53
Б96
558/—

Министерство просвещения УССР

Киевский государственный педагогический
институт им. А.М.Горького

А.Г.БЫЧКОВ

На правах рукописи

ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРОЙНОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОЕДИНЕНИЯ $CaSiP_2$

/01.049 - физика полупроводников и диэлектриков/

/Диссертация написана на русском языке/

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Киев - 1971

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова
100310765

Министерство просвещения УССР

Киевский государственный педагогический
институт им. А.М.Горького

53
Быч

А.Г.БЫЧКОВ

На правах рукописи

ПОЛУЧЕНИЕ И КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРОЙНОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОЕДИНЕНИЯ $CaSiP_2$

558

/01.049 - физика полупроводников и диэлектриков/

/Диссертация написана на русском языке/

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Киев - 1971

Работа выполнена в Киевском государственном педагогическом институте им. А.М. Горького и Ленинградском ордена Ленина физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе АН СССР.

Научные руководители:
доктор химических наук, профессор Н.А. ГОРЮНОВА,
кандидат физико-математических наук, доцент И.И. ТЫЧИНА.

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук, профессор,
лауреат Ленинской премии Д.Н. НАСЛЕДОВ,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник В.В. РЫБАЛКА.

Ведущее предприятие -
Кишиневский государственный университет.

Автореферат разослан "2" декабря 1971 г.

Защита диссертации состоится "12" января 1972 г.
на заседании Ученого совета физико-математического факультета Киевского государственного педагогического института им. А.М. Горького /252650, Киев-30, ГСП, ул. Пирогова, 9/, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке института.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА /И.И. ТЫЧИНА/

В последнее время интерес к тройным полупроводниковым соединениям типа $A^2B^4C_2^5$ - изоэлектронным аналогам A^3B^5 значительно возрос. Ведущая роль в исследовании сложных полупроводниковых веществ принадлежит Н.А.Горюновой с сотрудниками, которая не только указала на условия образования тройных полупроводниковых фаз, но и предсказала перспективность полупроводниковых соединений типа $A^2B^4C_2^5$. Н.А.Горюнова исходила из аналогии в кристаллической структуре соединений A^3B^5 и соединений $A^2B^4C_2^5$, которая сказывается на зонной структуре, а, следовательно, и на физических свойствах. В то же время, как неоднократно подчеркивала Н.А.Горюнова, усложнение состава при переходе от A^3B^5 к $A^2B^4C_2^5$ приводит к появлению в тройных соединениях ряда особенностей, которые не наблюдаются в их бинарных аналогах:

а/ явление разупорядочения;

б/ усложнение зонной структуры;

в/ анизотропия физических свойств.

Сравнение энергетических спектров веществ при переходе от алмаза к сфалериту и халькопириту показало, что характер основных разрешенных переходов в центре зоны Бриллюэна изменяется. Перестройка зоны Бриллюэна при переходе от сфалерита к халькопириту приводит к тому, что некоторым непрямым переходам в сфалерите будут отвечать прямые переходы в халькопирите. Следовательно, для соединений $A^2B^4C_2^5$ в большем числе случаев, чем для соединений A^3B^5, вероятны прямые переходы в точке $\vec{k} = 0$ зоны Бриллюэна.

В веществах этого типа наблюдалась генерация второй гармоники излучения рубинового лазера. Коэффициент нелинейной восприимчивости для некоторых из них превышает соответствующее значение для любого из известных в настоящее время нелинейных оптических материалов. Вероятным преимуществом тройных соединений этого типа, как нелинейных оптических материалов, может явиться их двулучепреломление, отсутствующее у соединений A^3B^5 и являющееся необходимым для выполнения условий синхронизма.

Интересной особенностью многих соединений этого класса является существование их в виде двух модификаций с различными структурами халькопирит-сфалерит, а также способность некоторых из них существовать как в кристаллическом, так и в стеклообразном состоянии.

