

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ AgGaTe_2

Константинова Н. Н., Рудь Ю. В.

В диапазоне температур $80 \div 350$ К измерены спектры оптического пропускания однородных специально не легированных монокристаллов AgGaTe_2 , выращенных направленной кристаллизацией расплава с составом, близким к стехиометрическому составу соединения. При 300 К концентрация дырок составляет $(1 \div 5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, а их подвижность — $5 \div 8 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Анализ спектров краевого поглощения в естественном излучении показывает, что AgGaTe_2 является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 1.32$ эВ (300 К), в интервале $80 \div 350$ К E_g падает по линейному закону с температурным коэффициентом $dE_g/dT \approx -3.6 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$. Обнаружена fotocувствительность AgGaTe_2 в диапазоне $0.6 \div 3$ эВ. Анализ спектров fotocувствительности подтверждает выводы абсорбционных измерений. На полученных кристаллах также созданы fotocувствительные структуры: диоды Шоттки и электрохимические ячейки. Исследования полного и фотоактивного поглощения в линейно поляризованном свете позволили обнаружить линейный дихроизм и фотоплеохроизм, которые отвечают симметрии решетки халькопирита. Полученные результаты указывают на возможности применения монокристаллов AgGaTe_2 в поляризационной фотоэлектронике.

Широкий класс тройных соединений I—III—VI₂ насчитывает в своем составе более 30 полупроводников, являющихся аналогами бинарных соединений II—VI [1, 2]. В равновесном состоянии кристаллы I—III—VI₂ имеют структуру типа халькопирита, что может определить в конечном счете их перспективность для нелинейной оптики и поляризационной фотоэлектроники [2-4]. Дителлурид серебра и галлия оставался до настоящего времени одним из наименее изученных веществ в семействе соединений I—III—VI₂, что связывается с технологическими трудностями его получения и вытекающей из этого ограниченностью сведений о физических свойствах и перспективах применений указанного тройного халькогенида [2, 5, 6].

В настоящей работе рассмотрены результаты первых исследований физических явлений в однородных монокристаллах p - AgGaTe_2 и потенциальных барьерах на них.

Монокристаллы AgGaTe_2 получали совместным сплавлением взятых в стехиометрическом соотношении образующих соединение элементов марки В4 с последующей направленной кристаллизацией расплава в покрытых слоем графита вакуумированных кварцевых тиглях. Состав и гомогенность полученных слитков установлены с помощью микрорентгеноспектральных исследований. Параметры элементарной ячейки выращенных монокристаллов соответствовали приведенным в [7].

Электрические свойства

Согласно результатам исследований кинетических коэффициентов в интервале $80 \div 400$ К, полученные монокристаллы были электрически однородными, p -типа проводимости, с концентрацией свободных дырок $p = (1 \div 5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и холловской подвижностью $5 \div 8 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 300 К. Поперечное магнитосопротивление таких кристаллов обычно не превышало 0.1 %. На рис. 1 приведена температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ для одного из типичных неориентированных кристаллов. Выше 170 К на кривых $\rho(T)$

проявляется активационный участок, который может быть описан выражением $\rho \sim \exp(E_a/kT)$, где для измеренных образцов энергия активации $E_a = 0.15$ эВ. При пониженной температуре < 180 К на кривых $\rho(T)$ отсутствует участок с фиксированным значением E_a , что указывает на переход от проводимости по делокализованным состояниям к прыжковому механизму переноса носителей заряда по локализованным состояниям. Постоянная Холла в образцах p -AgGaTe₂ характеризуется также экспоненциальной зависимостью с близким к указанному выше значением E_a . Пониженные значения ρ и холловской подвижности дырок в полученных нами кристаллах AgGaTe₂ по сравнению с приведенными в [5] свидетельствуют о более высокой степени взаимной компенсации доноров и акцепторов.

