

Физические свойства кристаллов CdGeAs₂, полученных методом твердофазного синтеза

© В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь, Т.Н. Ушакова

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

*Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 29 апреля 1999 г. Принята к печати 19 мая 1999 г.)

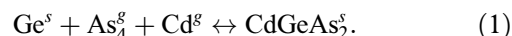
Экспериментально доказана возможность получения тройных полупроводников A^{II}B^{IV}C₂^V (на примере CdGeAs₂) методом твердофазных реакций входящего в их состав компонента из четвертой группы Периодической системы элементов с паровой фазой, включающей компоненты соединения из второй и пятой групп. Представленные результаты первых исследований физических свойств выращенных кристаллов CdGeAs₂ и фоточувствительных гетероструктур из них открывают перспективы применения новой технологии для улучшения качества полупроводников A^{II}B^{IV}C₂^V и их новых практических применений.

Изучение многокомпонентных полупроводников позволило обнаружить тройные соединения A^{II}B^{IV}C₂^V с высокими значениями нелинейного оптического коэффициента d_{36} , что определило новые возможности повышения эффективности нелинейно-оптических преобразователей частоты излучения [1–3]. Максимальное среди таких материалов значение $d_{36} = 236$ пм/В оказалось характерным для кристаллов CdGeAs₂, которые остаются наиболее подходящим для удвоения частоты CO₂-лазера среднего инфракрасного диапазона от 9 до 11 мкм [4]. Для выращивания монокристаллов CdGeAs₂ до сих пор широко применяется только метод направленной кристаллизации из близкого к стехиометрии расплава тройного соединения [5,6]. В настоящей работе впервые исследуются физические свойства кристаллов CdGeAs₂, полученных по развитому нами методу твердофазных реакций германия с паровой фазой контролируемого состава, минуя жидкую фазу.

1. Для получения CdGeAs₂ использовались пластины (111) Ge *p*-типа проводимости с химически полированной поверхностью. Твердофазная реакция протекала в вакуумированной кварцевой ампуле (10⁻³ мм рт.ст.) при термообработке германия в паровой фазе, содержащей пары кадмия и мышьяка. Парциальные давления паров этих элементов контролировались посредством температуры источника, а скорость реакции — температурой германия. Для подавления конденсации частиц на поверхности пластин в системе устанавливался такой градиент температур, что наиболее высокая температура соответствовала участку, в котором размещались пластины германия.

На основании проведенных физико-технологических исследований было установлено, что на поверхности Ge после завершения процесса образуется сплошной слой, который по своей окраске отличается от характерного для исходных пластин и был близок к свойственному для CdGeAs₂. Наружная поверхность таких слоев оказывается достаточно рельефной и однородно окрашенной, а отражение от такой поверхности было диффузным. Образовавшиеся слои однородно покрывали

поверхность исходных пластин и были прочно связаны с подложкой. При скальвании пластин или сошлифовке под микроскопом хорошо видна копирующая наружную поверхность исходной пластины граница между германием и образовавшимся на нем слоем, что характерно для диффузионного механизма межфазного взаимодействия. Как показали измерения, толщина образовавшихся на Ge слоев находилась в диапазоне 3–7 мкм и определяется твердофазной реакцией синтеза, происходящего согласно уравнению



Рентгеновские измерения подтвердили образование на поверхности подложек слоя CdGeAs₂.

2. Согласно данным измерений знака термоэдс, слои CdGeAs₂, образующиеся в результате реакции (1), имеют электронную проводимость при $T = 300$ и 77 К.