Реферируемая диссертация посвящена разработке сравнительно простых и воспроизводимых методов получения и комплексному исследованию физических свойств монокристаллов одного из наименее изученных соединений этого класса $CdSiP_2$.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения.

В первой главе приводится обзор литературных данных по фосфидам типа $A^2B^4P_2$.

Изучение физических свойств тройных фосфидов начато сравнительно недавно /последние 5-6 лет/. Однако за этот короткий срок исследователи этих соединений показали их перспективность и возможность практического применения.

Так, например, монокристаллы $ZnSiP_2$ обладают фоточувствительностью в видимой области спектра, на них наблюдался эффект Ганна. Соединение $CdGeP_2$ исследователи получали в кристаллическом и стеклообразном состоянии. Монокристаллы $CdGeP_2$ обладают сильно выраженными нелинейными свойствами. Соединение $CdSnP_2$ послужило материалом для создания полупроводникового квантового генератора. На некоторых соединениях $A^2B^4P_2$ и их твердых растворах наблюдается эффект памяти.

На основании литературного обзора сделаны выводы.

I. Технологические трудности получения тройных фосфидов, связанные с большим давлением паров фосфора при температуре плавления, обуславливают то, что эти соединения изучены недостаточно.

2. Исследование некоторых полупроводниковых фосфидов типа $A^2B^4P_2$ / $ZnSiP_2$, $CdGeP_2$ / показало, что они являются самокомпенсированными полупроводниками с глубоко лежащими уровнями. На основании теоретических предпосылок, разработанных Роузом, Бьюбом, В.Е.Лашкаревым, С.М.Рывкиным, такие полупроводники должны обладать фоточувствительностью, сравнимой с A^3B^5 и A^2B^6. Однако фотоэлектрические свойства $A^2B^4P_2$ исследованы крайне недостаточно. Полупроводниковое соединение $CdSiP_2$ практически не исследовано.

3. Теоретически рассчитана зонная структура $A^2B^4P_2$ /В.А.Чалдышев с сотрудниками и Ф.М.Гашимзаде/. На ряде соединений проведены оптические исследования, однако не

все экспериментаторы привлекают теоретические расчеты к интерпретации экспериментальных результатов.

Анализ литературных данных приводит к постановке задач диссертации. В качестве объекта изучения выбрано соединение $CdSiP_2$, исследование которого предполагает следующие задачи:

1. Разработать сравнительно простые и воспроизводимые методы получения монокристаллов $CdSiP_2$.

2. Исследовать оптические свойства этого соединения с целью сопоставления экспериментальных и теоретических данных зонной структуры и выяснения характера междузонных переходов.

3. Исследовать люминесцентные, электрические и фотоэлектрические свойства монокристаллов $CdSiP_2$.

4. На основании проведенных исследований определить возможности практического применения соединения $CdSiP_2$.

В т о р а я г л а в а посвящена разработке методов получения монокристаллов $CdSiP_2$.

Впервые соединение $CdSiP_2$ было получено Гудменом в 1957 г. Однако интенсивное исследование монокристаллов $CdSiP_2$ началось под руководством Н.А.Горюновой с 1964 г.

На первом этапе исследования нами были поставлены опыты по получению $CdSiP_2$ из раствора-расплава в олове. Для оценки эффективности этого метода ставились опыты по получению $ZnSiP_2$ из этого же растворителя. Выяснилось, что для получения монокристаллов $ZnSiP_2$ этот растворитель более эффективен, чем для получения монокристаллов

$CdSiP_2$, так как соединение $ZnSiP_2$ более устойчиво к действию селективных травителей олова. Соединение $CdSiP_2$ такие травители растворяют в значительном количестве. Основные недостатки получения монокристаллов $CdSiP_2$ из раствора-расплава в олове сводятся к следующему:

1. Олово не является составным элементом $CdSiP_2$ и загрязняет монокристаллы.

2. Существование тройного фосфида $CdSnP_2$ не исключает возможности образования твердых растворов $CdSiP_2$ - $CdSnP_2$.

