

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ХАЛЬКОПИРИТ \rightleftharpoons СФАЛЕРИТ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ II—IV—V₂

Константинова Н. Н., Рудь Ю. В., Таиров М. А.

Приведены результаты сравнительных экспериментальных исследований спектров отражения и оптического пропускания тройных соединений II—IV—V₂ (ZnSnAs₂, CdSnAs₂, ZnGeAs₂) с решетками халькопирита и сфалерита. Установлена и обсуждается взаимосвязь фундаментальных свойств II—IV—V₂ с их фазовым состоянием. Определены закономерности влияния разупорядочения атомов II и IV групп в решетке II—IV—V₂ на физические процессы, что может найти применение для управления свойствами сложных полупроводников, характеризующихся наличием полиморфизма.

Одним из существенных отличий тройных соединений II—IV—V₂ от их ближайших бинарных аналогов III—V является наблюдаемое при высоких температурах превращение халькопирит \rightleftharpoons сфалерит (X \rightarrow СФ) [1]. Только в случае ZnSnAs₂ этот структурный переход происходит в области стабильности твердой фазы [2-5], тогда как для остальных представителей данного класса веществ такое превращение удается «фиксировать» быстрым охлаждением нагретого выше температуры плавления расплава [1, 6]. К настоящему времени фазовые переходы для II—IV—V₂ остаются мало исследованными. В частности, сведения о спектрах фундаментального поглощения сфалеритной модификации II—IV—V₂ вообще отсутствуют, а спектры отражения СФ ZnSnAs₂ исследовались только в инфракрасной области [7, 8]. Проблема взаимосвязи физических свойств с фазовым состоянием II—IV—V₂ представляет интерес и с практической точки зрения, поскольку может найти в ряде случаев применение для управления свойствами сложных материалов.

В настоящей работе приведены результаты сравнительных исследований спектров фундаментального поглощения и инфракрасного отражения (2-25 мкм) X и СФ модификаций ряда соединений II—IV—V₂ (ZnSnAs₂, CdSnAs₂, ZnGeAs₂) в неполяризованном свете в области 80-300 К. Образцы X модификации выращивали описанным в [4] методом направленного охлаждения расплава, близкого к стехиометрии состава исходных компонент с чистотой 99.9999 вес%. СФ модификацию получили закалкой «запечатанных» в тонкостенные кварцевые тигли веществ с халькопиритной структурой. Факт достижения фазового превращения проверяли с помощью рентгеновского анализа, а совпадение химического состава X и СФ модификаций установили посредством микрорентгено-спектральных исследований. Спектры отражения $R_0(\hbar\omega)$ измеряли от механически полированной поверхности образцов, толщина которых d удовлетворяла условию $ad \gg 1$ (a — коэффициент поглощения). Для измерения спектров оптического поглощения изготавливали набор плоскопараллельных пластин с толщинами в диапазоне $d=500-5$ мкм.

Рассмотрим основные закономерности влияния структурного перехода X \rightarrow СФ на свойства II—IV—V₂.

а) CdSnAs₂. Позиционное разупорядочение атомов Cd и Sn, происходящее при фазовом переходе X \rightleftharpoons СФ, достигается закалкой расплава. В результате такого охлаждения образцы с решеткой сфалерита имеют поликристаллическое строение. Как следует из таблицы, переход X \rightarrow СФ в CdSnAs₂ не изменяет электронный тип проводимости халькопиритной модификации, обеспечивает незави-

симо от свойств исходного вещества концентрацию электронов $\sim (2 \div 4) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, которая от температуры в области $80 \div 300 \text{ К}$ практически не зависит. Разупорядочение атомов Cd и Sn воспроизводимо сопровождается существенным снижением величины холловской подвижности электронов, хотя ее независимость от температуры характерна для обеих модификаций.

В результате перехода $X \rightarrow \text{СФ}$ также существенно сужается область оптической прозрачности CdSnAs_2 и падает величина оптического пропускания для пластин одинаковой толщины (рис. 1, кривые 1, 2).

На рис. 1 сравниваются спектральные зависимости коэффициента отражения в области $2.5 \div 25 \text{ мкм}$ для сфалеритной и халькопиритной модификаций (кривые 3, 4) с близкими значениями концентрации электронов. Коэффициент отражения при $\lambda < 11 \text{ мкм}$ не зависит от длины волны и сохраняется на уровне

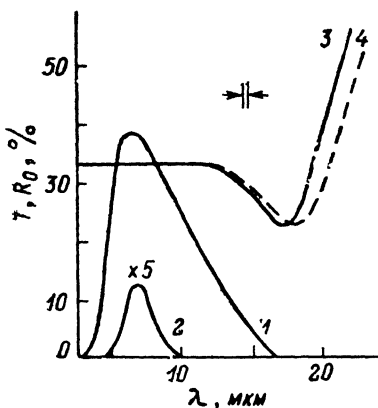


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента оптического пропускания (1, 2) и отражения (3, 4) кристаллов $n\text{-CdSnAs}_2$ при 300 К.

