

## Физические свойства монокристаллов $n$ -CdGeAs<sub>2</sub>, полученных низкотемпературной кристаллизацией

© И.К. Полушина, В.Ю. Рудь\*, Ю.В. Рудь, Т.Н. Ушакова

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

\* Государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 12 ноября 1998 г.  
В окончательной редакции 22 декабря 1998 г.)

Представлены результаты первых исследований температурных зависимостей удельной электропроводности и постоянной Холла монокристаллов  $n$ -CdGeAs<sub>2</sub>, полученных низкотемпературной кристаллизацией. Установлено, что развитый метод обеспечивает получение монокристаллов с концентрацией свободных электронов  $\simeq (1-2) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  и холловской подвижностью  $\simeq 10\,000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  при  $T = 300 \text{ K}$ . Показано, что температурный ход холловской подвижности следует характерному для рассеяния электронов на колебаниях решетки закону, а ниже 150 K наступает отклонение от этого закона, свидетельствующее о росте вклада в рассеяние статических дефектов решетки. Обнаружено, что при 77 K холловская подвижность в полученных кристаллах достигает  $\simeq 36\,000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ . На основе монокристаллов  $n$ -CdGeAs<sub>2</sub> созданы фоточувствительные гетеропереходы. Анализируются спектральные зависимости фоточувствительности полученных структур. Сделан вывод о перспективности развитого метода для получения совершенных кристаллов CdGeAs<sub>2</sub>.

Усложнение атомного состава алмазоподобных полупроводников в соответствии с развитыми Горюновой критериями их образования [1] позволяет эффективно корректировать фундаментальные свойства этих соединений, учитывая разнообразные требования электроники. Например, замена двух атомов третьей группы периодической системы элементов в соединениях  $A^{III}B^V$  на атомы второй и четвертой групп приводит к образованию более многочисленного, чем  $A^{III}B^V$ , семейства тройных соединений  $A^{II}B^{IV}C^V$ . Физические свойства этих соединений способны не только дополнить, но и существенно расширить возможности полупроводниковой электроники, основанной пока в основном на элементарных и бинарных полупроводниках [2,3]. К наиболее существенным из известных сегодня отличиям соединений  $A^{II}B^{IV}C^V$  от их аналогов  $A^{III}B^V$  можно отнести анизотропию физических свойств и рекордную нелинейную восприимчивость некоторых из тройных полупроводников. Поэтому в настоящий период наблюдается всплеск интереса к полупроводникам с решеткой халькопирита и в их числе к CdGeAs<sub>2</sub> [4-8]. Приоритет получения монокристаллов CdGeAs<sub>2</sub> и проведения первых исследований их фундаментальных свойств принадлежит ФТИ им. А.Ф. Иоффе [9-11]. Основным препятствием к широкому использованию CdGeAs<sub>2</sub> в высокоэффективных нелинейно-оптических преобразователях остается существенный уровень оптического поглощения в окне прозрачности этого соединения [4,7].

Следует подчеркнуть, что до сих пор все исследования проводились на монокристаллах, полученных из расплавов, близких к стехиометрическим при температуре кристаллизации CdGeAs<sub>2</sub>. Такая кристаллизация в отсутствие примесного легирования приводит к получению материала  $p$ -типа проводимости [6,8]. В настоящей

работе рассмотрены результаты первых исследований физических свойств монокристаллов CdGeAs<sub>2</sub>, выращенных нами методом низкотемпературной кристаллизации из нестехиометрического раствора-расплава, что в итоге обеспечило качественный прорыв в технологии этого материала и преодоление существовавшего в течение более 30 лет предела подвижности электронов  $U_n \leq 3000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  [6,11-13].

1. Монокристаллы CdGeAs<sub>2</sub> выращивались из нестехиометрических расплавов в области температур, которые были существенно ниже температуры плавления CdGeAs<sub>2</sub> и дополнительного термического эффекта, который часто проявляется на термограммах в области стабильности твердой фазы этого вещества [11]. Выращенные кристаллы обладают хорошо развитой естественной огранкой, свойственной соединениям с решеткой халькопирита [10]. Данные рентгеновских исследований показывают, что параметры элементарной ячейки этих образцов в пределах реализованной точности измерений отвечают полученным на монокристаллах, выращенных при температуре кристаллизации близкого к стехиометрии CdGeAs<sub>2</sub> расплава [10,11].