3. Кристаллы трудно отделяются от растворителя.

В дальнейшем были поставлены опыты по получению монокристаллов $CdSiP_2$ из раствора элемента, входящего в состав соединения. Наиболее подходящим элементом, очевидно, является кадмий, использование которого исключает эти три недостатка. Отделение кристаллов от соединения осуществлялось путем вакуумной дистилляции кадмия.

Опыты производились в эвакуированных и отпаянных ампулах. Получение монокристаллов осуществлялось путем медленного охлаждения раствора-расплава, нагретого выше температуры ликвидуса. При этом получались небольшие кристаллы 4 x 2 x 0,5 $мм^3$. При использовании подпитки раствора кремнием были получены значительно лучшие результаты. При этом средние размеры монокристаллов составляли 8 x 4 x 0,5 $мм^3$.

Для получения монокристаллов $CdSiP_2$ был использован также метод химических транспортных реакций. Опыты производились в эвакуированных и отпаянных кварцевых ам-

цулах. В начальной стадии исследования транспортером служил иод. Однако химический транспорт $CdSiP_2$ с использованием иода не является перспективным по двум причинам:

а/ малая скорость переноса,

б/ небольшие размеры кристаллов.

Опыты по переносу $CdSiP_2$ с использованием хлоридов показали, что перенос $CdSiP_2$ идет значительно быстрее /приблизительно в 5-10 раз/ и в то же время кристаллы получаются более крупные и совершенные, чем в случае использования иода в качестве транспортера. Наиболее крупные кристаллы / 8 x 2 x 0,5 мм^3/ были получены при использовании тетрахлорида кремния.

Опыты по газофазному синтезу $CdSiP_2$ с использованием $SiCl_4$ показали, что кристаллы в этом случае получаются значительно крупнее и совершеннее /8x4x0,5 мм^3/, чем в случае газофазного переноса готового соединения. Кроме столбчатых, появлялись и пластинчатые кристаллы.

Чтобы убедиться в пригодности нашей методики получения монокристаллов не только $CdSiP_2$, но и других фосфидов методом газотранспортных реакций, были поставлены опыты по получению $CdGeP_2$ с использованием тетрахлорида германия. Кристаллы получались призматические с правильной огранкой / 4 x 2 x 2 мм^3/, а также пластинчатые /8 x 6 x 2 мм^3/.

Третья глава посвящена изучению электрических и фотоэлектрических свойств $CdSiP_2$. В ней представлены результаты исследований, выполненных на монокристаллах $CdSiP_2$, полученных различными методами.

Все кристаллы $CdSiP_2$ обладали электронным типом проводимости.

Кристаллы, полученные из раствора-расплава в кадмии, обладали темновой электропроводностью $\sigma_T = 0,1-1$ См/м ; концентрация электронов составляла $n = 10^{20} - 10^{21}$ $м^{-3}$; кристаллы, полученные газотранспортными методами, были более высокоомными: $\sigma_T = 10^{-4} - 10^{-2}$ См/м, $n = 10^{17} - 10^{19} м^{-3}$ при комнатной температуре. Холловская подвижность электронов лежала в пределах $/1-1,5/\cdot 10^{-2}$ $м^2/(В\cdot с)$ для различных кристаллов при комнатной температуре. В области температур 120 - 400 К подвижность носителей заряда меняется слабо. В области низких температур /ниже 120 К/ подвижнос ь электронов пропорциональна $T^{3/2}$, выше 400 К - $T^{-3/2}$.

Высказано предположение, что при низких температурах рассеяние преобладает на ионах примеси, при высоких - на акустических колебаниях решетки.

Изучались стационарные зависимости фототока $CdSiP_2$: спектральное распределение фототока, спектральное распределение оптического гашения фототока, люкс-амперные характеристики, температурная зависимость фототока при различных уровнях возбуждения. Кинетика фототока исследовалась с помощью слабых, добавочных к подсветке коротких импульсов света, длительностью $5\cdot 10^{-6}$с, чтобы исключить влияние уровней прилипания.

