v}{g} \exp(-E_A/kT). \quad (3)$$

Анализ экспериментальных зависимостей $p(T)$ с помощью этого выражения позволил определить энергию активации акцепторных уровней $E_A = 0.175$ eV и степень их компенсации донорами $K \approx 0.5-0.6$. При расчете эффективной плотности состояний в валентной зоне N_v принималось значение эффективной массы дырок $m_1 \approx 0.3m_0$ [14]. Следует отметить, что полученная величина энергии активации акцепторов попадает в диапазон известных для CdGeAs₂ значений E_A [1]. Отклонения от экспоненциального хода $\sigma^\perp(T)$ при $T < 120$ K могут быть связаны с переходом к проводимости по локализованным состояниям.

Температурный ход тензора холловской подвижности дырок $U_p^\perp(T)$ в исследованных кристаллах (кривая 3 на рис. 3) оказался подобным наблюдавшемуся ранее

на кристаллах CdGeAs₂ [11,12,14] и может быть интерпретирован как результат конкуренции двух механизмов рассеяния: на ионах примеси и колебаниях решетки. Резкое понижение U_p^\perp , как и спад постоянной Холла при $T > 300$ K, вызвано участием в переносе двух сортов носителей заряда. С учетом коэффициента анизотропии холловской подвижности дырок $K = U_p^\parallel/U_p^\perp$, согласно [11], можно оценить максимальное значение холловской подвижности дырок $U_p^\parallel \approx 500$ cm²/V·s для полученного вещества в окрестности температуры $T^m \approx 220$ K, при которой в результате смены примесного механизма на решеточный величины подвижности проходят через свой максимум. Подчеркнем, что оцененное значение U_p^\parallel оказалось несколько ниже, чем в [11]. Это обстоятельство может свидетельствовать о более высокой концентрации акцепторов, чем в образцах из [11]. Поэтому причиной более низкого по отношению к [11] значения U_p^\parallel в исследованных в данной работе образцах может быть более высокая компенсация акцепторов.

4) Фоточувствительность структур In/ p -CdGeAs₂. Термическим осаждением в вакууме на параллельную тетрагональной оси с плоскость CdGeAs₂ наносился полупрозрачный слой индия. Такой контакт обнаруживает фотовольтаический эффект, знак которого отвечает отрицательной полярности на барьерном контакте и не зависел ни от энергии падающих фотонов, ни от локализации светового зонда на поверхности структур. Максимальная токовая фоточувствительность полученных поверхностно-барьерных структур In/CdGeAs₂ наблюдалась при их освещении со стороны барьерного контакта $S_i \approx 20$ μ A/W и $S_U \approx 2$ V/W при $T = 300$ K. Фоточувствительность с понижением температуры до ≈ 80 K возрастала на 2-3 порядка величины.

Типичные спектральные зависимости фототока короткого замыкания для одной из таких структур приведены на рис. 4. Энергетическое положение длинноволнового края фототока этих структур и четкой ступеньки соответствует межзонным A-переходам в CdGeAs₂ [15].

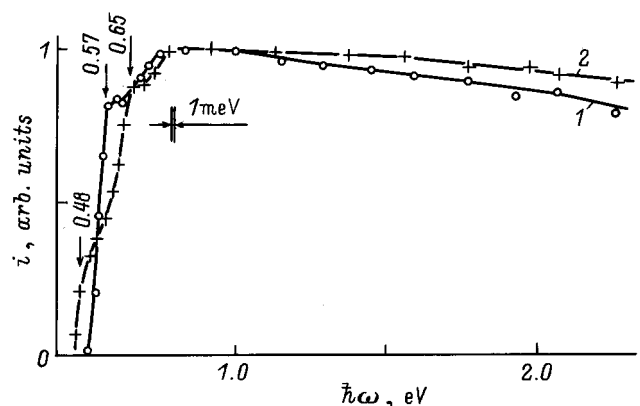


Рис. 4. Спектральные зависимости фототока i , нормированного на равное число падающих квантов, для структуры In/CdGeAs₂ в естественном излучении. T (K): 1 — 300, 2 — 77.

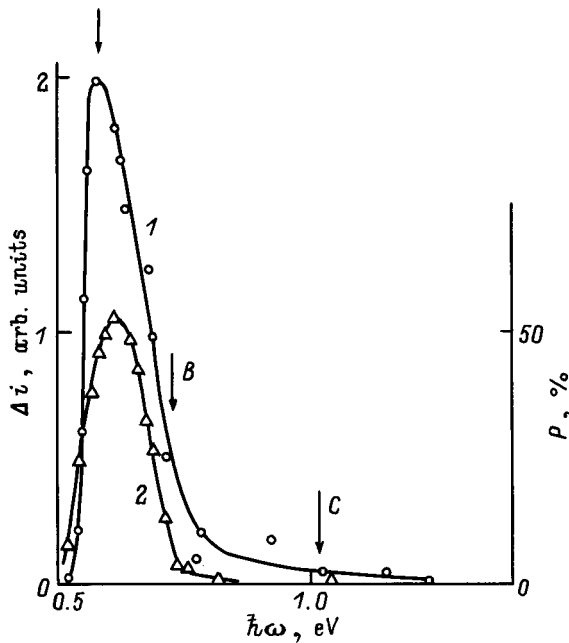


Рис. 5. Спектральные зависимости поляризационной разности фототока Δi (1) и коэффициента естественного фотоплеохроизма P (2) структуры In/CdGeAs₂ при $T = 300$ К.