2. Для измерения кинетических коэффициентов готовились образцы в форме параллелепипедов  $\simeq 0.3 \times 0.5 \times 5 \text{ mm}$ . Измерения удельной электропроводности  $\sigma$  и постоянной Холла  $R$  проводились компенсационным методом в постоянных слабых электрическом и магнитном полях. Токовые и потенциальные контакты обеспечивались пайкой чистого индия. Относительная точность определения  $\sigma$  и  $R$  в исследованной области температур 77-300 K составила соответственно 3 и 5%. По измерениям знака холловского напряжения и термоэдс было установлено, что развитый метод низкотемпературной кристаллизации, как и для ZnGeP<sub>2</sub> [12], позволяет

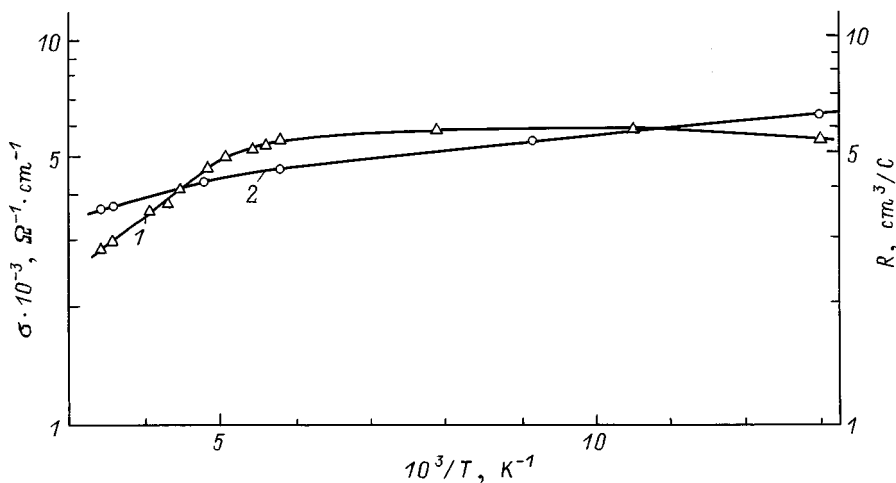


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности (1) и коэффициента Холла (2) для кристалла  $n$ -CdGeAs<sub>2</sub>, полученного низкотемпературной кристаллизацией.

в отсутствие преднамеренного легирования получать кристаллы  $n$ -типа проводимости с концентрацией свободных электронов  $n = (1-2) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  при  $T = 300 \text{ K}$  и холловской подвижностью  $10\,000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ .

Типичные температурные зависимости  $\sigma(T)$  и  $R(T)$  для одного из таких образцов приведены на рис. 1. Удельная электропроводность с понижением температуры (кривая 1 на рис. 1) вначале возрастает (до  $T \simeq 180 \text{ K}$ ), а затем остается практически постоянной и лишь при  $T < 100 \text{ K}$  обнаруживает тенденцию к понижению с уменьшением температуры. В целом характер  $\sigma(T)$  в исследованных образцах, по-видимому, обусловлен изменениями в механизме рассеяния. В то же время постоянная Холла в исследованном температурном диапазоне обнаруживает монотонный спад с ростом  $T$ , что может быть связано с ионизацией мелких донорных центров (кривая 2 на рис. 1). Для точного определения энергии ионизации этих центров необходимо распространение исследований в область гелиевых температур.

