

Электронные свойства кристаллов $ZnGeP_2$, полученных методом твердофазных реакций

© А.А. Вайполин, 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 12 апреля 1999 г. Принята к печати 20 апреля 1999 г.)

Методом твердофазных реакций впервые осуществлен низкотемпературный синтез $ZnGeP_2$ и получены фоточувствительные гетероструктуры на их основе. Исследованы спектральные зависимости фотолюминесценции полученных кристаллов и квантовой эффективности фотопреобразования гетероструктур. Сделаны выводы о перспективах новой технологии для улучшения оптического качества $ZnGeP_2$.

Расширение круга алмазоподобных веществ в соответствии с предложенными Горюновой правилами их образования [1,2] привело не только к формированию большого арсенала новых полупроводников с широким диапазоном изменения фундаментальных параметров, но и вскрыло такие области применений, где тройные и более сложные соединения уже не испытывают конкуренции со стороны своих простейших аналогов (Ge, Si, $A^{III}B^V$ и др.). Одним из главных итогов исследований сложных веществ явилось обнаружение у ряда тройных соединений с решеткой типа халькопирита рекордных значений нелинейной поляризуемости, что сразу продвинуло их в элиту нелинейно-оптических материалов [3,4]. В настоящее время произошел всплеск интереса к таким кристаллам, экспериментально продемонстрированы высокие эффективности преобразования частоты лазерного излучения и параллельно ведется дальнейший поиск методов повышения их оптического качества [5,6]. Данная работа принадлежит этому направлению и посвящена первым исследованиям электронных свойств кристаллов одного из таких материалов — $ZnGeP_2$ и фоточувствительных структур из них, полученных новым методом синтеза в условиях температур, которые существенно ниже температуры конгруэнтного плавления соединения.

1. Основу нового метода синтеза $ZnGeP_2$ составляет твердофазная реакция взаимодействия германия с паровой фазой контролируемого состава. В качестве исходных для синтеза тройного фосфида использовались пластины германия с кристаллографической ориентацией (111). Реакция протекает в результате термообработки пластин германия в парах цинка и фосфора в области стабильности твердых фаз Ge и $ZnGeP_2$. Изменением параметров твердофазной реакции на поверхности пластин Ge создаются либо отдельные ограненные кристаллы, либо сплошной слой вещества, и при освещении белым светом по своей окраске они отличаются от германия и близки $ZnGeP_2$. Наружная поверхность таких слоев, как правило, рельефная и на ней можно было различать отдельные кристаллики с размерами около 0.2×0.2 мм в виде вытянутых призм. Как слои, так и отдельные

кристаллики представляют единое целое с подложкой. При освещении поверхности пластин после завершения твердофазной реакции образовавшиеся кристаллы отражают свет как микросколы монокристалла. Это означает, что образовавшиеся в процессе твердофазной реакции германия с паровой фазой пространственно разнесенные кристаллы представляют собой одинаковым образом ориентированную подложкой систему.

2. Рентгеновские дифрактометрические измерения наряду с сильными отражениями Ge подложки регистрируют также слабые отражения от выросших в определенном технологическом режиме мелких кристаллов. Интенсивность отражений определяется в значительной степени плотностью размещения кристалликов и зависит от условий проведения твердофазной реакции. Оценки брегговских углов и ориентации отражающих плоскостей выросших на германии кристаллов дают основания утверждать, что в проведенных нами процессах образуется $ZnGeP_2$. Основная часть, если не все кристаллы $ZnGeP_2$, ориентирована так, что их кристаллографическая плоскость (112) совпадает с плоскостью (111) подложки, а расположенное в ней направление [111] совпадает с одним из эквивалентных $\langle 11\bar{2} \rangle$ Ge подложки $[\bar{1}12]$, $[1\bar{2}1]$ или $[\bar{2}11]$.

В результате выполненных экспериментов было также установлено, что в определенных условиях метод твердофазных реакций позволяет также получить сплошные слои $ZnGeP_2$ с толщинами до 2 мкм. Такие слои, согласно рентгеновским измерениям, имели поликристаллическое строение.

3. Для изучения фотоэлектрических свойств полученных кристаллов и слоев создавались структуры, представляющие собой гетероконтакт подложка/ $ZnGeP_2$. В качестве подложек использован германий p -типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho \approx 1$ Ом · см при $T = 300$ К. Согласно данным измерений термоЭДС, слои $ZnGeP_2$ обнаружили дырочный тип проводимости, что типично и для выращенных традиционным методом направленной кристаллизации расплава объемных кристаллов $ZnGeP_2$ [4,7].