Все кристаллы были фоточувствительными при 110 К. Кратность увеличения проводимости при возбуждении белым светом освещенностью 10^3лк достигала $10^5 - 10^6$. При 300 К

монокристаллы, полученные из раствора-расплава в кадмии, были фоточувствительными. Кратность увеличения проводимости при освещенности 10^8лк достигала 10^2 - 10^3. Монокристаллы, полученные газотранспортными методами, были слабофоточувствительными при комнатной температуре.

Проведенные исследования стационарных и кинетических характеристик свидетельствуют о том, что в кристаллах в рекомбинации принимают участие три типа центров, обозначенные как s- , r- и m -центры. Эти центры, в частности, имеют резко различные сечения захвата электронов, причем $S_{ns} \gg S_{nr}, S_{nm}$. В этом случае r - или m - -центры обуславливают большое время жизни электронов τ_n , т.е. являются центрами чувствительности.

Ситуация, которая реализуется в кристаллах $CdSiP_2$, такова. Во всех кристаллах присутствуют m -центры, расположенные на энергетическом расстоянии от валентной зоны, равном 0,4 эВ, а также s -центры. m -центры определяют фоточувствительность образцов при температурах меньших 200 К. Кристаллы, полученные из раствора-расплава в кадмии, дополнительно имеют r-центры, расположенные на энергетическом расстоянии от валентной зоны, равном 0,8 эВ. Эти центры контролируют рекомбинацию при комнатной и выше температурах, когда m-центры полностью заполнены электронами в результате термического обмена с v- зоной.

Слабое заполнение m- и r-центров в темноте дырками и большие величины сечений захвата дырок указывают на то, что эти центры являются акцепторами, компенсированными в фоточувствительных кристаллах.

Энергетическую глубину залегания и тип в-центров установить не удалось. Вероятнее всего они являются некомпенсированными донорными уровнями и расположены выше г--центров.

В четвертой главе приводятся результаты исследования прилипания основных носителей в монокристаллах $CdSiP_2$ n-типа.

Наряду с термическим гашением фототока, которое проявляется в кристаллах в интервале температур 150-200 К, наблюдается возрастание фототока выше 200 К. Установлено, что возрастание фототока с нагреванием /активация/ связано с термическим опустошением неравновесно заполненных центров прилипания основных носителей, что ведет к возрастанию времени жизни их. Используя методы, основанные на анализе температурных зависимостей фототока, снятых при различных уровнях возбуждения, определены параметры центров прилипания : энергетическое расстояние от дна зоны проводимости E_{ct}= =0,36-0,4 эВ и концентрация $N_t = 10^{19} - 10^{20} м^{-3}$ в различных кристаллах. Рассмотрены особенности термического гашения фототока в присутствии прилипания носителей. Предложены простые кинетические методы определения параметров центров прилипания. Показано, что в кристаллах присутствуют медленные уровни прилипания со временем обмена электронов с с-зоной, значительно превышающим время рекомбинации электронов.

Уровни прилипания являются компенсированными донорными уровнями.

Полученные результаты сравниваются с результатами исследования термостимулированного тока.

Пятая глава посвящена исследованию фотолюминесценции и некоторых оптических свойств $CaSiP_2$.

Изучение фотолюминесценции монокристаллов $CaSiP_2$ производилось совместно с исследованиями фотопроводимости с целью выяснения механизмов фотолюминесценции и определения некоторых параметров центров свечения. Снимались спектральные и температурные характеристики интенсивности люминесценции.

При температуре 80 К во всех кристаллах наблюдаются две полосы люминесценции с максимумами $h\nu_1 = 1,18$ эВ и $h\nu_2 = 1,55$ эВ. При комнатной температуре фотолюминесценция присутствовала только в кристаллах, полученных из раствора-расплава в кадмии, с максимумом $h\nu_1 = 1,21$ эВ. Полоса с максимумом $h\nu_2$ гасится в области температур $150 \leqslant T \leqslant 250$ К. Полоса с максимумом $h\nu_1$ гасится при более высоких температурах.

По температурной зависимости характеристики гашения люминесценции определено энергетическое расстояние центров свечения от валентной зоны: $E_1 = 0,8$ эВ, $E_2 = 0,4$ эВ. Эти данные позволяют считать, что полосы люминесценции обуславливаются излучательным механизмом рекомбинации электронов на г - /полоса 1/ и м-/полоса 2/ центрах.

Спектральное распределение коэффициента поглощения в области края фундаментальной полосы поглощения при различных температурах /77-450 К/ указывает на то, что между-

зонные переходы электронов в минимальном зазоре между валентной зоной и зоной проводимости осуществляются непрямыми переходами с участием фонона.

Ширина запрещенной зоны имеет значение $E_g = 2,08 \pm 0,02$ эВ, термический коэффициент смещения ширины запрещенной зоны - $dE_g/dT = -/3,5 \pm 0,5/ \cdot 10^{-4}$ эВ/К, энергия фонона - $E_ф = 0,05 \pm 0,012$ эВ.

С целью выяснения зонной структуры исследован спектр отражения $CdSiP_2$ в области фундаментальной полосы поглощения /1,4 - 5,6 эВ/. Проведено сопоставление экспериментальных данных с теоретическими расчетами зонной структуры $CdSiP_2$, выполненными В.А.Чалдышевым с сотрудниками. Особенности спектров отражения кристаллов $CdSiP_2$ связывали с прямыми переходами в симметричных точках Г, N, P и T зоны Бриллюэна халькопирита.

В заключении приводятся основные результаты и выводы проделанной работы.

Основные результаты и выводы

1. Разработана технология получения монокристаллов $CdSiP_2$ из раствора-расплава в кадмии и с помощью химических транспортных реакций с использованием галогенидов в качестве транспортера. Показано, что наиболее перспективными методами получения монокристаллов $CdSiP_2$ являются:

а/ растворно-расплавный в кадмии с использованием подпитки раствора кремнием ;

б/ газофазный синтез из отдельных компонентов с использованием тетрахлорида кремния.

2. Впервые исследованы удельная электропроводность и эффект Холла в широком интервале температур /77-900 К/. Выдвинуто предположение о преобладающем механизме рассеяния носителей заряда. Определены энергии активации донорных примесей.

3. Впервые исследованы стационарные и кинетические характеристики фототока монокристаллов $CdSiP_2$ в широком интервале температур и уровней возбуждения. Определены параметры центров рекомбинации и прилипания, энергетические глубины залегания центров от валентной зоны и зоны проводимости, концентрации центров, сечения захвата электронов и дырок на центры, сечения захвата ИК - фотонов, возбуждающих электроны на незаполненные центры.

Различие в фотоэлектрических свойствах монокристаллов $CdSiP_2$, полученных разными методами, позволяет сделать предположение, что r -центры /акцепторы/ обусловлены дефектами кристаллической решетки, вызванными внедрением атомов кадмия.

Показано большое сходство в явлениях, наблюдаемых в соединении $CdSiP_2$ и соединениях типа A^3B^5 и A^2B^6.

4. Исследования фотолюминесценции монокристаллов $CdSiP_2$ подтверждают наличие двух типов центров свечения m - и r -, являющихся одновременно центрами чувствительности, т.е. определяющих фототок. На эти центры, по-видимому, одноварядные акцепторы, происходит излучательный захват фотоэлектронов, в результате чего проявляются поло-

сы люминесценции.

5. Впервые исследован край оптического поглощения в области фундаментальной полосы поглощения. Показано, что электронные переходы в минимальном зазоре между валентной зоной и зоной проводимости осуществляются непрямыми разрешенными переходами с участием фонона. Определена ширина запрещенной зоны, температурный коэффициент смещения ширины запрещенной зоны, энергия фонона.

6. Впервые исследован спектр отражения соединения $CdSiP_2$ в области фундаментальной полосы поглощения. Произведена интерпретация характерных пиков и точек перегиба на кривых спектра. Проведено сопоставление экспериментальных данных с теоретическими расчетами, выполненными В.А.Чалдышевым с сотрудниками. Экспериментальные данные подтверждают теоретические расчеты.

7. Высокая фоточувствительность монокристаллов $CdSiP_2$ делает возможным применение их в технике в качестве фоторезисторов, использующих как собственную, так и примесную фотопроводимость.

Реферируемая работа изложена на 154 страницах машинописного текста, включая 48 рисунков и 11 таблиц. Список литературы содержит 140 названий отечественных и зарубежных работ.

Основные результаты исследований доложены на XXIУ научной конференции ЛИСИ /Ленинград, 1966 г./, на научных семинарах лаборатории физико-химических свойств полупроводников ФТИ им.А.Ф.Иоффе АН СССР /Ленинград, 1965-1966 г.г./, на отчетно-научной конференции кафедр Киевского государственного педагогического института им.А.М.Горького за

1969 год /Киев, 1970 г./, на УI научно-технической конференции Кишиневского политехнического института им.С.Лазо /Кишинев, 1970 г./, на научных семинарах отраслевой лаборатории полупроводников Киевского государственного педагогического института им.А.М.Горького /Киев, 1967-1971 г.г./, на УI научно-технической конференции Киевского высшего военного инженерного дважды Краснозаменного училища связи им. М.И.Калинина, посвященной XXIУ съезду КПСС, Киев, 1971 г./, на Всесоюзном совещании "Физико-химические и физические свойства полупроводников типа $A^2B^4C_2^5$ и $A^2B_2^3C_4^6$ " /Кишинев, 26-27 мая 1971 г./, а также опубликованы в работах:

1. О.Г.Бичков, Н.О.Горюнова, Ф.П.Кесаманли, В.К.Мітюрьов, Ю.В.Рудь, С.В.Слободчиков. Електричні та фотоелектричні властивості $ZnSiP_2$. УФЖ, 10, 867-871, 1965.

2. А.Г.Бычков, Р.Л.Плечко, Ю.А.Валов. О новом тройном полупроводниковом соединении $CdSiP_2$. Доклады к 24 научной конференции ЛИСИ, сб."ФИЗИКА", с.27-28, Ленинград, 1966.

3. А.Г.Бычков, Р.Л.Плечко, Ю.А.Валов, Н.А.Горюнова. Некоторые физические свойства полупроводникового соединения $CdSiP_2$. Изв.АН СССР, серия неорганические материалы, 2, № 11, 2073-2079, 1966.

4. И.И.Тычина, В.Г.Федотов, В.К.Митюрев, В.П.Чернявский, А.Г.Бычков. Универсальная установка для синтеза и кристаллизации полупроводниковых веществ. ПТЭ, 2, 188-191, 1967.

5. Ю.М.Алтайский, А.Г.Бычков, И.И.Тычина. Исследование края оптического поглощения $CdSiP_2$. Материалы докладов УI научно-технической конференции Кишиневского политехнического института им.С.Лазо, с.174, Кишинев, 1970.

6. А.И.Федоров, А.Г.Бычков, И.И.Тычина. Выращивание кристаллов $CdGeP_2$ газотранспортным методом и некоторые их свойства. УФЖ, 15, № 9, 1568-1569, 1970.

7. А.В.Любченко, А.Г.Бычков, И.И.Тычина, И.В.Потыкевич. Рекомбинация носителей в монокристаллах $CdSiP_2$ n-типа. ФТП, 5, в.8, 1676, 1971.

8. А.Г.Бычков, А.С.Поплавной, В.П.Радвивил, И.И.Тычина, В.Е.Шаренко. Оптические свойства и зонная структура $CdSiP_2$. ФТП, 5, в.11, 2197-2200, 1971.

БФ 23079. 22.XI-71 г. Тир. 150. Зак.

Книжная типография № 5.