Холловская подвижность электронов в полученных кристаллах с понижением температуры  $T < 300 \text{ K}$ , как видно из рис. 2, обнаруживает возрастание по закону  $U_n \sim T^{-3/2}$  до температур  $\sim 150-160 \text{ K}$ , что с учетом [14] может быть основанием для предположения о преимущественном рассеянии электронов на колебаниях решетки. При дальнейшем понижении температуры происходят отклонение от закона  $U_n \sim T^{-3/2}$  и замедление роста  $U_n$ , так что при азотной температуре холловская подвижность электронов достигает не характерного для ранее изученных образцов CdGeAs<sub>2</sub> [11,13,15] и достаточно высокого значения  $U_n = 36\,000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ . Этот факт, несомненно, указывает на повышение качества полученного в условиях низкотемпературной кристаллизации вещества по сравнению с традиционно использовавшимся до сих пор методом "высокотемпературной" кристаллизации [11].

Экстраполяция эмпирической зависимости  $U_n \sim T^{-3/2}$  к  $T = 77 \text{ K}$  дает значение  $U_n \simeq 70\,000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , что находится в соответствии с низким значением эффективной массы электронов в этом соединении [16].

3. До сих пор фоточувствительные структуры нескольких типов создавались только на кристаллах CdGeAs<sub>2</sub>  $p$ -типа проводимости [16–19]. В настоящей работе была предпринята первая попытка получения фоточувствительных структур из кристаллов  $n$ -CdGeAs<sub>2</sub>. В основу был положен успешно применяемый в последнее время при изучении сложных полупроводников метод посадки на оптический контакт различных полупроводников, не требующий какой-либо обработки этих соединений после выращивания, которая может изменить их свойства [20]. Гетеропереходы (ГП) создавались приведением в прямой оптический контакт естественной зеркальной плоскости (112) монокристалла CdGeAs<sub>2</sub> с совершенной плоскостью естественного скола  $n$ -InSe. Такой контакт фиксировался в специальном кристаллодержателе и обеспечивал возможность освещения ГП со стороны обеих его

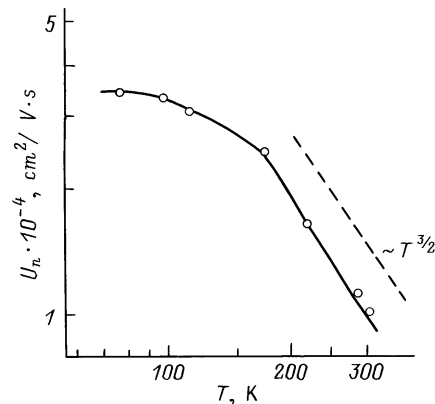


Рис. 2. Температурная зависимость холловской подвижности электронов в кристалле  $n$ -CdGeAs<sub>2</sub>.

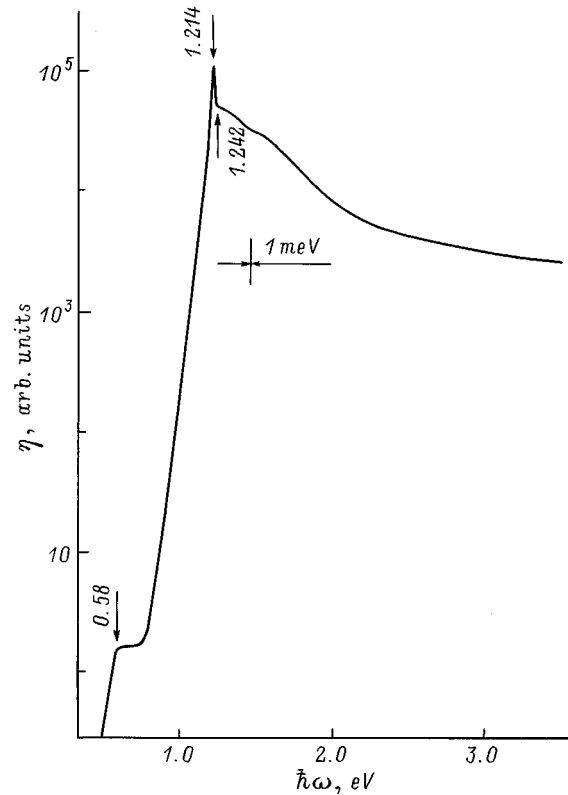
компонент. Применялись специально не легированные монокристаллы InSe ( $n \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $U_n \approx 30 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ) при  $T = 300 \text{ K}$ , которые выращивались методом направленной кристаллизации из близкого к стехиометрии InSe расплава. Толщина получаемых скальвованием пластин InSe составляла  $\approx 30 \mu\text{m}$ . Площадь гетероконтакта в полученных структурах достигала  $\approx 10^{-2} \text{ cm}^2$  и определялась площадью CdGeAs<sub>2</sub>.