[¶] E-mail: rudvas@uniys.hop.stu.neva.ru

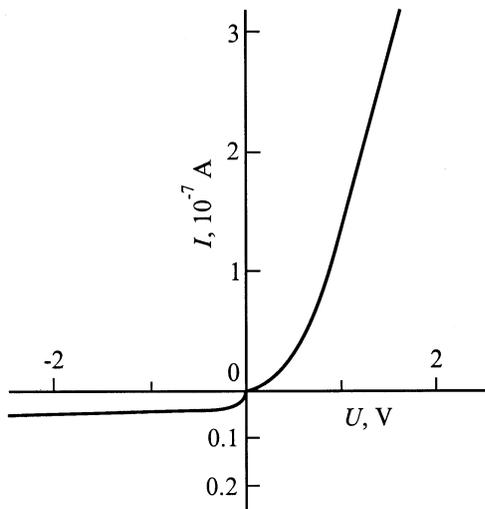


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика структуры ZnGeP_2/Ge при $T = 300$ К. Пропускное направление отвечает отрицательной полярности внешнего смещения на ZnGeP_2 .

Полученные гетероструктуры Ge/ZnGeP_2 обнаруживают четкое выпрямление (рис. 1). Пропускное направление в таких структурах отвечает отрицательной полярности внешнего смещения на ZnGeP_2 , а прямая ветвь стационарных вольт-амперных характеристик в области напряжений $U > 0.7$ В подчиняется соотношению

$$I = (U - U_0)/R_r, \quad (1)$$

где напряжения отсечки $U_0 \approx 0.5-0.6$ В, а остаточное сопротивление $R_r \approx (1-5) \cdot 10^7$ Ом при $T = 300$ К. Оценки удельного сопротивления на основании полученных значений R_r таких гетероструктур (ГС), с учетом того что величина остаточного сопротивления определяется в основном сопротивлением образующейся новой фазы, дают величину $\rho \approx 10^8 - 10^9$ Ом · см для разных образцов. По величине ρ синтезированное соединение также отвечает известным данным для объемных кристаллов ZnGeP_2 , выращенных традиционным методом из расплава [8,9]. Следует также отметить, что при обратных смещениях $U \lesssim 2$ В обратные токи в полученных ГС не превышают $5 \cdot 10^{-9}$ А при $T = 300$ К.

Гетероструктуры ZnGeP_2/Ge при их освещении со стороны ZnGeP_2 обычно обнаруживают широкополосный фотовольтаический эффект. ZnGeP_2 при этом заряжается отрицательно, что соответствует направлению выпрямления в таких ГС. Фоточувствительность доминирует при освещении ГС со стороны их широкозонной компоненты и в лучших из ГС достигает 200 В/Вт при $T = 300$ К.

На рис. 2 приведены типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η для ГС — отдельный кристаллик ZnGeP_2/Ge (кривая 1) и слой ZnGeP_2/Ge в сопоставлении со спектром η для структуры In/ZnGeP_2 , изгото-

вленной на основе выращенного из расплава стехиометрического состава монокристалла ZnGeP_2 , который уже находит применение при создании нелинейно-оптических преобразователей лазерного излучения [9]. Видно, что спектральные зависимости η для сравниваемых структур в спектральной области фундаментального поглощения ZnGeP_2 близки между собой и это может служить дополнительным доказательством в пользу того, что метод твердофазных реакций позволяет осуществить синтез за счет взаимодействия одной из компонент тройного фосфида (Ge) с поступающими из паровой фазы двумя другими его компонентами. Из представленных спектров η (рис. 2) также вытекает, что полученные ГС могут применяться в качестве широкополосных фотодетекторов в диапазоне от 2.5 до 3.3 эВ, которые к тому же практически "слепые" для излучения при энергиях фотонов $\hbar\omega < 2.2$ эВ.