Модификация: 1, 3 — халькопирит, 2, 4 — сфалерит; $n \cdot 10^{19}, \text{ см}^{-2}$: 1, 3 — 2.0, 2, 4 — 1.9.

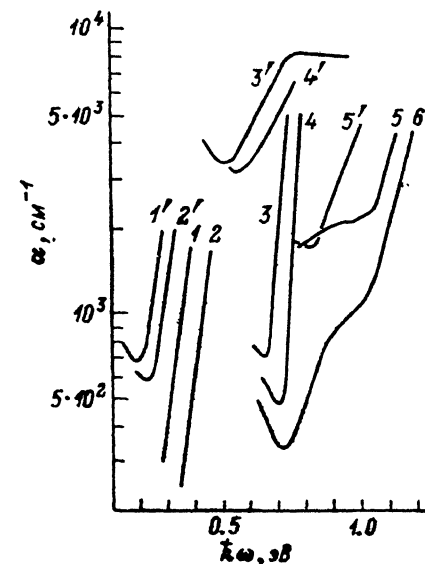


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения халькопиритной (1—6) и сфалеритной (1'—5') модификаций тройных полупроводников II—IV—V₂.

1, 2, 1', 2' — CdSnAs_2 , 3, 4, 3', 4' — ZnSnAs_2 , 5, 5', 6 — ZnGeAs_2 при 300 К (1, 1', 3, 3', 5, 5') и 80 К (2, 2', 4, 4', 6). Спектральное разрешение не хуже 1 мэВ, 1, 1', 2, 2' — $n \approx 2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

$R_0 \approx 30\%$ в кристаллах обеих модификаций. Этот уровень R_0 соответствует отражению в кристаллах X модификации с концентрацией электронов $\approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$, когда R_0 от λ не зависит. Отсюда следует, что переход $X \rightarrow \text{СФ}$ не сказывается на величине диэлектрической постоянной CdSnAs_2 $\epsilon_\infty \approx 13.7$. Для образцов с $n \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$, как следует из рис. 1, в спектре коэффициента отражения обнаруживается минимум. Вид минимума и корреляция его положения с концентрацией свободных электронов позволяют связать его, как и в работе [9], с явлением плазменного резонанса. На основании экспериментальных значений ϵ_∞ и λ_n из формулы [10]

$$m_e = Ne^2 \lambda_n^2 / \epsilon_0 4\pi^2 c^2 (\epsilon_\infty - 1)$$

были определены значения эффективных масс электронов, которые для обеих модификаций при одинаковых значениях n оказываются близкими. С увеличением n в сфалеритной модификации наблюдается смещение λ_n в коротковолновую область, что, как и в случае X модификации [7], связано с заполнением зоны проводимости при изменении положения уровня Ферми. Следовательно, из установленного совпадения значений m_e можно заключить, что фазовый переход $X \rightarrow \text{СФ}$ не влияет на параметры зоны проводимости CdSnAs_2 .

Вещество	Фаза	Тип проводимости	$1/ R \rho$, см ⁻¹	$ R \sigma$, см ² (В·с)	$\Delta\lambda$, мкм	R_{00} , %	s , эВ ⁻¹	E_0 , эВ	$\beta \cdot 10^4$, эВ/К	λ_m , мкм	ϵ_{∞}	m_e/m_0	m_p/m_0	$\Delta V = \left(1 - \frac{\alpha_X}{\alpha_{\text{СФ}}}\right) \times 100, \%$	$\frac{\Delta E_0}{E_0} = \frac{X}{E_0} \times 100, \%$	
ZnSnAs ₂	X СФ	p p	$10^{16} \div 10^{19}$	$20 \div 90$	$1.8 \div 2.1$	28	$30 \div 32$	0.75	-2.2	6	13.0	0.35	}	}	~0	
			$(1 \div 2) \cdot 10^{20}$	$10 \div 20$	$2.0 \div 2.4$	28	$\frac{4}{4}$	0.75	-3.6							
CdSnAs ₂ *	X СФ	n n	$10^{17} \div 10^{18}$	$(4 \div 10) \cdot 10^3$	$4 \div 17$	33	$20 \div 25$	0.425	-3.2	8.7	13.7	0.042	}	}	}	-34.9
			$(2 \div 4) \cdot 10^{18}$	$(1.5 \div 1.7) \times 10^3$	$6 \div 9$	33	$\frac{15}{15}$	0.315	-2.0							
ZnGeAs ₂	X СФ	p p	$10^{17} \div 10^{18}$	$20 \div 50$	$1.0 \div 2.1$	27	$8 \div 10$	1.09	-2.7	6.0	12.3	}	}	}	}	-17.2
			$(5 \div 8) \cdot 10^{19}$	$1 \div 2$	$1.2 \div 2.0$	27	$\frac{6}{6}$	0.93	~6							