Характерно, что выше энергии А-переходов фототок поверхностно-барьерных структур продолжает возрастать и достигает своего максимального значения вблизи энергии В-переходов [15]. Как видно из рис. 4, в широкой спектральной области в глубине фундаментального поглощения CdGeAs₂ фототок сохраняется на высоком уровне, что указывает на достаточную для подавления поверхностной рекомбинации эффективность собирания фотогенерированных пар. Понижение температуры, как видно из рис. 4 (кривая 2), сопровождается размыванием длинноволновой границы фототока вследствие усиления фотоактивного поглощения с участием уровней дефектов. Длинноволновый пик фоточувствительности при $\hbar\omega_D \approx 0.48$ eV может быть связан с переходами электронов в зону проводимости с уровня $E_V + 0.17$ eV, который проявляется и в температурных зависимостях кинетических коэффициентов этих же кристаллов (рис. 3).

При освещении линейно поляризованным излучением параллельной оси с плоскости структур In/CdGeAs₂ вдоль нормали к ней фототок обнаруживает характерную для одноосных кристаллов периодическую зависимость от азимутального угла φ между электрическим вектором световой волны \mathbf{E} и \mathbf{c} , как и в случае гомопереходов из CdGeAs₂ [14]. Поляризационная разность фототока $\Delta i = i^{\parallel} - i^{\perp}$ (кривая 1 на рис. 5) в соответствии с правилами отбора для межзонных А-переходов в CdGeAs₂ [14] имеет положительный знак и достигает своего максимума вблизи энергии А-переходов. В отличие от гомопереходов, для которых влияние поглощения в прилегающем к активной области структур слое меняет знак Δi на отрицательный [14], в структурах

In/CdGeAs₂ $\Delta i > 0$ во всей области поляризационной фоточувствительности. Коротковолновый спад Δi обусловлен включением В-переходов, доминирующих при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Коэффициент естественного фотоплеохроизма [15] поверхностно-барьерных структур на основе монокристаллов p -CdGeAs₂ также имеет положительный знак и доминирует вблизи энергии А-переходов (кривая 2 на рис. 5), как и в случае других прямозонных кристаллов II–IV–V₂ со структурой халькопирита.

Таким образом, использованный метод направленной кристаллизации CdGeAs₂ из близкого к стехиометрии расплава позволяет воспроизводимо получать монокристаллы с достаточно низкой концентрацией дырок и высокой электрической однородностью. Обнаруженная четкая поляризационная зависимость спектров неупругого рассеяния света оптическими фононами наряду с отсутствием выраженной локальной зависимости интенсивности и частоты обнаруженных линий свидетельствуют о кристаллическом совершенстве и гомогенности монокристаллов. Поверхностно-барьерные структуры на основе таких монокристаллов могут применяться в качестве широкополосных фотодетекторов естественного света и селективных фотоанализаторов линейно поляризованного излучения.

Список литературы

- [1] В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. ФТП **12**, 2, 209 (1978).
- [2] Н.А. Горюнова, Ф.П. Кесаманлы, Э.О. Османов, Ю.В. Рудь. Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер. **1**, 6, 885 (1965).
- [3] Р.Ф. Мехтиев, Э.О. Османов, Ю.В. Рудь. ПТЭ, 2, 179 (1964).
- [4] Ю.В. Рудь. Автореф. канд. дис. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Л. (1965).
- [5] Н.А. Горюнова, А.А. Гринберг, С.М. Рыбкин, И.М. Фишман, Г.П. Шпеньков, И.Д. Ярошецкий. ФТП **2**, 8, 1525 (1968).
- [6] J.L. Shay, J.H. Wernick. Ternary Chalcopyrite Semiconductors. Growth, Electronic Properties, and Applications. Pergamon Press, Oxford (1975). 244 p.
- [7] P.G. Schunemann, T.M. Pollak. Abstracts of 1996 ICEM Fall Meeting MRS (Dec. 2–6 1996). Boston (1996). P. 371.
- [8] G. Irmer, A. Heinrich, J. Monecke. Phys. Stat. Sol. (b) **132**, 93 (1985).
- [9] I.P. Kaminov, E. Buehler, J.H. Wernick. Phys. Rev. **B2**, 960 (1970).
- [10] P.N. Keating. Phys. Rev. **B145**, 637 (1966).
- [11] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП **24**, 12, 2181 (1990).
- [12] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'. Jap. J. Appl. Phys. **32**, 672 (1993).
- [13] Дж. Блекмор. Статистика электронов в полупроводниках. Мир, М. (1964).
- [14] А.С. Борщевский, Н.Е. Дагина, А.А. Лебедев, К. Овезов, И.К. Полушина, Ю.В. Рудь. ФТП **10**, 10, 1905 (1976).
- [15] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП **30**, 6, 1001 (1996).