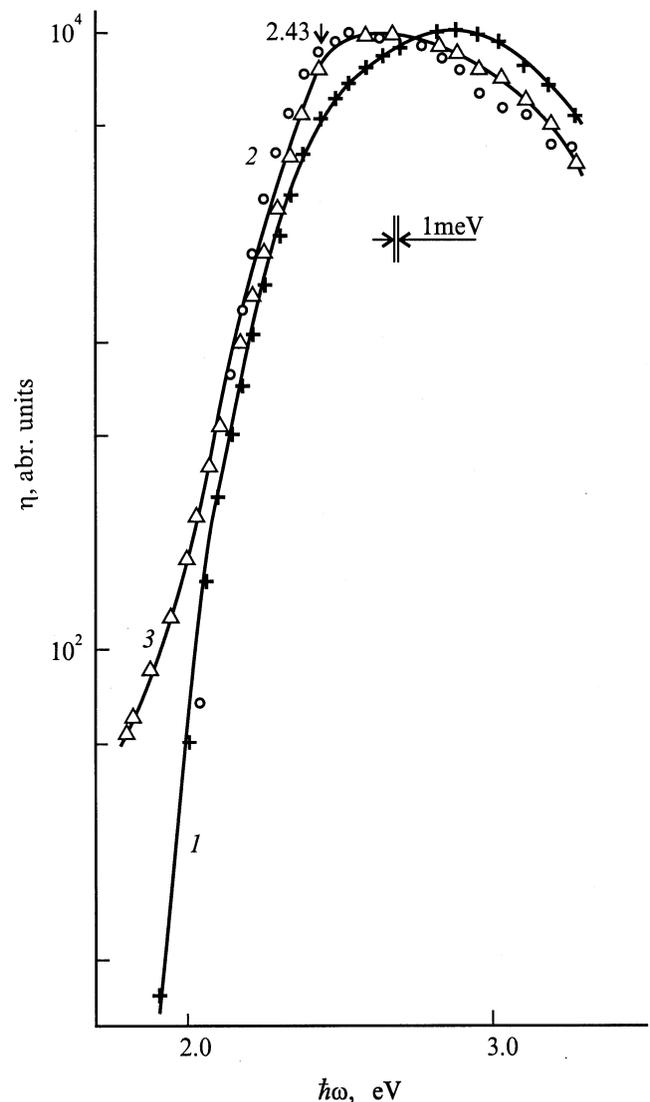


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур ZnGeP_2/Ge (1 — образец 1-1, 2 — образец 2-1) и In/ZnGeP_2 (3 — образец предоставлен фирмой Lockheed Sanders) при $T = 300$ К.

