

53
P-15

642/—

Министерство просвещения УССР

Киевский государственный педагогический
институт им. А.М.Горького

На правах рукописи

Радзивил Владимир Петрович
ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ
ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СОЕДИНЕНИЯ $CdSiP_2$

/ ОI.04.Ю - физика полупроводников и диэлектриков /
/ Диссертация написана на русском языке. /

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Киев - 1973

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова



100313725

Работа выполнена в Киевском государственном педагогическом институте им. А.М.Горького.

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор Н.А.Горьнова,
кандидат физико-математических наук, доцент И.И.Тычина.

Официальные оппоненты:

лауреат Республиканской премии, член-корреспондент АН Литовской ССР, доктор физико-математических наук, профессор Ю.К.Вищакас,
кандидат физико-математических наук, доцент Ю.В.Воробьев.

Внешний отзыв - кафедры оптики и спектроскопии Ордена Трудового Красного Знамени Кишиневского государственного университета им. В.И.Ленина.

Автореферат разослан " _____ " _____ 1978 г.

Защита диссертации состоится " _____ " _____ 1978 г.

в _____ часов на заседании Ученого Совета физико-математического факультета Киевского государственного педагогического института им. А.М.Горького/ 252030, Киев-30, ул. Пирогова, 9, аудитория 231/.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале института.

УЧЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА

I. M. /И.И.ТЫЧИНА/

Развитие радиоэлектроники в значительной мере обязано расширению круга полупроводниковых материалов, среди которых в первую очередь следует отметить соединения A^3B^5 . При исследовании соединений типа $A^2B^4C_2^5$ обнаружено ряд особенностей, которые не наблюдались в их бинарных аналогах - соединениях A^3B^5 : усложнение зонной структуры, анизотропия физических свойств, явление разупорядочения. Ведущая роль в исследовании сложных полупроводниковых фаз принадлежит Н.А.Горюновой и ее ученикам. Н.А.Горюнова обосновала условия образования тройных полупроводниковых фаз и перспективность практического применения соединений типа $A^2B^4C_2^5$. В настоящее время тройные полупроводниковые соединения этого типа изучают не только в Советском Союзе, но и в ЧССР, США, Японии и ряде других стран.

Тройные полупроводниковые фосфиды типа $A^2B^4P_2$ могут быть использованы для создания фотоэлектрических приборов, приборов и устройств нелинейной оптики, полупроводниковых квантовых генераторов с различными видами накачки, СВЧ приборов, устройств функциональной микроэлектроники и других. Так, коэффициент нелинейной восприимчивости для генерации второй гармоники излучения рубинового лазера некоторых тройных фосфидов ($CdGeP_2$, $CdSnP_2$) превышает соответствующее значение для любого из известных в настоящее время материалов. Вероятным преимуществом тройных фосфидов, как нелинейных оптических материалов, в сравнении с их бинарными аналогами A^3B^5 является наличие у них двулучепреломления, которое необходимо

для выполнения условий синхронизма. У тройных фосфидов типа $A^2B^4P_2$, абсолютный минимум зон проводимости которых соответствует представлению Γ_1 , а дополнительные подзоны с большой эффективной массой по плотности состояний находятся в точках Γ , T и N зоны Бриллюэна, возможен эффект Ганна.

Изучение тройных фосфидов типа $A^2B^4P_2$ представляет и большой научный интерес, т.к. эти вещества при одном и том же химическом составе дают возможность исследовать свойства при полном и частичном упорядочении (халькопирит, сфалерит), а также при полном и частичном разупорядочении (стекло).

Реферлируемая диссертация посвящена разработке технологии легирования в процессе выращивания монокристаллов соединения $CdSiP_2$, исследованию гальваномагнитных, фотоэлектрических и оптических свойств полученных кристаллов с целью изучения их зонной структуры и выяснения возможностей их практического применения. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения.

В первой главе сделан обзор литературы по тройным фосфидам типа $A^2B^4P_2$, в котором анализируются данные по технологии выращивания и легирования кристаллов этих соединений и исследованию их физических свойств. Как известно, исследование энергетической структуры кристаллов занимает центральное место в физике полупроводников. Сложность объектов - тройные полупроводниковые фазы - не дает возможности теоретически решить эту задачу методами квантовой механики. Для решения задачи необходимы согласованные теоретические и экспери-

ментальные исследования. Проведенные оптические исследования кристаллов некоторых соединений типа $A^2B^4P_2$ ($ZnSiP_2$, $CdSiP_2$, $ZnSnP_2$, $CdSnP_2$, $CdGeP_2$) позволили определить ряд параметров зонной структуры. Количественный расчет зонной структуры соединений $A^2B^4P_2$, выполненный В.А.Чалдышевым и его сотрудниками, показал, что наличие атомов двух сортов в катионной подрешетке соединений этого типа обуславливает появление антисимметричной части кристаллического потенциала, ведущей к перестройке зоны Бриллюэна и, вследствие этого, к качественному изменению зонной структуры по сравнению со структурой зон в соединениях A^3B^5 . Параметры зонной структуры, полученные из немногочисленных экспериментальных исследований, удовлетворительно согласуются с теоретическими расчетами.