Стационарные вольт-амперные характеристики полученных изотипных структур были близки к линейным и практически не зависели от полярности внешнего напряжения. При смещениях  $U > 0.1 \text{ V}$  отношение токов при различных полярностях напряжения не превышало 1.1–1.2, а сопротивление было на уровне  $10^5 \Omega$  при  $T = 300 \text{ K}$  и определялось в основном сопротивлением InSe. Наблюдаемый характер стационарных вольт-амперных характеристик полученных ГП отмечается и при исследовании известных изотипных структур [21].

При освещении ГП  $n\text{-CdGeAs}_2/n\text{-InSe}$  обнаруживается фотовольтаический эффект, причем  $n\text{-CdGeAs}_2$  заряжается (независимо от энергии падающих фотонов и геометрии освещения) отрицательно относительно InSe. Фоточувствительность доминирует при освещении гетероперехода со стороны его широкозонной компоненты  $n\text{-InSe}$  [22,23]. Максимальная вольтовая фоточувствительность лучших ГП составляет 70–100 V/W при  $T = 300 \text{ K}$ , что существенно выше параметров ранее созданных структур [16–19] и может быть свидетельством повышения качества монокристаллов CdGeAs<sub>2</sub>.

Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотообразования  $\eta$ , полученной как отношение фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов, для типичного ГП InSe/CdGeAs<sub>2</sub> при  $T = 300 \text{ K}$  приведена на рис. 3. Из рисунка видно, что фоточувствительность в таких ГП при  $T = 300 \text{ K}$  наблюдается в широком спектральном диапазоне от 0.5 до 3.5 eV при их освещении со стороны InSe и доминирует в области фундаментального поглощения [23]. Экспоненциальный рост  $\eta$  при  $\hbar\omega > 1.18 \text{ eV}$  описывается высокой крутизной  $s = \partial(\ln \eta)/\partial(\hbar\omega) \approx 60 \text{ eV}^{-1}$ , характерной для прямых межзонных переходов в InSe [23]. При  $\hbar\omega > 1.21 \text{ eV}$  рост  $\eta$  сменяется резким коротковолновым спадом фоточувствительности, отражающим влияние оптического поглощения излучения в пластине InSe и особенности собирания фотогенерированных носителей активной областью таких ГП. Поэтому с уменьшением толщин пластин InSe максимум  $\eta$  приближается к ширине запрещенной зоны InSe, а коротковолновый спад фоточувствительности ослабляется.

Длинноволновая граница фоточувствительности ГП CdGeAs<sub>2</sub>/InSe и излом при  $\hbar\omega = 0.58 \text{ eV}$  в условиях освещения со стороны InSe (рис. 3) соответствуют началу межзонного поглощения узкозонной компонентой этих структур [18,22]. При освещении ГП со стороны  $n\text{-CdGeAs}_2$  фоточувствительность удается регистрировать только в окрестности  $\hbar\omega \approx 0.6 \text{ eV}$ . Как следует из рис. 3, фоточувствительность полученных ГП в области



**Рис. 3.** Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотообразования гетероперехода  $n\text{-CdGeAs}_2/n\text{-InSe}$  при  $T = 300 \text{ K}$ . Освещение неполяризованным излучением со стороны InSe.

межзонного поглощения CdGeAs<sub>2</sub> оказывается ниже, чем при  $\hbar\omega \approx 1.21 \text{ eV}$  на 4–5 порядков. Это обстоятельство обусловлено различиями в уровнях легирования CdGeAs<sub>2</sub> и InSe, вследствие чего активная область ГП преимущественно локализуется в InSe. Выполненные измерения позволяют также отметить, что фоточувствительность гетероконтакта сколотой поверхности InSe и послеростовой поверхности CdGeAs<sub>2</sub> не обнаруживает каких-либо признаков деградации.