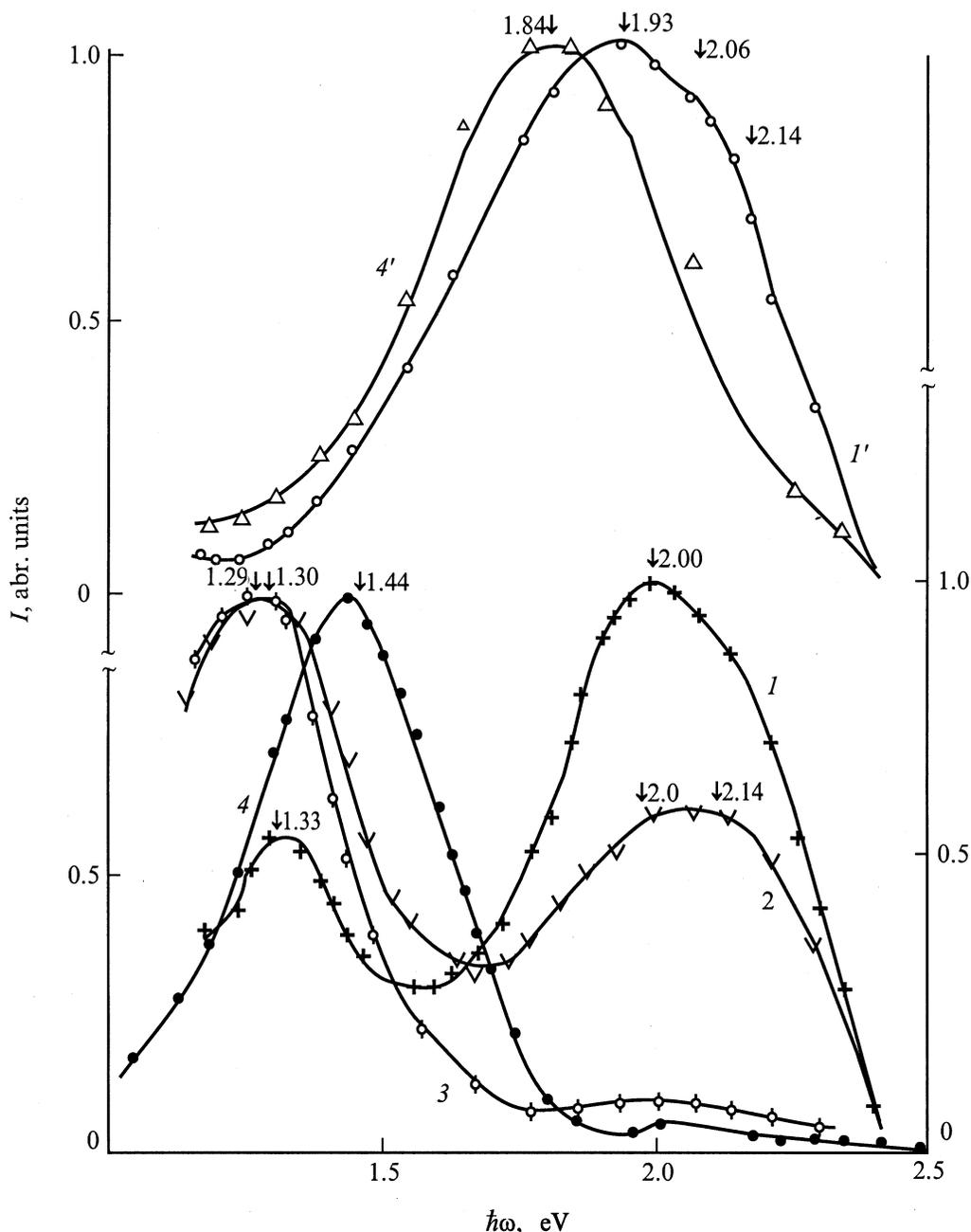


Рис. 3. Спектральные зависимости интенсивности стационарной ФЛ кристаллов $ZnGeP_2$, выращенных методом твердофазных реакций (1-3 и 1') и направленной кристаллизации расплава стехиометрического состава (4 и 4') (1 и 1' — образец 1-1, 2 — образец 1-3, 3 — образец 1-4, 4 и 4' — образец предоставлен фирмой Lockheed Sanders, $\hbar\omega_{exc} = 3.7$ эВ. T, K : 1-4 — 77, 1' и 4' — 300. Спектральное разрешение не ниже 1 мэВ).

Из рис. 2 также следует, что в полученных методом твердофазных реакций ГС спад η при $\hbar\omega < 2.2$ эВ оказывается более резким, чем в структурах на основе выращенных из расплава монокристаллов $ZnGeP_2$. С учетом [10–12] это понижение η может свидетельствовать о том, что существенное снижение температуры синтеза $ZnGeP_2$ сопровождается падением концентрации дефектов решетки, ответственных за фоточувствительность в околораевой спектральной области $\hbar\omega < 2.2$ эВ.

4. На впервые синтезированных методом твердофазных реакций образцах $ZnGeP_2$ исследовались также спектральные зависимости стационарной фотолуминесценции (ФЛ). Рекомбинационное излучение возбуждалось сильно поглощаемым в $ZnGeP_2$ излучением аргонового лазера ($\lambda_{exc} = 448$ нм) при $T = 77$ и 300 К. Спектральное разрешение было не ниже 1 мэВ. Типичные спектральные зависимости ФЛ для полученных методом твердофазных реакций и выращенных из расплава кри-

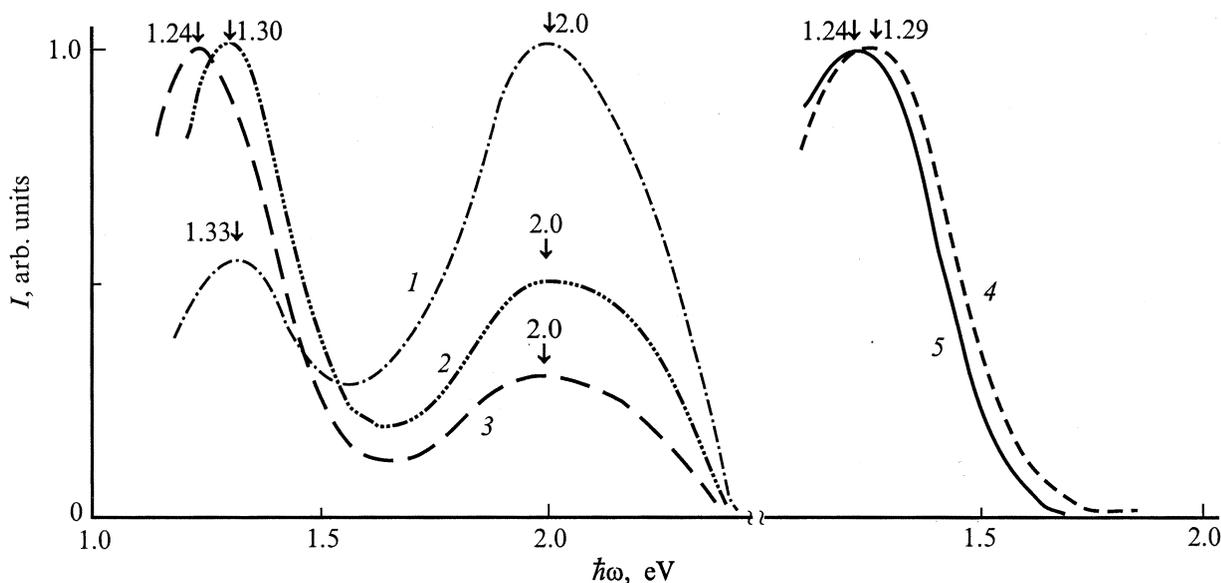


Рис. 4. Спектральные зависимости интенсивности стационарной ФЛ кристаллов ZnGeP_2 от интенсивности накачки при 77 К ($\hbar\omega_{\text{exc}} = 3.7$ эВ. 1–3 — образец 1–1, 4 и 5 — образец 1–5. P/P_0 : 1 и 4 — 1, 2 — 0.7, 3 и 5 — 0.1).

сталлов ZnGeP_2 приведены на рис. 3. Главные результаты этих исследований заключаются в следующем.

Спектральные зависимости ФЛ всех полученных методом твердофазных реакций образцов ZnGeP_2 оказываются сходными между собой (рис. 3, кривые 1–3) и при 77 К обычно состоят из двух широких полос: длинноволновой с максимумом $\hbar\omega_1$ и коротковолновой $\hbar\omega_2$. Энергетическое положение $\hbar\omega_1$ при использованных условиях реакции лежит в пределах 1.29–1.33 эВ, тогда как $\hbar\omega_2$ во всех образцах практически совпадает и приблизительно равно 2.0 эВ. Ширины полос ФЛ на их полувысоте достаточно высокие: $\delta_1 \approx 0.30$ – 0.35 эВ и $\delta_2 \approx 0.47$ эВ. Это обстоятельство указывает на их неэлементарность.

При сканировании поверхности ZnGeP_2 сфокусированным возбуждающим ФЛ зондом (диаметром около 0.2 мм) было установлено, что спектры ФЛ хорошо воспроизводятся от точки к точке вдоль поверхности мелкокристаллических слоев. Это обстоятельство указывает на высокую однородность слоев в отношении излучательных свойств. В случае же образцов, в которых система мелких пространственно разделенных кристаллов ZnGeP_2 рассредоточена на тонком мелкокристаллическом слое, интенсивность ФЛ монокристаллов в окрестности $\hbar\omega_2$ оказалась на 1–1.5 порядка более высокой, чем интенсивность ФЛ мелкокристаллического слоя. На рис. 3 (кривые 1–3) приводятся примеры достигнутого изменения в соотношении интенсивностей короткой и длинноволновой компонент ФЛ. Наиболее яркая коротковолновая ФЛ получена именно при возбуждении монокристаллических образований (рис. 3, кривая 1). Для выращенных из расплава стехиометрического состава монокристаллов ZnGeP_2 (рис. 3, кривая 4) спектр ФЛ также включает две компоненты [11,13]. Однако

при этом длинноволновая полоса смещена относительно полученного методом твердофазных реакций вещества в коротковолновую область, тогда как коротковолновая компонента в области $\hbar\omega_2$ оказывается существенно слабее. По этой причине в полученном методом твердофазных реакций веществе фотолуминесценция визуально проявляется в виде яркой оранжевой зоны свечения, тогда как в полученных из расплава кристаллах при идентичном уровне возбуждения интенсивность свечения настолько слабая, что оно визуально не проявлялось.