Примечание. * Свойства даны для образцов с концентрацией электронов $2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (T = 300 К).

На рис. 2 (кривые 1, 2, 1', 2') представлены спектры коэффициента оптического поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ для обеих модификаций n-CdSnAs₂, вычисленные из данных T и R₀ с учетом многократного отражения излучения внутри образца [1]. Как следует из рис. 2, фазовый переход не сказывается на форме края фундаментального поглощения. Для обеих фаз край поглощения экспоненциальный и в результате полного разупорядочения атомов Cd \rightleftharpoons Sn смещается параллельно самому себе в длинноволновую область на ~110 мэВ. Исходя из крутизны s, можно считать, что межзонные переходы в СФ CdSnAs₂ остаются, как и в X модификации, прямыми. С понижением температуры в обеих модификациях край поглощения смещается параллельно самому себе в коротковолновую область с различной скоростью β (см. таблицу). Для кристаллов сфалеритной модификации, как и позиционно упорядоченной фазы X CdSnAs₂, наблюдался сдвиг края поглощения, обусловленный заполнением зоны проводимости в соответствии с изменением концентрации электронов, причем скорость заполнения зоны проводимости оказалась не чувствительной к характеру позиционного размещения атомов Cd и Sn в решетке CdSnAs₂.

б) ZnSnAs₂. Полное позиционное разупорядочение атомов Zn и Sn достигалось закалкой твердой X фазы от температур $\approx 680^\circ\text{C}$, что позволило сохранить монокристалличность образцов и в СФ модификации. Из таблицы видно, что переход X \rightarrow СФ также не изменяет тип проводимости исходных кристаллов, но воспроизводимо приводит к сильному росту концентрации дырок. Холловская подвижность дырок, коэффициент отражения и область прозрачности X и СФ фаз при одинаковой концентрации дырок имеют близкие значения, однако уровень прозрачности образцов при разупорядочении сильно падает. В спектре R₀ СФ модификации выявляется плазменный минимум, из энергетического положения которого можно, как и в работе [8], сделать вывод о том, что эффективная масса дырок не зависит от типа кристаллической структуры ZnSnAs₂.

В результате фазового перехода X \rightarrow СФ, как видно из рис. 2 (кривые 3, 4, 3', 4'), крутизна длинноволнового экспоненциального края $\alpha(\hbar\omega)$ сильно понижается. Это можно связать с увеличением концентрации заряженных дефектов.

В кристаллах с халькопиритной решеткой крутизна фундаментального края поглощения высокая и отвечает прямым оптическим переходам. В интервале температур 80–300 К для кристаллов обеих фаз наблюдается параллельное смещение длинноволнового края α в область высоких энергий по линейному закону, причем с различной скоростью. Если для X фазы оптическую ширину запрещенной зоны E_0 оценить на уровне $\alpha \approx 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$, а для СФ фазы за E_0 целесообразно принять энергию, при достижении которой α не зависит от энергии фотонов, то следует предположить, что фазовый переход X \rightarrow СФ практически не сказывается на величине ширины запрещенной зоны ZnSnAs_2 . Следовательно, для ZnSnAs_2 $\Delta E_0 \approx 0$. Справедливость такой оценки подтверждается и приближенными оценками E_0 из спектров оптического пропускания по критерию Мосса [12].