Введение примесей позволяет изменять физические свойства кристаллов. Однако, тройные соединения $A^2B^4P_2$ являются "двухкатионными". Поэтому при легировании различными металлическими примесями появляются конкурирующие возможности замещения того или иного сорта узлов. Введение же амфотерных атомов усложняет ситуацию из-за многообразия возможных замещений. Это приводит к тому, что необходимы экспериментальные исследования физических свойств кристаллов в зависимости от вводимых примесей. Проведенная работа показала, что легирование соединений $A^2B^4P_2$ позволяет менять концентрацию носителей заряда в широких пределах ($CdGeP_2$, $ZnSiP_2$, $CdSnP_2$) и в ряде случаев изменяется тип проводимости ($ZnSiP_2$, $CdGeP_2$).

Гальваномагнитные и фотоэлектрические исследования позволяют определить параметры локальных уровней в запрещенной

зоне. Вопросы легирования соединения $CdSiP_2$ не изучались.

На основе анализа литературных данных поставлены следующие задачи исследования:

1. Изучить возможность легирования монокристаллов $CdSiP_2$ в процессе их выращивания.
2. Провести комплексное исследование гальваномагнитных и фотоэлектрических явлений в легированных монокристаллах $CdSiP_2$ с целью определения основных параметров локальных уровней в запрещенной зоне.
3. Провести дальнейшее уточнение элементов зонной структуры кристаллического $CdSiP_2$ методами оптических исследований в естественном и поляризованном свете.
4. На основе проведенных исследований определить возможности практического применения кристаллов $CdSiP_2$.

В т о р а я г л а в а содержит анализ экспериментальных данных по выращиванию и легированию в процессе выращивания монокристаллов $CdSiP_2$ методами газотранспортного переноса с применением хлора в качестве транспортера. Хлор в контейнер вносился в соединениях $SiCl_4$, $CdCl_2$, $NaCl_4$. Из опыта работы с этими соединениями рекомендуется применять $CdCl_2$, т.к. это соединение содержит элемент, входящий в $CdSiP_2$, работа с ним менее трудоемка и безопасна (по сравнению с $SiCl_4$). Наиболее крупные (12 x 4 x 2 мм) объемные кристаллы $CdSiP_2$ были получены газофазным синтезом с использованием затравочных кристаллов.

Получены монокристаллы соединения $CdSiP_2$, легирован-

ные некоторыми элементами I - VI групп: натрием, бором, цинком, индием, галлием, алюминием, висмутом, селеном, теллуrom. Все они обладают электронным типом проводимости.

Третья глава посвящена изучению гальваномагнитных и фотоэлектрических явлений в легированных различными элементами монокристаллах $CdSiP_2$.

Исследования удельной электропроводности и эффекта Холла позволили установить, что соединение $CdSiP_2$ обладает довольно устойчивым электронным типом проводимости. Это связано, по-видимому, с наличием дефектов анионной подрешетки. Выявлено, что в легированных кристаллах $CdSiP_2$ при низких температурах преобладает рассеяние электронов на ионизованных примесях ($\mu \sim T^{\frac{3}{2}}$), а при высоких - на акустических колебаниях решетки ($\mu \sim T^{-\frac{3}{2}}$). Для некоторых легатур (In, Ga) обнаружено отклонение от этих зависимостей, что объясняется сильной температурной зависимостью концентрации ионизованных примесей для низких температур, а для высоких - преобладанием рассеяния не только на акустических, но и на оптических фононах. Определены энергии активации примесей, которые оказались такими: ≈ 0.38 эв для кристаллов с избытком кадмия; ≈ 0.15 эв для кристаллов, легированных цинком ($CdSiP_2:Zn$); ≈ 0.20 эв для $CdSiP_2:Ga$; ≈ 0.28 эв для $CdSiP_2:In$; ≈ 0.42 эв для $CdSiP_2:B$.

Из исследованных кристаллов $CdSiP_2$ сравнительно высокую фоточувствительность проявляли кристаллы, легированные натрием (I группа), цинком (II группа), висмутом (III группа). Крайность увеличения проводимости этих кристаллов при освещенно-

сти 10^3 лк достигала $\approx 10^4$. На них наблюдается оптическое и температурное гашения фототока, а также сверхлинейность люкс-амперных характеристик. Это свидетельствует о том, что в рекомбинации носителей заряда принимает участие несколько типов рекомбинационных центров (m - и τ - центры медленной рекомбинации, g - центры быстрой рекомбинации). Применение различных методов фотоэлектрических исследований (спектрального распределения фотопроводимости и оптического гашения фототока, температурной зависимости фототока при различных уровнях возбуждения, люкс-амперных характеристик, кинетики фототока на фоне подсветки при возбуждении слабыми импульсами собственного света) позволило определить основные параметры центров рекомбинации. Энергетические расстояния от дна зоны проводимости (E_C^0), концентрации (N) и заполнение дырками (P_0) уровней рекомбинации, а также сечения захвата электронов (S_n) и фотонов (σ) центрами рекомбинации приведены в таблице.

Различная энергетическая глубина залегания m -центров для монокристаллов $CdSiP_2$ в зависимости от легатур позволяет предположить, что m -центры являются дефектами в виде акцепторных комплексов. Отличие фотоэлектрических свойств кристаллов $CdSiP_2$ с неконтролируемыми примесями и кристаллов, легированных натрием, цинком, висмутом, указывает на то, что обуславливающие τ -центры (акцепторы) обусловлены дефектами, образовавшимися путем внедрения в кристаллическую решетку $CdSiP_2$ атомов примеси.

Обнаружена температурная активация фототока, вызванная приливанием электронов. Определены параметры центров прилипа-

Тип центра	m (100°K)		
	Na	Zn	Bi
E_c^0 , эВ	1.85	1.90	1.80
P_0 , см^{-3}	$1.0 \cdot 10^{13}$	$7.0 \cdot 10^{13}$	$9.5 \cdot 10^{12}$
n , см^{-3}	$1.6 \cdot 10^{14}$	$9.0 \cdot 10^{14}$	$9.0 \cdot 10^{13}$
S_n , см^2	$2 \cdot 10^{-19}$	$7 \cdot 10^{-21}$	$3 \cdot 10^{-19}$
γ , см^2	$1 \cdot 10^{-15}$	$8 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-15}$

τ (295°K)			t		
Na	Zn	Bi	Na	Zn	Bi
1.25	1.30	1.30	0.20 0.24 0.28	0.15 0.24	0.13 0.21
$8.3 \cdot 10^{II}$	$1.6 \cdot 10^{II}$	$1.8 \cdot 10^{II}$	-	-	-
$1.0 \cdot 10^{I3}$	$5.8 \cdot 10^{I2}$	$4.9 \cdot 10^{I2}$	10^{I3}	$5.6 \cdot 10^{I2}$	10^{I2}
$3 \cdot 10^{-I5}$	$2 \cdot 10^{-I7}$	$7 \cdot 10^{-I7}$	-	-	-
$3 \cdot 10^{-I5}$	$5 \cdot 10^{-I5}$	$7 \cdot 10^{-I6}$	-	-	-

ния (t -центров): Значения энергий активации (E_{ct}) и концентрации (N_t) t -центров приведены в таблице. Центры прилипания являются дозорами, связанными как с собственными дефектами кристаллической решетки, так и с примесями.

В четвертой главе приводятся результаты исследования оптических свойств монокристаллов $CdSiP_2$.

Исследована спектральная зависимость коэффициента поглощения α . Характерные изломы прямолинейной ^{зависимости} $N\alpha^{1/2}(h\nu)$ в области края поглощения при малых значениях коэффициента поглощения свидетельствуют о том, что край полосы поглощения обусловлен непрямими переходами. Это могут быть переходы из валентной зоны в зону проводимости типа $\Gamma_4 \rightarrow (\Gamma_1 + T_2)$ с испусканием фононов энергии порядка 0.06 эв. Значения энергий оптических фононов, полученные при исследовании спектров инфракрасного поглощения, оказались равными: $TO = 0.062$ эв и $LO = 0.059$ эв.

В спектре поглощения кристаллов $CdSiP_2$, толщина которых превышает 500 мкм, наблюдается узкая полоса поглощения с максимумом при 2.085 эв ($80^\circ K$) и полушириной ≈ 0.005 эв. При $\vec{E} \perp \vec{C}$ коэффициент поглощения в максимуме этой полосы не превышает 2 см^{-1} , если отсчитывать его от фона. При $\vec{E} \parallel \vec{C}$ поглощение в полосе слабее примерно в 3 раза. С повышением температуры эта полоса сдвигается в длинноволновую область спектра, интенсивность ее уменьшается и при температуре $130^\circ K$ она исчезает. Эта полоса обусловлена, по-видимому, переходами в экситонное состояние $n = 1$. Такие переходы в дипольном приближении являются запрещенными по симметрии.

Непрерывное поглощение, возрастающее в коротковолновую сторону от полосы с максимумом при 2.085 эв, обладает структурой: при $\vec{E} \perp \vec{C}$ имеются перегибы на расстояниях 0.015 и 0.062 эв, а при $\vec{E} \parallel \vec{C}$ - на 0.017, 0.035 и 0.045 эв от этой полосы. Эти перегибы обусловлены непрямыми переходами в экситонную зону $n = 1$, совершающимися с участием оптических фононов, которые при $\vec{E} \perp \vec{C}$ характеризуются неприводимым представлением Γ_5 , а при $\vec{E} \parallel \vec{C}$ - Γ_4 .

В спектре поглощения кристаллов CdSiP_2 с толщинами от 40 до 136 мкм описанная выше структура не наблюдается из-за малой толщины кристаллов. Но в более коротковолновой части спектра при 80°K наблюдается две резко поляризованные полосы: одна при 2.480 эв для $\vec{E} \perp \vec{C}$ и другая при 2.448 эв для $\vec{E} \parallel \vec{C}$. При повышении температуры до комнатной эти полосы исчезают. Наличие этих полос обусловлено переходами в экситонное состояние $n = 2$ или точнее в состояние $2p$, которое расщеплено в кристаллическом поле D_{2d} на две компоненты.

Исследование края фундаментального поглощения легированных кристаллов CdSiP_2 показало, что пороговая энергия меняется, однако, определить величину сдвига края не удалось из-за сильного фонового поглощения света.

Из тройных соединений типа $A^2B^4P_2$ два имеют сложное устройство зоны проводимости, характеризующееся наличием нескольких конкурирующих минимумов. В связи с этим интересно сравнение спектров отражения этих соединений. В четвертой главе приведены спектры отражения монокристаллов CdSiP_2 и CdGeP_2 в поляризованном свете. На основе расчета зонной структуры этих соединений (Поплавной А.С., Польшгалов Д.И., Чалдышев В.А.,

Известия вузов, Физика, XII, 1969 г., стр.58 и №6, 1970 г., стр.95) проведена интерпретация максимумов отражения. Экспериментально оценена величина кристаллического расщепления: для CdSiP_2 $\Delta_{\text{кр}} \approx 0.49$ эв, для CdGeP_2 $\Delta_{\text{кр}} \approx 0.06$ эв.

О с н о в н ы е р е з у л ь т а т ы и в ы в о д ы :

1. Осуществлено выращивание легированных монокристаллов CdSiP_2 в ходе газотранспортного переноса. Получены кристаллы, легированные натрием, цинком, индием, галлием, алюминием, висмутом, бором, селеном, теллуром.

2. Исследована зависимость электропроводности и коэффициента Холла от температуры (100 - 750°K) на легированных кристаллах CdSiP_2 . Определена энергия активации донорных примесей. Выдвинуто предположение о преобладающих механизмах рассеяния носителей заряда.

3. Исследования электропроводности и коэффициента Холла позволили установить, что соединение CdSiP_2 обладает устойчивым электронным типом проводимости, что можно объяснить преобладающим влиянием ^{собственных} дефектов решетки. Установлена возможность направленного изменения свойств кристаллов легированием. Особенно эффективно введение элементов II, III, VI группы Периодической системы.

4. Изучены стационарные зависимости фототока в легированных кристаллах CdSiP_2 : спектральное распределение фототока, оптическое гашение фототока, люкс-амперные характеристики, температурные зависимости фототока при различных уровнях возбуждения. Исследована кинетика фототока в широком интервале температур и интенсивностей возбуждения. Определены параметры центров рекомбинации.

5. Различие фотоэлектрических свойств монокристаллов с контролируемыми примесями и легированных монокристаллов позволяет предположить, что Z -центры (акцепторы) обусловлены дефектами, образовавшимися путем внедрения в кристаллическую решетку $CdSiP_2$ атомов примеси.

6. Различная энергетическая глубина залегания m -уровней для монокристаллов $CdSiP_2$ в зависимости от лигатур позволяет предположить, что наличие m -центров обусловлено созданием дефектов в виде акцепторных комплексов.

7. Методом термостимулированной фотопроводимости определено положение в энергетическом спектре кристаллов $CdSiP_2$ уровней прилипания и оценены некоторые параметры центров прилипания.

8. Исследование края собственного поглощения дало возможность впервые обнаружить в кристаллах $CdSiP_2$ тонкую структуру спектров поглощения, обусловленную экситонными переходами. Установлены прямые запрещенные переходы между верхней валентной зоной и зоной проводимости с экстремумом в точке Г. Определены характеристики экситонных и экситон-фононных спектров. Найден спектр непрямых переходов, связанный с зоной проводимости с экстремумом не в центре зоны Бриллюэна.

9. На основе экспериментальных результатов исследования спектров отражения кристаллов $CdSiP_2$ и $CdGeP_2$ в области энергий падающих фотонов 1,6 - 5,2 эв в естественном и поляризованном свете проведена идентификация особенностей отражения, подтверждающая расчет структуры зон, выполненный В. А. Чалдышным и его сотрудниками.

10. Легированные кристаллы. $CdSiP_2$ обладает значительной фоточувствительностью и поэтому могут быть использованы для изготовления приемников излучения (в близкой инфракрасной области). Высокий коэффициент прозрачности вне полосы основного поглощения делает их пригодными для изготовления различных оптических элементов в инфракрасной области спектра (окна, фильтры).

Основные результаты исследований докладывались на научных семинарах отраслевой лаборатории физики полупроводников и на отчетно-научных конференциях кафедр Киевского государственного университета им. А.М.Горького (Киев, 1969 - 1972 гг.), на Всесоюзном совещании "Физико-химические и физические свойства полупроводников типа $A^2B^4C_2^5$ и $A^2B_2^3C_4^6$ " (Кишинев, 1971 г.), на Всесоюзной конференции по электрическим и оптическим свойствам кристаллов типа A^3B^5 и сложных соединений типа $A^2B^4C_2^5$ (Ашхабад, 1971 г.), на IV Республиканской симпозиуме по полупроводниковому материаловедению (Львов, 1972 г.) и опубликованы в работах:

1. Бычков А.Г., Поплавной А.С., Радзивил В.П., Тычина И.И., Шаренко В.Е. "Оптические свойства и зонная структура $CdSiP_2$ ". ФТП, 5, 11, 2197, 1971.

2. Горбань И.С., Луговский В.В., Радзивил В.П., Тычина И.И. "Структура края собственного поглощения в кристаллах $CdSiP_2$ ". Тезисы докладов на Всесоюзной конференции по электрическим и оптическим свойствам кристаллов типа A^3B^5 и сложных соединений типа $A^2B^4C_2^5$. Изд. "Цлм", Ашхабад, 1971 г., стр.125.

3. Луговский В.В., Радзивил В.П., Ткачук И.Ю., Шаренко В.Е. "Исследование длинноволнового края собственного поглощения кристаллов $CdSiP_2$ ". ФТП, 6, 10, 1911, 1972.

4. Бычков А.Г., Радзивил В.П., Ткачук И.Ю., Тычина И.И. "Электрические свойства монокристаллов $CdSiP_2$, легированных элементами II и III групп". Сборник "Физика твердого тела". Изд. Киевского пединститута, Киев, 1972 г., стр.41.

5. Кириленко М.М., Полягалов Ю.И., Поплавной А.С., Радзивил В.П., Тычина И.И., Шаренко В.Е. "Оптические свойства и зонная структура $CdGeP_2$ ". Изв. вузов СССР, Физика, 8, 126, 1972.

6. Горбань И.С., Луговский В.В., Радзивил В.П. "Длинноволновый край собственного поглощения кристаллов $CdSiP_2$ ". ФТТ, 14, 12, 3692, 1972.

7. Лыбченко А.В., Бычков А.Г., Потыкевич И.В., Радзивил В.П., Тычина И.И. "Электрические и фотоэлектрические свойства $CdSiP_2$ ". Сборник "Тройные полупроводники $A_{II}^{IV}B^{IV}C_2^Y$ и $A_{II}^{IV}B_2^{IV}C_4^YI$ (физико-химические и физические свойства)". Изд. "Штиинца", Кишинев, 1972 г., стр.159.

8. Кириленко М.М., Поплавной А.С., Полягалов Ю.И., Радзивил В.П., Середний А.П., Шаренко В.Е. "Исследование оптического отражения кристаллического и стеклообразного $CdGeP_2$ ". Сборник "Тройные полупроводники $A_{II}^{IV}B^{IV}C_2^Y$ и $A_{II}^{IV}B_2^{IV}C_4^YI$ (физико-химические и физические свойства)". Изд. "Штиинца", Кишинев, 1972 г., стр.141.

Лаборатория фото_офсетной печати КГПИ им. Горького

БФ18777 Зак. №153 ТИР. 200 экз.