С повышением температуры до 300 К в спектрах ФЛ сравниваемых образцов (рис. 3, кривые 1' и 4') доминирует коротковолновая компонента, что обусловлено более быстрым тушением с температурой длинноволновой полосы. В обоих типах образцов полосы ФЛ при $T = 300$ К уширены относительно 77 К и достигают $\delta_2 \approx 0.54$ эВ в полученных низкотемпературным синтезом и $\delta_2 \approx 0.64$ эВ в выращенных из расплава кристаллах. Эти данные опять-таки отражают неэлементарность коротковолновой компоненты ФЛ. Указанные на рис. 3 (кривая 1') стрелками особенности совпадают со значениями энергий межзонных псевдопрямых переходов электронов из нижней зоны проводимости в расщепленные анизотропным кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием подзоны валентной зоны [8]. Именно в этом в первую очередь и проявляется неэлементарность коротковолновой полосы ФЛ при $T = 300$ К. Характерно, что в случае выращенных из расплава кристаллов (рис. 3, кривая 4') максимум $\hbar\omega_2$ оказывается смещенным в длинноволновую область на ≈ 10 мэВ, что может указывать на определяющую роль в ФЛ таких кристаллов центров с мелкими уровнями, что находит подтверждение и в спектрах η (рис. 2, кривая 3).

В области прямых переходов как в полученных новым методом, так и в выращенных традиционным высокотемпературным методом направленной кристаллизации [8,9] кристаллах интенсивность ФЛ при исследованных температурах быстро падает (рис. 3), что не позволяет наблюдать излучение в области прямых межзонных переходов.

На рис. 4 представлены спектральные зависимости ФЛ в зависимости от уровня накачки для монокристалла и мелкокристаллического слоя $ZnGeP_2$, полученных методом твердофазных реакций. С ростом уровня накачки P вклад коротковолновой компоненты ФЛ усиливается (рис. 4, кривые 1–3), а максимум длинноволновой полосы $\hbar\omega_2$ смещается в коротковолновую область. Аналогичное влияние уровень накачки оказывает и на длинноволновую полосу ФЛ также в образцах, где она является определяющей (рис. 4, кривые 4 и 5). Действительно, в таких образцах с ростом P максимум $\hbar\omega_1$ и крылья самой полосы смещаются в коротковолновую спектральную область. Эти закономерности позволяют отнести длинноволновую компоненту ФЛ к донорно-акцепторным переходам, тогда как коротковолновая может быть приписана квазимежзонным излучательным переходам электронов из нижнего минимума зоны проводимости в расщепленные подзоны валентной зоны [8].

Таким образом, представленные результаты первых исследований электронных свойств кристаллов и структур, полученных методом твердофазных реакций, указывают на повышение совершенства кристаллов $ZnGeP_2$ относительно кристаллов, которые все еще выращиваются традиционным методом направленной кристаллизации расплава [8,9].

Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. Изв. АН СССР. Сер. физ., **21**, 120 (1957).
- [2] Ф.П. Кесаманлы, Ю.В. Рудь. ФТП, **27**, 1761 (1993).
- [3] Н.А. Горюнова, С.М. Рывкин, И.М. Фишман, Г.П. Шпеньков, И.Д. Ярошецкий. ФТП, **2**, 1525 (1968).
- [4] В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. ФТП, **12**, 209 (1978).
- [5] M.C. Ohmer, R. Pandey. MRS Bull., **23**, 16 (1998).
- [6] P.G. Schunemann, R.L. Schepler, P.A. Budni. MRS Bull., **23**, 45 (1998).
- [7] В.Н. Вайрамов, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'. MRS Bull., **23**, 41 (1998).
- [8] Ю.В. Рудь. ФТП, **28**, 1105 (1994).
- [9] P.G. Schunemann, T.M. Pollak. MRS Bull., **23**, 23 (1998).
- [10] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', M.C. Ohmer, P.G. Schunemann. MRS Symposia Proc., **450**, 339 (1996).
- [11] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, П.Г. Шунеманн. ФТП, **30**, 1412 (1996).
- [12] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', M.C. Ohmer, P.G. Schunemann. Inst. Phys. Conf. Ser. **152**, 127 (1998).
- [13] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. Письма ЖТФ, **22** (12), 37 (1996).

Редактор В.В. Чалдышев

Electronic properties of $ZnGeP_2$ crystals obtained by solid phase reactions

A.A. Vaipolin, 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