При освещении линейно-поляризованным излучением было также установлено, что естественный фотоэффект в исследованных ГП в области высокой фоточувствительности ( $\hbar\omega > 1.1 \text{ eV}$ ) не наблюдается. Это обстоятельство связано с тем, что падающее излучение поступает в активную область ГП вдоль изотропного направления в InSe [23]. Очевидно, что для реализации естественного фотоэффекта в таких ГП необходимо сблизить уровень легирования в обоих компонентах и таким образом обеспечить проявление поляризационной фоточувствительности за счет анизотропии поглощения в CdGeAs<sub>2</sub>.

Таким образом, представленные результаты демонстрируют реальные возможности метода низкотемпературной кристаллизации для повышения совершенства монокристаллов CdGeAs<sub>2</sub>.

Авторы признательны А.А. Вайполину за проведение рентгеноструктурных исследований.

## Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. Химия алмазоподобных полупроводников. ЛГУ, Л. (1963).
- [2] О. Маделунг. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. Мир, М. (1967).
- [3] В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. ФТП **12**, 2, 209 (1978).
- [4] M.C. Ohmer, R. Pandey. MRS Bulletin **23**, 7, 16 (1998).
- [5] P.G. Schunemann, T.M. Pollak. MRS Bulletin **23**, 7, 23 (1998).
- [6] В.Н. Вайрамов, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. MRS Bulletin **23**, 7, 41 (1998).
- [7] P.G. Schunemann, K.L. Schepler, P.A. Budni. MRS Bulletin **23**, 7, 45 (1998).
- [8] 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. ФТТ **40**, 2, 212 (1998).
- [9] Р.Ф. Мехтиев, Э.О. Османов, Ю.В. Рудь. ПТЭ **2**, 179 (1964).
- [10] А.А. Вайполин, Ф.М. Гашимзаде, Н.А. Горюнова, Ф.П. Кесаманлы, Д.Н. Наследов, Э.О. Османов, Ю.В. Рудь. Изв. АН СССР. Сер. физ. **28**, 6, 1085 (1964).
- [11] Н.А. Горюнова, Ф.П. Кесаманлы, Э.О. Османов, Ю.В. Рудь. Изв. АН СССР. Сер. ЖНМ **1**, 6, 885 (1965).
- [12] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. Письма в ЖТФ **22**, 2, 37 (1996).
- [13] Л.Б. Златкин, Ю.Ф. Марков, И.К. Полушина. ФТП **3**, 10, 1590 (1969).
- [14] Ф.Д. Блатт. Теория подвижности электронов в твердых телах. Физматгиз, Л. (1963).
- [15] Ч. Довлетмуратов, Ю.В. Рудь, А. Алланазаров, М. Сергинов, Э.О. Османов. Изв. АН ТССР. Сер. физ-техн., хим. и геолог. наук **6**, 18 (1975).
- [16] А.С. Борщевский, Н.Е. Дагина, А.А. Лебедев, К. Овезов, И.К. Полушина, Ю.В. Рудь. ФТП **10**, 6, 1571 (1976).
- [17] А.С. Борщевский, Н.Е. Дагина, А.А. Лебедев, И.К. Полушина, Ю.В. Рудь. ФТП **10**, 10, 1905 (1976).
- [18] А.А. Абдурахимов, Ю.В. Рудь, К.В. Санин, М. Сергинов, В.Е. Скорюкин. ЖТФ **53**, 2, 325 (1983).
- [19] Ю.В. Рудь, Ю.К. Ундалов, Н.Е. Дагина. ФТП **13**, 3, 515 (1979).
- [20] Н.Н. Константинова, М.А. Магомедов, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП **26**, 3, 558 (1992).
- [21] А.Г. Милнс, Д.Л. Фойхт. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. Мир, М. (1975).
- [22] A. Shileika. Surf. Sci. **37**, 3, 730 (1973).
- [23] Н.М. Мехтиев, Ю.В. Рудь, Э.Ю. Салаев. ФТП **12**, 5, 1566 (1978).