в) ZnGeAs_2 . Стабильные образцы СФ фазы получены, как и в случае CdSnAs_2 , быстрым охлаждением «перегретого» расплава от температур $\sim 1150^\circ\text{C}$. Образцы имели мелкокристаллическую структуру. Как следует из таблицы, фазовый переход вызывает увеличение концентрации свободных дырок, но не приводит к конверсии $p \rightarrow n$. Для ZnGeAs_2 характерно, что в результате превращения несколько падает подвижность дырок, однако оптическое отражение остается практически неизменным. В области $\lambda_n \approx 6 \text{ мкм}$ на СФ образцах наблюдался минимум, который удовлетворительно совпадает с его энергетическим положением в X образцах при аналогичной концентрации свободных дырок [7]. Следовательно, как и в случае $p\text{-ZnSnAs}_2$, перестройка валентной зоны в результате перехода X \rightarrow СФ мало влияет на эффективную массу дырок m_p . Анализ результатов по изучению краевого поглощения (рис. 2, кривые 5, 5', 6) позволяет заключить, что фазовый переход X \rightarrow СФ сопровождается смещением экспоненциального края поглощения в длинноволновую область на $\sim 160 \text{ мэВ}$, а некоторое снижение его крутизны (см. таблицу) можно отнести на счет возрастания концентрации заряженных статических дефектов решетки. Следовательно, процесс полного позиционного разупорядочения атомов Zn и Ge в ZnGeAs_2 сопровождается сужением запрещенной зоны.

На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы относительно фазового перехода халькопирит \rightleftharpoons сфалерит.

1. Он не изменяет тип проводимости исходного кристалла. Это может быть связано с тем, что в результате позиционного разупорядочения атомов II \rightleftharpoons IV в II–IV– V_2 возникает практически равная концентрация антиструктурных дефектов донорного и акцепторного типа IV_{II} и II_{IV} , которые осуществляют взаимную самокомпенсацию. Установленный для $p\text{-ZnSnAs}_2$ сильный рост концентрации дырок до значений $\approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ вследствие перехода халькопирит \rightarrow сфалерит в таком случае может быть следствием сильного различия в значениях энергии активации донорных и акцепторных антиструктурных дефектов решетки ($E_D \gg E_A$), а также снижения энергии ионизации примесных акцепторов в кристаллах с решеткой сфалерита.

2. Разупорядочение атомов II \rightleftharpoons IV вызывает изменение оптической ширины запрещенной зоны E_0 II–IV– V_2 , если при этом происходит изменение объема элементарной ячейки ΔV (см. таблицу). Так, например, в случае ряда соединений II–IV– V_2 разупорядочение X \rightarrow СФ сопровождается «разрыхлением» вещества ($\Delta V > 0$), приводящим к снижению ширины запрещенной зоны ($\Delta E_0 < 0$). Эта тенденция в изменении E_0 не противоречит положениям деформационной модели [13], однако простой связи между ΔV и ΔE_0 в случае соединений II–IV– V_2 не наблюдается.

3. Установленные закономерности в трансформации физических свойств II–IV– V_2 являются полностью обратимыми и могут найти применение для управления параметрами однородных кристаллов и приборов на их основе.

В заключение авторы выражают благодарность А. А. Вайполину и И. К. Полюшиной за помощь в проведении исследований.

Л и т е р а т у р а

[1] Рудь Ю. В. — Автореф. канд. дис. Л., 1965.

[2] Gasson D. B., Holmes R. J., Jennings I. C., Marathe B. R., Parrot J. E. — J. Phys. Chem. Sol., 1962, v. 23, N 8, p. 1291–1302.

- [3] Pfister H. — Acta Cryst., 1963, v. 16, N 2, p. 150—153.
- [4] Вайполин А. А., Кесаманлы Ф. П., Рудь Ю. В. — Изв. АН СССР, 1967, т. 3, в. 6, с. 974—980.
- [5] Рудь Ю. В., Таштанова М. — ФТТ, 1973, т. 15, в. 10, с. 3108—3111.
- [6] Osmanov E. O., Rud Yu. V., Strjalkovskii M. E. — Phys. St. Sol., 1968, v. 26, N 1, p. 85—90.
- [7] Полупроводники $A^2B^4C_5^3$ / Под ред. Н. А. Горюновой, Ю. А. Валова. М., 1974. 376 с.
- [8] Корнеев Е. Ф., Ременюк А. Д., Шмарцев Ю. В. — ФТП, 1971, т. 5, в. 8, с. 1669—1671.
- [9] Сихарулидзе Г. А., Тучкевич В. М., Уханов Ю. И., Шмарцев Ю. В. — ФТП, 1967, т. 1, в. 2, с. 309—311.
- [10] Карымшаков Р. К., Уханов Ю. И., Шмарцев Ю. В. — ФТП, 1970, т. 4, в. 10, с. 1988—1991.
- [11] Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников. М., 1977. 367 с.
- [12] Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника. М., 1976. 432 с.
- [13] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., 1963. 696 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 5.01.1988
Принята к печати 15.03.1988