Оптические свойства

Для измерений оптического пропускания T и отражения R путем шлифовки и механической полровки монокристаллов изготавливались плоскопараллельные пластины AgGaTe₂ с набором толщин $d = 10 \div 800$ мкм. По экспериментальным значениям R и T рассчитывался коэффициент поглощения по известной формуле

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^2}{2T} + R^2} \right\}.$$

Как следует из измерений, коэффициент отражения в диапазоне $1 \div 25$ мкм сохраняется практически постоянным на уровне 25 %. Область прозрачности p -AgGaTe₂

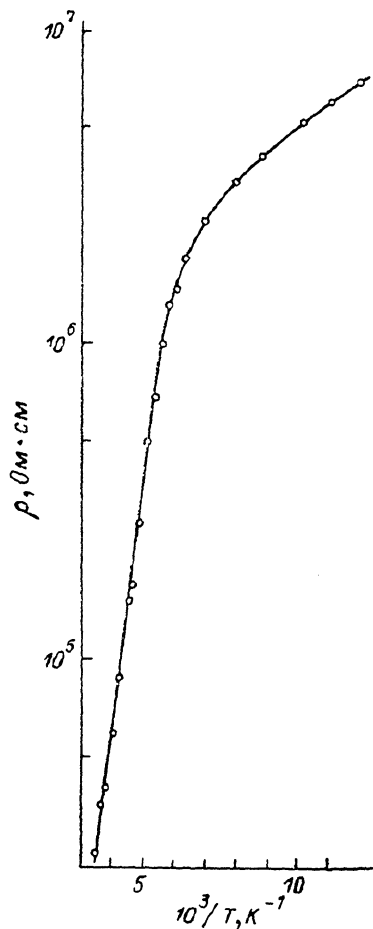


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления p -AgGaTe₂ (образец 3).

размещена в промежутке от 2 до 22 мкм, причем минимальный коэффициент поглощения наблюдается при длинах волн от 6 до 8 мкм и не опускается ниже 10 см^{-1} . В окрестности энергий падающих фотонов $\hbar\omega \approx 1.15 \div 0.2$ эВ в спектре поглощения исследованных кристаллов воспроизводимо присутствует особенность в виде пика или ступеньки с $\alpha \approx 50 \text{ см}^{-1}$. Отметим, что энергетическое положение данной особенности коррелирует с величиной E_a в этих же образцах.

На рис. 2 (кривая 1) приведена типичная спектральная зависимость коэффициента поглощения p -AgGaTe₂ в диапазоне энергий фотонов $0.8 \div 1.6$ эВ. В спектрах α можно выделить следующие характерные участки. На первом участке до 1 эВ поглощение обычно весьма слабо зависит от энергии фотонов и для разных образцов заполняет интервал $30 \div 80 \text{ см}^{-1}$. Этот длинноволновый участок можно приписать поглощению на уровнях статических дефектов решетки различной природы. На втором участке от 1.1 до 1.25 эВ происходит экспоненциальное возрастание α , характеризующееся крутизной $\approx 20 \div 25 \text{ эВ}^{-1}$, которая в диапазоне температур $80 \div 350$ К остается практически неизменной. Экспоненциальный ход коэффициента поглощения связывается с локальными искажениями потенциала вблизи заряженных центров. На третьем участке коэффициент поглощения возрастает по характерному для прямых межзонных оптических переходов закону $(\alpha\hbar\omega)^2 = (E - E_g)$ (кривая 1') и достигает

значений $\approx 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ при $\hbar\omega \approx 1.31 \text{ эВ}$ (300 К). Наконец, на участке 1.35–1.5 эВ α почти не зависит от энергии фотонов или слабо растет с ее ростом. Спектральная зависимость α , представленная на рис. 2, является характерной для прямозонного полупроводника, а энергию, при которой коэффициент поглощения выходит на насыщение, $\approx 1.32 \text{ эВ}$ целесообразно принять за ширину запрещенной зоны E_g в AgGeRe_3 при 300 К. Это значение хорошо совпадает

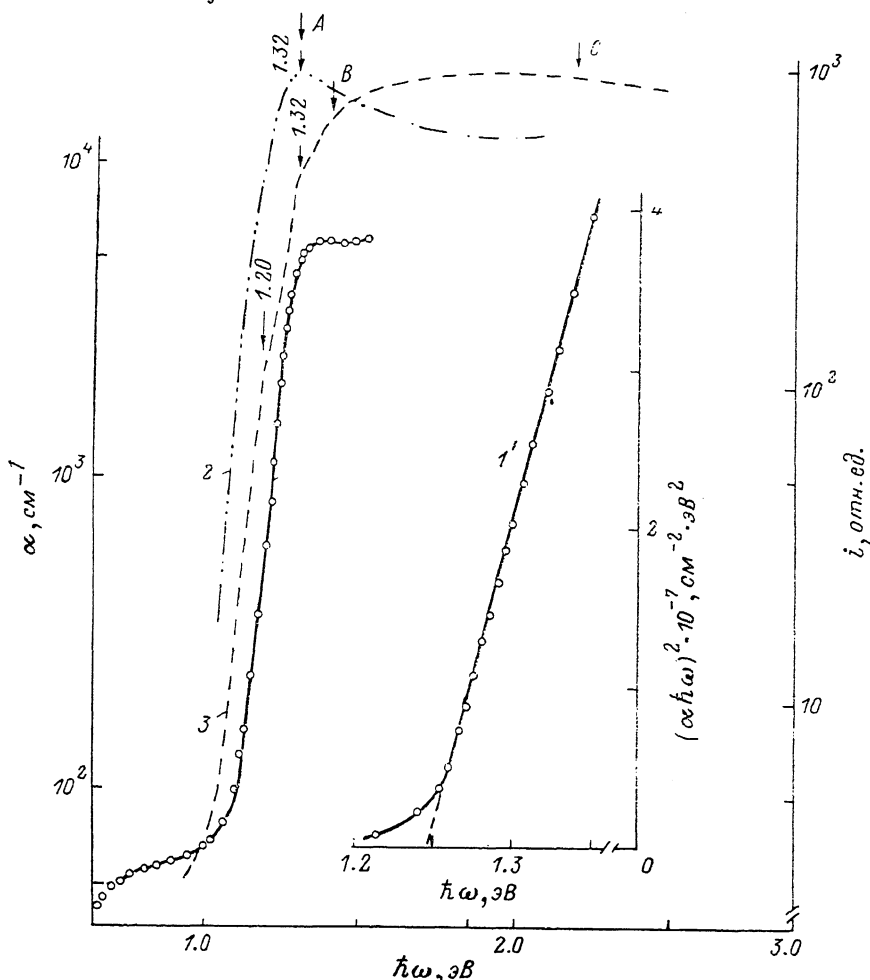


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения (1) и фотопроводимости (2) монокристалла $p\text{-AgGaTe}_2$, а также фототока короткого замыкания ячейки скол $p\text{-AgGaTe}_2\text{-H}_2\text{O}$ (3) в неполяризованном излучении.

Стрелками А, В, С даны энергии переходов, согласно [1].

со значением, определенным из других методик [5, 6]. Поскольку спектр краевого поглощения (рис. 2, кривая 1) имеет вид, типичный для экситонного поглощения прямозонного полупроводника, можно считать, что нижний минимум зоны проводимости AgGaTe_2 расположен в точке Г, что согласуется с результатами теоретического расчета [2]. С понижением температуры от 350 до 80 К происходит параллельное смещение спектров $\alpha(\hbar\omega)$ в коротковолновую область без какого-либо изменения спектральной формы. На рис. 3 приведена температурная зависимость E_g , полученная на фиксированном уровне поглощения по смещению спектров α . Для кристаллов AgGaTe_2 , как следует из рис. 3, изменение E_g с температурой происходит по линейному закону, с ним можно сопоставить температурный коэффициент $dE_g/dT = -3.6 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$, что почти вдвое выше оценки этого параметра, сделанной в [6] по спектрам катодolumинесценции. Это расхождение может быть результатом того, что наблюдавшееся в [6] излучение имеет примесную природу.

Исследования фотопроводимости однородных монокристаллов показали, что AgGaTe_2 , как и его бинарные аналоги II—VI, обладает достаточно высокой фоточувствительностью. Максимум фотопроводимости (рис. 2, кривая 2) в AgGaTe_2 достигается вблизи энергии межзонного A -перехода, а коротковолновый спад связан с усилением рекомбинационных потерь по мере снижения глубины поглощения излучения с ростом $\hbar\omega > E_g$. Коротковолновый спад фотопроводимости наименее выражен в образцах с естественными плоскостями скола. Длинноволновый край фотопроводимости по форме соответствует $\alpha(\hbar\omega)$. Удельная фоточувствительность кристаллов $p\text{-AgGaTe}_2$ в максимуме достигает $3 \div 5 \text{ А/Вт} \cdot \text{В}$ при 300 К, что не уступает фоточувствительности CdS и CdSe .

Для исследований фотоактивного поглощения AgGaTe_2 создавались также структуры Cu—AgGaTe_2 и $\text{H}_2\text{O—AgGaTe}_2$, которые обнаружили максимальную фоточувствительность до 10^3 В/Вт при 300 К. На рис. 2 (кривая 3) представлена спектральная зависимость фототока короткого замыкания контакта $\text{H}_2\text{O—AgGaTe}_2$. Методика измерений подобна рассмотренной в [8]. Фоточувствительность таких потенциальных барьеров не имеет коротковолнового спада в области $\hbar\omega > E_g$, а при энергии фотонов, отвечающей межзонному A -переходу [5],

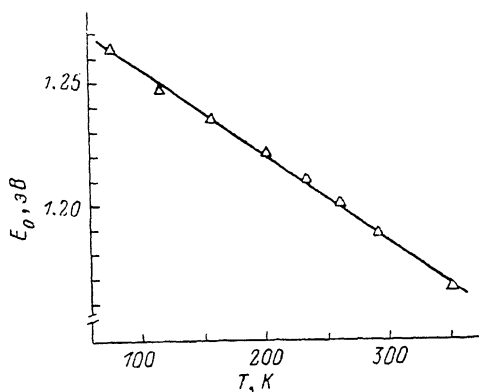


Рис. 3. Температурная зависимость края фундаментального поглощения монокристалла $p\text{-AgGaTe}_2$ на уровне $\alpha=600 \text{ см}^{-1}$ в неполяризованном излучении.

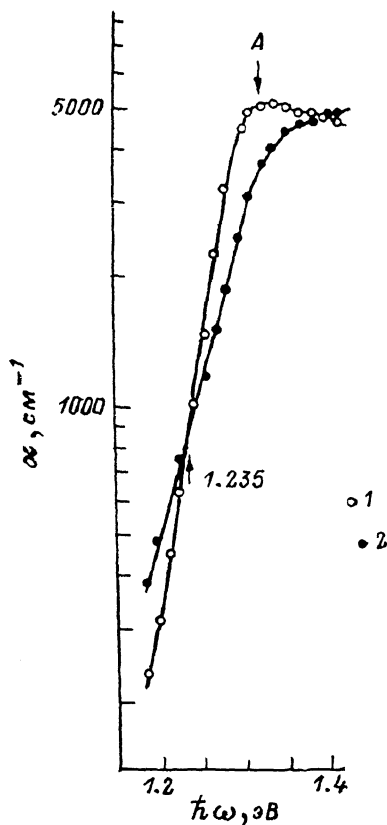


Рис. 4. Спектральные зависимости коэффициента поглощения монокристалла AgGaTe_2 в линейно поляризованном излучении.

Пластина (100). $T = 300 \text{ К}$. 1 — $E \parallel c$, 2 — $E \perp c$.

в спектре фототока проявляется четкая ступенька. Примечательно, что в фоточувствительности границы AgGaTe_2 с водой никаких признаков фотокоррозии не обнаружено. На длинноволновом спаде фототока ячеек $\text{H}_2\text{O—AgGaTe}_2$ для многих образцов в области $\hbar\omega = 1.15 \div 1.20 \text{ эВ}$ наблюдается четкий излом (рис. 2, кривая 3) или максимум. Это свидетельствует об участии в процессах фотоактивного поглощения уровней $E_a = 0.15 \text{ эВ}$, определяющих $\rho(T)$ таких кристаллов. Аналогичная особенность наблюдается и в спектрах фотопроводимости этих образцов.

Анизотропия поглощения

В соответствии с симметрией кристаллической решетки D_{2d}^{12} и наличием достаточно значительного тетрагонального сжатия $\tau = 5.1 \%$ [7] для кристаллов AgGaTe_2 можно было ожидать появления выраженной анизотропии полного

и фотоактивного поглощения. Для характеристики анизотропии поглощения изготовлялся набор пластин с ориентациями (100) и (001). Поляризационные исследования показывают, что в области краевого поглощения AgGaTe_2 оптическое пропускание и фотопроводимость, измеренные на пластинах (100), обнаруживают выраженную поляризационную зависимость, которая следует обобщенному закону Малюса. В то же время фотопроводимость и пропускание, измеренные на пластинах (001), оказываются изотропными. Эти наблюдения находятся в соответствии с симметрией кристалла AgGaTe_2 .

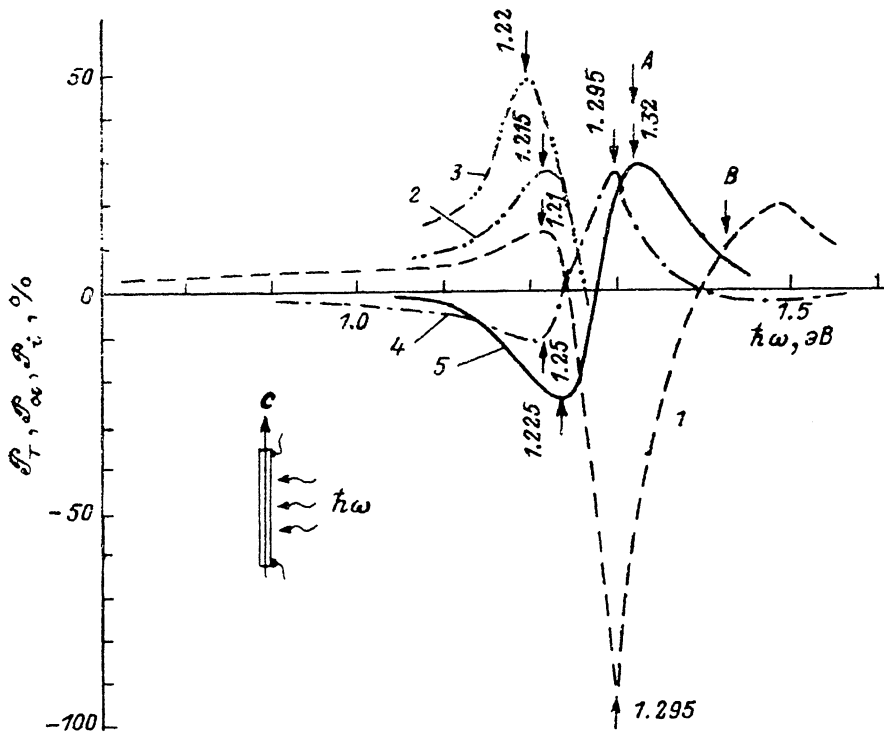


Рис. 5. Спектральные зависимости линейного дихроизма пропускания (1—3) и поглощения (4), а также коэффициента естественного фотохроизма (5).

Пластина (100). d , мкм: 1 — 10, 2 — 35, 3 — 90. $T=300$ К. На вставке — схема поляризационных измерений фотопроводимости.

Спектры краевого поглощения ориентированного в плоскости (100) AgGaTe_2 , измеренные в поляризациях $E \parallel c$ и $E \perp c$, приведены на рис. 4. В области сильного поглощения $\alpha'' > \alpha^+$, что соответствует квазикаубической модели Хоффилда [2]. Главной особенностью является пересечение спектров $\alpha(\hbar\omega)$ для ортогональных поляризаций, наступающее из-за поляризационной зависимости крутизны краевого поглощения. Энергетическое положение ступеньки на кривой $\alpha(\hbar\omega)$ в поляризации $E \parallel c$ согласуется с энергией A -перехода [5]. При $\hbar\omega = 1.235$ эВ (300 К) кристалл AgGaTe_2 в поглощении ведет себя, как изотропная среда ($\alpha'' = \alpha^+$). Аналогичные закономерности были установлены и при исследованиях фотопроводимости AgGaTe_2 в линейно поляризованном излучении.

На рис. 5 сопоставлены спектры линейного дихроизма пропускания \mathcal{P}_T (кривые 1—3), полного поглощения \mathcal{P}_a (кривая 4) и коэффициента естественного фотохроизма \mathcal{P}_i (кривая 5) AgGaTe_2 . Линейный дихроизм пропускания зависит от толщины пластины, контроль которой позволяет управлять амплитудой \mathcal{P}_T в различных участках спектра. Для наиболее тонкой пластины максимальная амплитуда \mathcal{P}_T достигает $\sim 100\%$ вблизи энергии A -перехода (кривая 1). С увеличением d отрицательный коротковолновый участок \mathcal{P}_T быстро исчезает, точка инверсии смещается в коротковолновую область и усиливается положительный дихроизм пропускания, максимум которого смещается в направлении длинных волн, что находится в соответствии с ожидаемой зависимостью

$\mathcal{S}_T(d)$ [4]. Линейный дихроизм оптического поглощения (кривая 4) также меняет знак по спектру и достигает максимума вблизи энергии A -перехода, причем положительный знак \mathcal{S}_α соответствует правилам отбора для A -перехода [2]. Спектральная зависимость коэффициента естественного фотоплекроизма (кривая 5) находится в качественном согласии с \mathcal{S}_α . Количественные расхождения связаны с тем, что в фотоплекроизме основную роль играет фотоактивная часть полного поглощения и к тому же дополнительно сказываются рекомбинационные процессы. В целом следует заключить, что спектры \mathcal{S}_α и \mathcal{S}_i для AgGaTe_2 подобны спектрам, характерным для кристаллов II—VI, и близкого аналога данного соединения AgInS_2 [9, 10]. Однако если для соединений II—VI и AgInS_2 инверсия коэффициента фотоплекроизма по спектру в основном вызвана поверхностной рекомбинацией неравновесных носителей заряда, то для AgGaTe_2 ее следует приписать прежде всего существованию в электронном спектре кристалла двух энергетически близко расположенных разнополяризованных оптических переходов. Такой вывод следует из установленного подобия спектров \mathcal{S}_α и \mathcal{S}_i в кристалле AgGaTe_2 .

В целом полученные результаты указывают на возможность применения монокристаллов AgGaTe_2 в поляризационной фотоэлектронике, а также в широкополосных фотопреобразователях интенсивности излучения.

Список литературы

- [1] Горюнова Н. А. // Химия алмазоподобных полупроводников. Л., 1963. 223 с.
- [2] Shay I. L., Wernick I. H. Ternary Chalcopyrite Semiconductors. Growth. Electronic Properties and Application. Oxford, 1975. 244 p.
- [3] Рудь Ю. В. // Изв. вузов СССР. Физика. 1986. № 8. С. 68—83.
- [4] Медведкин Г. А., Рудь Ю. В., Таиров М. А. // Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. Л., 1988. № 1272.
- [5] Tell B., Shay I. L., Kasper H. M. // Phys. Rev. B. 1974. V. 19. N 12. P. 5203—5208.
- [6] Sermage B., Barthe-Lefin F., Papadopoulos-Scherle A. C. // J. Phys. Colloq. C3. 1975. V. 36. N 9. P. C3-137-C3-143.
- [7] Физико-химическое свойство полупроводниковых веществ. М., 1979. 340 с.
- [8] Рудь Ю. В., Таиров М. А. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 4. С. 615—619.
- [9] Абдурахимов А. А., Рудь Ю. В. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 6. С. 959—964.
- [10] Абдурахимов А. А., Вайполин А. А., Паримбеков З. А., Прочухан В. Д., Рудь Ю. В. // ЖПС. 1983. Т. 38. В. 5. С. 814—818.

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

Получена 17.05.1989
Принята к печати 23.05.1989