После удаления полученных слоев со всех сторон пластин Ge, за исключением одной, были получены анизотропные гетероструктуры, представляющие собой контакт *n*-CdGeAs₂/*p*-Ge. На рис. 1 представлены темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) для одной из таких гетероструктур при 300 и 77 К. Видно, что полученные гетероструктуры обнаруживают выпрямление. Пропускное направление отвечает положительной полярности внешнего смещения на подложках *p*-Ge. Прямая ветвь ВАХ при напряжениях смещения $U > 0.5$ В обычно подчиняется соотношению

$$I = (U - U_0)/R_r \quad (2)$$

где для полученных гетероструктур напряжение отсечки $U_0 \approx 0.3$ В, а остаточное сопротивление $R_r \approx 160$ Ом при $T = 300$ К, которое с понижением температуры до 77 К падает до ≈ 100 Ом. Это обстоятельство позволяет сделать качественный вывод о том, что удельное сопротивление синтезированных слоев CdGeAs₂ с понижением температуры не повышается и, следовательно, определяющие их проводимость донорные центры достаточно мелкие, а падение R_r может свидетельствовать

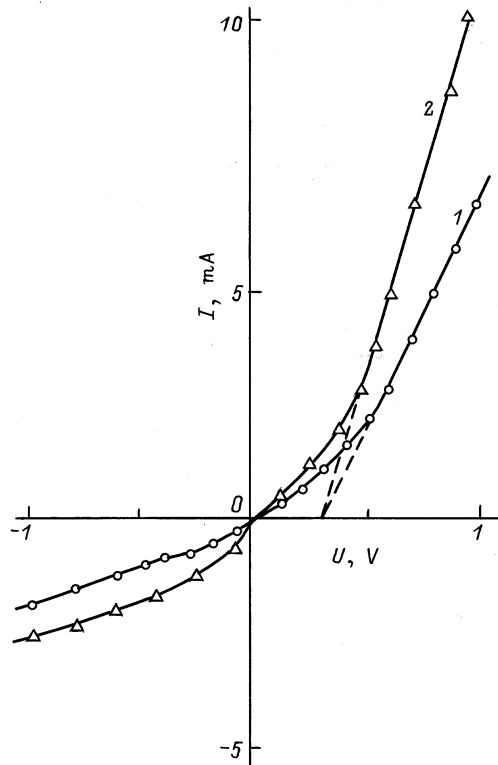


Рис. 1. Стационарные вольт-амперные характеристики гетероструктуры $n\text{-CdGeAs}_2/p\text{-Ge}$ (T, K : 1 — 300, 2 — 77. Пропускное направление отвечает положительной полярности внешнего смещения на Ge).

либо о вырождении электронного газа, либо об определяющей роли решеточного рассеяния. Очевидно, что для однозначного объяснения установленной особенности в наблюдаемом температурном изменении ВАХ этих гетероструктур необходимы исследования проводимости и коэффициента Холла в слоях CdGeAs_2 , которые для исключения влияния проводимости Ge следует вырастить на высокоомных подложках.

Обратные ВАХ полученных гетероструктур следуют степенному закону $I \sim U^\alpha$, где $\alpha \approx 1.1$. Этот факт может быть связан в основном с влиянием токов утечки по периферии структур.

3. При освещении анизотропных гетероструктур возникает фотовольтаический эффект, в результате которого слои $n\text{-CdGeAs}_2$ заряжаются отрицательно, что соответствует направлению выпрямления.

Типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотообразования η одной из гетероструктур $n\text{-CdGeAs}_2/p\text{-Ge}$ при $T = 300 \text{ K}$ приведена на рис. 2. Видно, что спектр fotocувствительности таких гетероструктур имеет вид полосы с максимумом $\hbar\omega_m \approx 0.73 \text{ эВ}$ и полной шириной на полувысоте $\delta = 85\text{--}100 \text{ мэВ}$ для различных структур. Максимальные вольтовая и токовая fotocувствительности в лучших гетероструктурах достигают 100 мВ/Вт и 50 мкА/Вт при $T = 300 \text{ K}$ соответственно и приходятся на область

фундаментального поглощения в контактирующих полупроводниках, которая в них практически совпадает из-за близости энергий межзонных переходов [7,8]. В этом плане полученная гетеропара между различными полупроводниковыми материалами с близкими значениями ширины запрещенной зоны скорее напоминает по своим фотоэлектрическим свойствам гомо-, нежели гетеропереход. Поэтому длинноволновый край fotocувствительности в полученных гетероструктурах следует связывать с межзонным поглощением в тонком слое тройного арсенида и подложке $p\text{-Ge}$.

