

05;06;12

Выращивание монокристаллов CdP_2 тетрагональной модификации и свойства барьеров на их основе

© В.Ю. Рудь,¹ Ю.В. Рудь,² И.В. Боднар³

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: rudvas@rambler.ru

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Белоруссия

(Поступило в Редакцию 7 сентября 2009 г.)

Методом парофазной кристаллизации впервые получены крупные (диаметр ≈ 20 mm, длина ≈ 50 mm) монокристаллы CdP_2 тетрагональной симметрии. Определены параметры элементарной ячейки и при этом показано соответствие состава выращенных монокристаллов стехиометрии дифосфида кадмия. Созданы фоточувствительные структуры $\text{In}(\text{Cu})/\text{CdP}_2$ и исследованы спектры их фоточувствительности. На основании этих исследований установлен широкополосный характер фоточувствительности, обсуждаются природа процессов фотопреобразования, характер межзонных переходов, а также определены ответственные за краевое поглощение значения ширины запрещенной зоны для непрямых и прямых межзонных переходов. Сделан вывод о возможности использования монокристаллов CdP_2 в широкодиапазонных фотопреобразователях оптических излучений.

Дифосфид кадмия CdP_2 тетрагональной модификации обладает анизотропным энергетическим спектром, а также естественной и самоиндуцированной оптической активностью [1,2]. Установленные возможности получения CdP_2 нескольких структурных модификаций позволяют отнести эти кристаллы в ряд перспективных для развития полупроводниковой электроники новейшего поколения [1–5]. Фотоактивное поглощение в монокристаллах CdP_2 до сих пор изучено весьма ограниченно, а небольшие размеры полученных образцов часто затрудняют, а иногда и вообще исключают их применение в поляризационной оптоэлектронике, где, как правило, требуются ориентированные различным образом монокристаллы достаточных размеров для обеспечения возможностей приготовления монокристаллических пластин требуемых кристаллографических ориентаций [3].

В настоящей работе рассмотрены результаты по развитию парофазного метода выращивания монокристаллов CdP_2 тетрагональной модификации и созданию фоточувствительных поверхностно-барьерных структур на их основе.

Выращивание монокристаллов CdP_2

В предложенном методе выращивания монокристаллы соединения CdP_2 получены их элементарных компонентов полупроводниковой степени чистоты в два этапа. На первом этапе соединения CdP_2 предварительно синтезировалось двухтемпературным методом. Для этого кадмий помещался в графитизированной кварцевой лодочке, которая располагалась в одном из концов кварцевой ампулы. В противоположном ее конце находился

фосфор, взятый с избытком для создания парциального давления его паров в ампуле ~ 2 atm. Откачанная и запаянная ампула помещалась в двухзонную горизонтальную печь. Температура „горячей“ зоны, где находилась кварцевая лодочка с кадмием, устанавливалась ~ 1080 K, а температура „холодной“ зоны, в которой находился фосфор, постепенно поднималась со скоростью ~ 50 K/h до 680–700 K и поддерживалась в течение ~ 2 –3 h для обеспечения протекания химической реакции между фосфором и кадмием. По истечении указанного времени температура „горячей“ зоны снижалась со скоростью ~ 100 K/h до 600 K и печь отключалась от сети.

Затем полученное вещество растиралось в порошок и загружалось в конусообразную кварцевую ампулу с внутренним диаметром ~ 20 mm. После вакуумирования до остаточного давления 10^{-3} Pa и отпайки от вакуумной системы ампула помещалась в двухзонную горизонтальную печь, установленную по отношению к горизонту под углом $\sim 20^\circ$. Далее нагрев печи с ампулой протекал таким образом, что температура зоны испарения была на ~ 50 K ниже температуры зоны кристаллизации. Температура зоны кристаллизации поддерживалась на уровне ~ 970 K. Через определенное время температура в обеих зонах выравнивалась, а затем температура в зоне испарения постепенно повышалась до 1020–1030 K. В целом процесс роста монокристаллов длился ~ 240 h.

Выращенные развитым методом парофазной пересублимации монокристаллы соединения CdP_2 имели диаметр ~ 20 mm и длину ~ 50 mm, были равновесными и однородными, что было установлено с помощью ми-

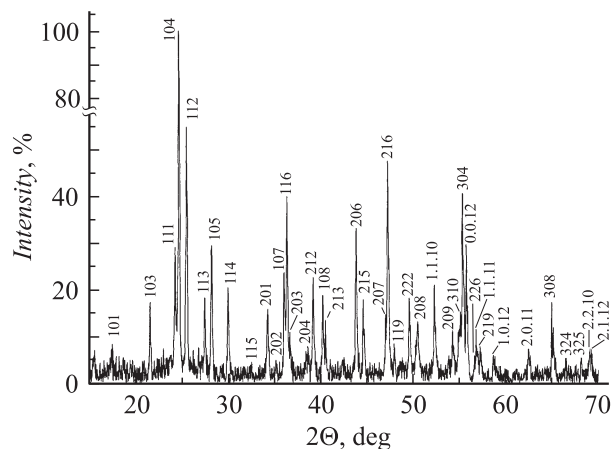


Рис. 1. Дифрактограмма монокристалла CdP₂ при $T = 300$ К, выращенного методом парофазной пересублимации.

крондого рентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

Состав полученных кристаллов определялся с помощью микрондого рентгеноспектрального анализа на установке „Самеса-МВХ100“. Относительная погрешность определения концентрации каждого из компонентов составляла ± 5 wt.%. Данные анализа показали, что содержание элементов в выращенных кристаллах соответствует формульному, т.е. соотношение концентраций атомов Cd : P = 1 : 2. В проходящем интегральном свете лампы накаливания выращенные монокристаллические слитки CdP₂ при толщине ≈ 20 мм были однородно окрашены в светло-красный цвет.

Структура и параметры элементарной ячейки полученных монокристаллов при $T = 300$ К устанавливались рентгеновским методом и при этом дифрактограммы регистрировались автоматически управляемым с помощью ЭВМ рентгеновским дифрактометром ДРОН-ЗМ в CuK_α-излучении с графитовым монохроматором.

Данные рентгеновских исследований (рис. 1) показали, что на всех полученных дифрактограммах присутствуют рефлексы отражения, характерные только для тетрагональной структуры. По измеренным значениям углов дифракции Θ рассчитывались межплоскостные расстояния для различных плоскостей отражения, а по ним методом наименьших квадратов определялись параметры элементарной ячейки. Для соединения CdP₂ — $a = 5.283 \pm 0.002$ Å и $c = 19.781 \pm 0.005$ Å. Указанные данные согласуются с результатами [6], полученными на кристаллах CdP₂, выращенных другими технологиями.

Таким образом, развитая в работе технология выращивания позволила значительно увеличить размеры кристаллов, что впервые открыло возможность создавать пластины всех необходимых кристаллографических ориентаций монокристаллов CdP₂ тетрагональной модификации и, таким образом, перейти к поляризационным измерениям фотоэлектрических явлений на этом веществе.

Результаты эксперимента и их обсуждение

1. Путем механической шлифовки и полировки для электрических измерений изготавливались образцы в форме прямоугольных параллелепипедов со средними размерами $\sim 1 \times 2 \times 6$ мм. После механической обработки поверхность параллелепипедов подвергалась химической полировке в составе 5HF + 1H₂O + несколько капель HNO₃ при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$. Омические контакты создавались электрическим разрядом между платиновыми проводниками (диаметр ~ 40 μm).

Первые измерения выращенных монокристаллов показали, что такие образцы были полуизолирующими с удельным сопротивлением $\rho \approx 10^9 - 10^{11}$ Ω · см при $T = 300$ К. В исследованных образцах температурная зависимость удельного сопротивления в области 300–450 К следовала типичной для компенсированных полупроводников [7] экспоненциальной зависимости

$$\rho = \rho_0 \exp(E/kT), \quad (1)$$

где E — энергия активации доминирующих уровней дефектов решетки, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Из экспериментальных зависимостей $\rho(T)$ оценивалась энергия активации центров в исследованных кристаллах и, как было установлено, величина $E \approx 0.4 - 0.6$ eV. Следует подчеркнуть, что близкие величины E были ранее обнаружены в кристаллах CdP₂, полученных из расплава [3] или подвергнутых термообработке [1]. Эта особенность может указывать на то, что электрические свойства монокристаллов CdP₂ определяются собственными дефектами решетки, ответственными за установленный активационный механизм проводимости кристаллов CdP₂. Отметим также тот факт, что отсутствие гистерезиса в зависимостях $\rho(T)$ для исследовавшихся образцов при различных режимах их термоциклирования может указывать на отсутствие в области исследованного диапазона температур каких-либо гистерезисных явлений $\rho(T)$, что обычно сопутствует фазовым переходам первого рода.

2. В результате первых исследований контактных явлений структур металл–кристалл CdP₂ были обнаружены выпрямление электрического тока и фото-вольтаический эффект на контакте CdP₂ с пленками индия, осаждавшимися вакуумным термическим испарением, и меди, полученных методом химического осаждения на плоскости скола монокристаллов CdP₂. Средние размеры подложек в этих структурах достигали $\sim 1 \times 2 \times 3$ мм.

На рис. 2 в качестве примера представлена стационарная вольт-амперная характеристика одной из полученных структур In/CdP₂ при $T = 300$ К. Пропускному направлению в полученных барьерах обычно соответствует положительная полярность внешнего смещения U на барьерном контакте. Коэффициент выпрямления

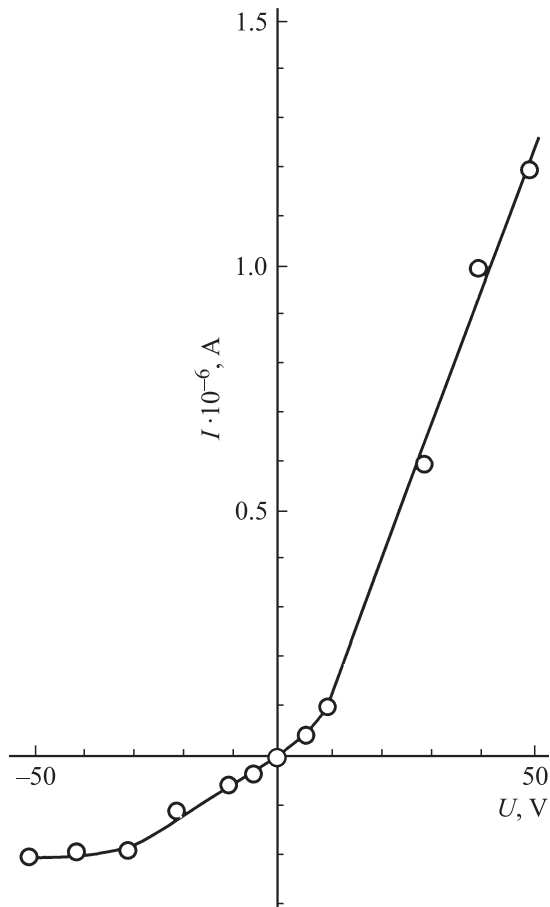


Рис. 2. Стационарная вольт-амперная характеристика структуры In/CdP₂ при $T = 300$ К. Пропускное направление отвечает положительной полярности внешнего смещения на барьерном контакте из индия.

для лучших из полученных структур достигал 6–10 при напряжениях смещения $U \simeq 50$ В. Из рис. 2 следует, что с ростом напряжения смещения в области $U > 20$ В прямой ток в созданных барьерах подчиняется линейному закону

$$I = (U - U_0)/R_0, \quad (2)$$

где остаточное сопротивление $R_0 \simeq 10^9 - 10^{10}$ Ω для различных структур при $T = 300$ К.

При освещении структур обоих видов In(Cu)/CdP₂ воспроизводимо обнаруживается фотовольтаический эффект, который доминирует при поступлении в их активную область света со стороны барьерных пленок In и Cu. Максимальные значения вольтовой фоточувствительности $S_u^m \simeq 100$ В/Вт установлены для структур In/CdP₂, тогда как для барьеров Cu/CdP₂ были обнаружены более низкие значения $S_u^m \simeq 80$ В/Вт при $T = 300$ К. Здесь следует отметить, что знак фотонапряжения согласуется с полярностью выпрямления и не зависит от энергии фотонов, места попадания светового зонда на поверхность структур и интенсивности излучения. Перечисленные закономерности фотовольтаического эффекта дают осно-

вание связывать его только с создаваемыми на поверхности CdP₂ энергетическими барьерами In(Cu)/CdP₂.

3. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ одной из типичных структур In/CdP₂ при ее освещении со стороны барьера приведена на рис. 3. Из него следует, что фоточувствительность этих барьеров проявляется в достаточно широкой спектральной области 0.9–3.7 эВ.

При освещении структур In(Cu)/CdP₂ со стороны барьерных пленок индия и меди спектры $\eta(\hbar\omega)$ были практически одинаковыми и обнаруживали максимальную широкополосность (рис. 4), тогда как переход к освещению той же структуры, но уже со стороны кристалла подложки, в спектральном диапазоне фундаментального поглощения вызывал резкий коротковолновой спад фоточувствительности при $\hbar\omega > 1.68$ эВ. Этот спад обусловлен удалением слоя фотогенерированных носителей заряда от активной области полученных поверхностно-барьерных структур. При $\hbar\omega > 1.9$ эВ и освещении структур со стороны

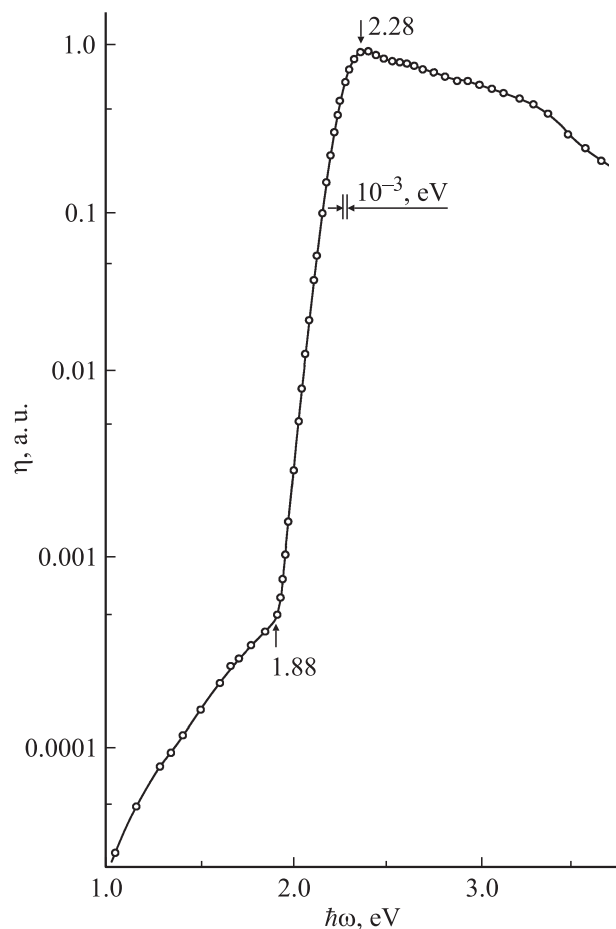


Рис. 3. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры In/CdP₂ при ее освещении со стороны пленки индия толщиной $\simeq 2$ мкм. Стрелками у кривой обозначено энергетическое положение спектральных особенностей при $T = 300$ К.

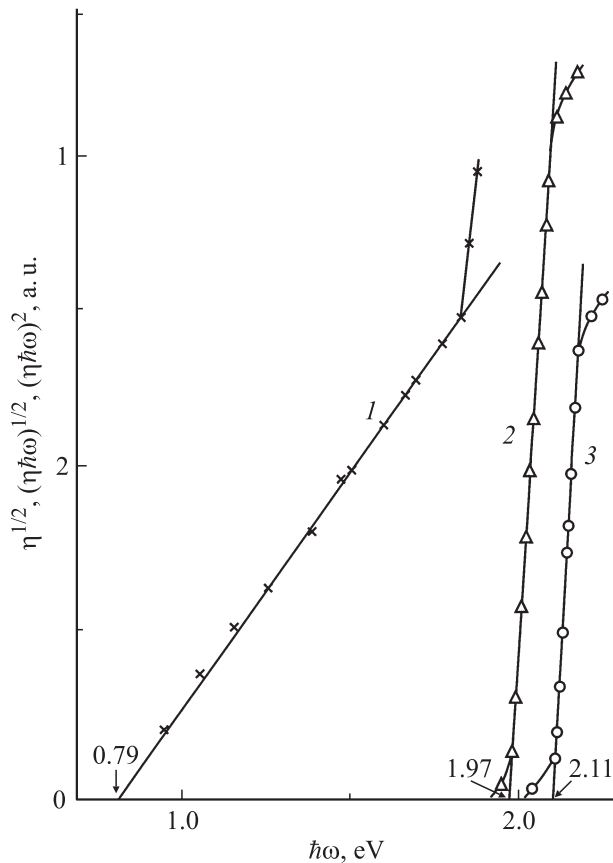


Рис. 4. Зависимости $\eta^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (1), $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (2) и $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (3) для структуры In/CdP₂ при $T = 300$ К.

слоев In и Cu в спектре $\eta(\hbar\omega)$ наступает экспоненциальный рост η , которому можно сопоставить крутизну $S^m = \delta(\ln \eta) / \delta(\hbar\omega) \simeq 23 \text{ eV}^{-1}$.

Судя по величине S^m можно предположить, что межзонные переходы в тетрагональных кристаллах CdP₂ прямые. Широкополосный характер спектров $\eta(\hbar\omega)$, наблюдаемый при освещении структур In(Cu)/CdP₂ со стороны барьерной компоненты, количественно может быть представлен величиной полной ширины δ спектров $\eta(\hbar\omega)$ на их полувысоте. Для типичных структур In(Cu)/CdP₂ обычно величина $\delta \simeq 1.18 \text{ eV}$, что характеризует эти барьеры как достаточно совершенные.

Следует также отметить сходство спектров $\eta(\hbar\omega)$ барьеров In(Cu)/CdP₂ со спектрами фотопроводимости кристаллов CdP₂, выращенными методом жидкофазной кристаллизации [3]. Это обстоятельство может быть объяснено в основном тем, что столь разные технологии газофазной и жидкофазной [3] кристаллизации обеспечивают выращивание кристаллов бинарного фосфида CdP₂ тетрагональной модификации с близкими фотоэлектрическими свойствами. Широкая бесструктурная полоса $\eta(\hbar\omega)$ присутствует в спектрах фоточувствительности барьеров In/CdP₂ и Cu/CdP₂ и, как видно из рис. 4 (1), в координатах $\eta^{1/2} = f(\hbar\omega)$ она спрямляется, что демонстрирует выполнение закона Фаулера и позволяет

путем экстраполяции зависимости $\eta^{1/2} \rightarrow 0$ оценить высоту поверхностного энергетического барьера пленок индия и меди $\phi_B \simeq 0.79 \text{ eV}$ ($T = 300 \text{ K}$), нанесенных на поверхность монокристаллов CdP₂.

Резкий экспоненциальный рост фоточувствительности, наблюдаемый при освещении структур In/CdP₂ и Cu/CdP₂ со стороны барьерных пленок индия и меди и связанный с наступлением межзонных оптических переходов в кристаллах CdP₂, анализировался также на основании теории межзонного фотоактивного поглощения в алмазоподобных полупроводниках [7,8]. Результаты этого анализа содержатся на рис. 4 (2,3). Из него следует, что длинноволновая компонента фотоактивного поглощения поверхностно-барьерных структур In/CdP₂ и Cu/CdP₂ спрямляется в координатах $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (рис. 4, 2), тогда как коротковолновая компонента $\eta(\hbar\omega)$, уже, напротив, спрямляется в координатах $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (рис. 4, 3). На основании [7,8] путем экстраполяции полученных зависимостей $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ и $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ (рис. 4, 2, 3) осуществлена оценка ширины запрещенной зоны кристаллов CdP₂ тетрагональной модификации для не прямых $E_g^{\text{ind}} \simeq 1.97 \text{ eV}$ и прямых $E_g^d = 2.11 \text{ eV}$ межзонных переходов при $T = 300 \text{ K}$. Необходимо подчеркнуть, что результаты оценки значений E_g^{ind} и E_g^d , полученные из спектров $\eta(\hbar\omega)$ для барьеров In/CdP₂ и Cu/CdP₂, в пределах погрешности измерений, оказались близкими друг другу. Это позволяет считать, что спектры $\eta(\hbar\omega)$ всецело определяются только энергетическим спектром монокристаллов CdP₂ тетрагональной модификации.

4. Таким образом, в результате выполненных физико-технологических исследований экспериментально установлено, что развитый парофазный процесс переноса CdP₂ в температурном градиенте позволяет выращивать гомогенные монокристаллы дифосфида кадмия диаметром $\sim 20 \text{ mm}$ и длиной $\sim 50 \text{ mm}$. Получены и исследованы в естественном излучении фоточувствительные поверхностно-барьерные структуры In(Cu)/CdP₂. На основании исследований краевого фотоактивного поглощения показано, что край фундаментального поглощения монокристаллов CdP₂ тетрагональной модификации формируется непрямыми ($E_g^{\text{ind}} \simeq 1.97 \text{ eV}$) и прямыми ($E_g^d \simeq 2.11 \text{ eV}$) межзонными переходами. Сделан вывод о возможностях применения монокристаллов дифосфида кадмия тетрагональной модификации в широкодиапазонных фотопреобразователях естественного, а с учетом анизотропии кристаллической решетки CdP₂ — и линейно-поляризованного излучений.

Список литературы

[1] Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. Справочник. Киев: Наукова думка, 1975. 704 с.
 [2] Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы A^{III}B^V. М.: Наука, 1978. 256 с.

- [3] *Абдурахимов А.А., Валов Ю.А., Рудь Ю.В., Смирнова А.Д., Соколова В.И.* // ФТП. 1981. Т. 15. С. 1093.
- [4] *Горбань И.С., Луговской В.В., Тычина И.И., Федотовский А.В.* // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 17. С. 193.
- [5] *Рудь В.Ю.* Фотоплекроизм алмазоподобных полупроводников и поляриметрические структуры на их основе. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. докт. ф.-м. н. УлГУ, 2005.
- [6] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / Под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева. М.: Наука, 1979. 339 с.
- [7] *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов / Под ред. Р.А. Суриса. М.: Мир, 1984.
- [8] *Уханов Ю.И.* Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. 366 с.