Следует специально обратить внимание на тот факт, что длинноволновый край fotocувствительности полученных низкотемпературной твердофазной реакцией германия гетероструктур реализуется в глубине фундаментального поглощения этих веществ при энергиях фотонов, превышающих энергию A -переходов ($\hbar\omega_A$) в CdGeAs_2 ($\hbar\omega > 0.6 \text{ эВ}$). В то же время существенно отметить, что в fotocувствительных структурах на основе кристаллов $p\text{-CdGeAs}_2$, которые до сих пор выращивались только из расплава [7], рост fotocувствительности реализуется в длинноволновой области при энергиях фотонов $\hbar\omega < \hbar\omega_A$. Это может послужить основанием для весьма принципиального заключения о том, что концентрация центров, ответственных за длинноволновую фотопроводимость, в синтезированных методом твердофазных реакций слоях $n\text{-CdGeAs}_2$ оказывается намного ниже, чем в получаемых из расплава кристаллах. Такое понижение концентрации дефектов решетки в синтезируемых на германии слоях $n\text{-CdGeAs}_2$, на наш взгляд, связано с понижением температуры образования тройного арсенида, что в свою очередь приводит к сужению ширины области гомогенности и уменьшению концентрации соответствующих дефектов решетки.

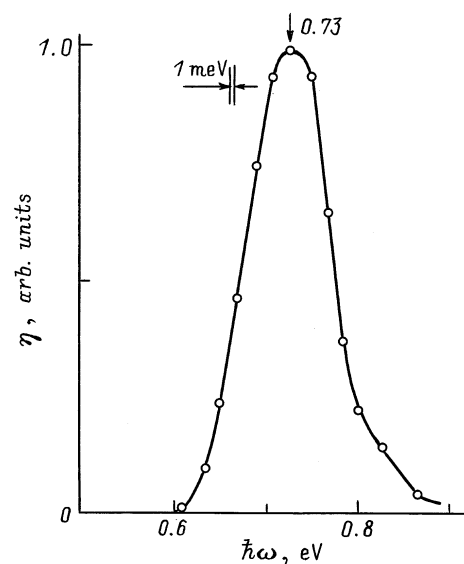


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотообразования гетероструктуры $n\text{-CdGeAs}_2/p\text{-Ge}$ при $T = 300 \text{ K}$. (Освещение неполяризованным светом в торец гетероструктуры).

Таким образом, впервые осуществлен твердофазный синтез тройного соединения CdGeAs_2 в процессе термообработки германия в присутствии паровой фазы контролируемого состава. Представленные результаты первых исследований слоев $n\text{-CdGeAs}_2$ позволяют сделать вывод о достигнутом повышении совершенства этого важнейшего для нелинейной оптики вещества.

Авторы признательны А.А. Вайполину за рентгеноструктурные измерения.

Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. *Химия алмазоподобных полупроводников* (Л., ЛГУ, 1963).
- [2] Н.А. Горюнова, С.М. Рывкин, И.М. Фишман, Г.П. Шпеньков, И.Д. Ярошецкий. *ФТП*, **2**, 1525 (1968).
- [3] В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **12**, 209 (1978).
- [4] P.G. Schunemann, K.L. Schepler, P.A. Budni. *MRS Bull.*, **23**, 45 (1998).
- [5] Р.Ф. Мехтиев, Э.О. Османов, Ю.В. Рудь. *ПТЭ*, № 2, 179 (1964).
- [6] P.G. Schunemann, T.M. Pollak. *MRS Bull.*, **23**, 23 (1998).
- [7] А.С. Борщевский, Н.Е. Дагина, А.А. Лебедев, К. Овезов, И.К. Полушина, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **10**, 1905 (1976).
- [8] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1979).

Редактор В.В. Чалдышев

Physical properties of CdGeAs_2 crystals created by a method of solid state synthesis

V.Yu. Rud'*, Yu.V. Rud', T.N. Ushakova

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

*State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia