

03

„Аномальный“ спектральный фоторезистивный эффект поля в кристаллах CdS, обусловленный экранированием электрон-дырочного взаимодействия

© А.С. Батырев¹, Р.А. Бисенгалиев¹, Б.В. Новиков²

¹ Калмыцкий государственный университет, Элиста, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: task99@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 июля 2012 г.)

Исследованы изменения спектров низкотемпературной ($T = 77$ К) краевой фотопроводимости кристаллов CdS, вызванные действием на поверхность образца внешнего поперечного электрического поля. В ряде кристаллов обнаружен „аномальный“ характер этих изменений, анализ которого позволил установить существенную роль приповерхностных эффектов экранирования электрон-дырочного взаимодействия в формировании спектров краевой фотопроводимости кристаллов CdS с технологическим избытком кадмия вблизи поверхности. Показано, что обедняющее (обогащающее) поперечное поле приводит к ослаблению (усилению) эффектов экранирования в спектрах фотопроводимости CdS.

1. Введение

Как известно (см., например, [1]), неоднородное электрическое поле приповерхностного слоя пространственного заряда, экранирующего объем полупроводника от поля заряда поверхностных состояний, оказывает существенное влияние на формирование оптических и фотоэлектрических свойств прямозонных полупроводников в области края фундаментального поглощения. В работах [2–5] с использованием метода эффекта поля исследована его роль в формировании спектров низкотемпературной ($T = 77$ К) краевой фотопроводимости (ФП) кристаллов CdS. Показано, что в последних можно наблюдать спектральный фоторезистивный эффект поля, который заключается в характерных количественных и качественных изменениях спектров ФП под влиянием внешнего поперечного электрического поля (ПЭП).

В настоящей работе сообщается о наблюдении в ряде кристаллов CdS „аномальных“ изменений низкотемпературных (77 К) спектров краевой ФП при наложении на поверхность полупроводника ПЭП. Обсуждается их связь с эффектами экранирования электрон-дырочного взаимодействия в приповерхностных слоях этих кристаллов. Предварительные результаты этих исследований были изложены в работе [6].

2. Методика эксперимента и результаты

Исследовались спектры стационарного возбуждения краевой ФП „совершенных“ кристаллов CdS, смонтированных в конденсатор эффекта поля оригинальной конструкции в качестве одной из обкладок. В опытах использовались монокристаллические пластинки CdS с

гексагональной осью C в плоскости поверхности образца, выращенные из газовой фазы методом Фрерихса, а также методом пересублимации в потоке инертного газа. Площадь больших граней пластинок не превышала $5\text{--}6\text{ mm}^2$, толщины пластинок лежали в пределах $10\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$. Спектры ФП регистрировались при температуре образца $T = 77$ К в геометрии $E \perp C$, $k \perp C$ (E — электрический, k — волновой вектор световой волны). Изучалась зависимость этих спектров от приложенной к конденсатору эффекта поля разности потенциалов между полупрозрачной полевой (управляющей) обкладкой и образцом. Напряжение на полевой обкладке конденсатора U_T , определяющее величину и знак приложенного к образцу ПЭП [7], варьировалось от 0 до ± 2500 В. Величина тянущего напряжения, определяющая величину приложенного к образцу продольного (измерительного) электрического поля, во всех опытах не превышала 50 В. Регистрация спектров ФП осуществлялась со спектральным разрешением не хуже 8 \AA по методике [5] с использованием экспериментальной установки, созданной на базе монохроматора МДР-3.

На рис. 1, *a* приведены спектральные кривые краевой ФП образца CdS при $T = 77$ К и различных значениях U_T из интервала 0 — 1200 В. Значения U_T по модулю приведены справа от соответствующих кривым шкал длин волн λ . Под кривыми указаны масштабные множители, множитель $\times 1$ кривой *I* опущен. На рис. 1, *b* показана зависимость интегральной фоточувствительности (ФЧ) $S_{\Delta\lambda}$ этого же образца от U_T в указанном выше интервале, построенная путем подсчета площадей под спектральными кривыми ФП, приведенными на рис. 1, *a*.

Как видно из рис. 1, *a*, в исходном состоянии образца (кривая *I*) его спектр краевой ФП имеет бесструктурный (гладкий) вид, не характерный для низкотемпера-

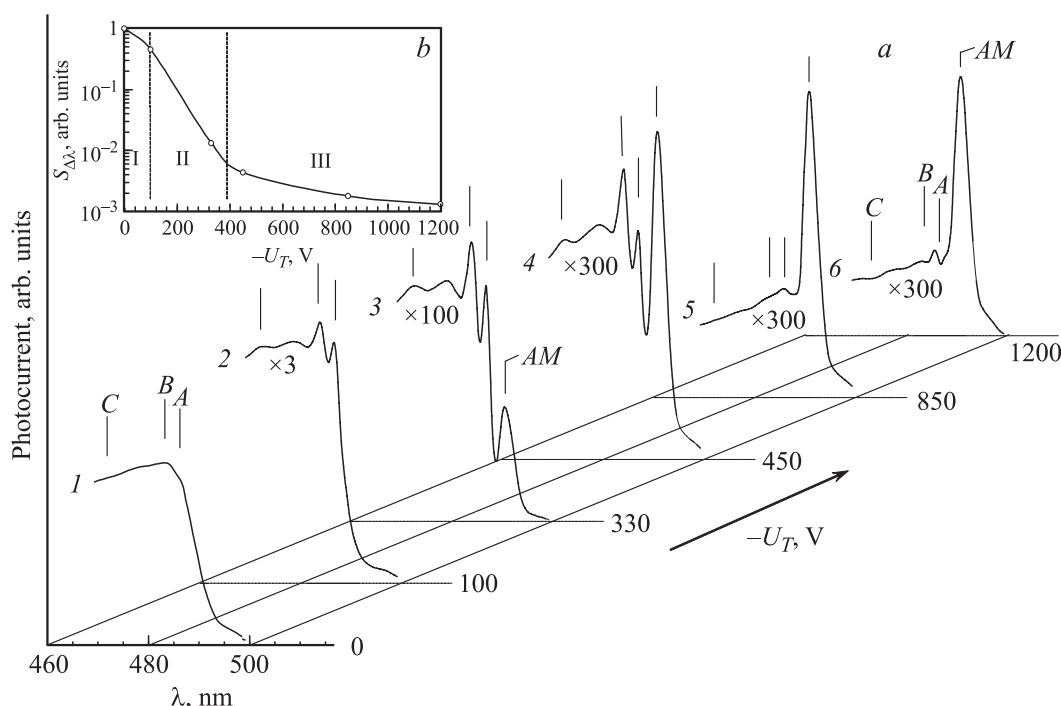


Рис. 1. *a* — спектры фототока образца *M-1* кристалла CdS при различных отрицательных (обедняющих) напряжениях U_T на полевой обкладке конденсатора эффекта поля. $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$, $\mathbf{k} \perp \mathbf{C}$; $T = 77$ К. Здесь и на рис. 2, 3 *A*, *B*, *C* — структура, обусловленная экситонными переходами из валентных подзон Γ_9 , Γ_7 и Γ_7 , образованных расщеплением валентной зоны кристаллическим полем и спин-орбитальным взаимодействием [8], *AM* — „примесный“ максимум [1]; *b* — зависимость интегральной фоточувствительности образца CdS *M-1* от обедняющего напряжения.

турных спектров ФП „совершенных“ кристаллов CdS, в которых, как правило, наблюдается структура, обусловленная экситонами (см. ниже). Отметим, что гладкая форма спектра краевой ФП при $T = 77$ К обнаружена нами в целом ряде исследованных образцов „совершенных“ кристаллов CdS. Для удобства изложения эти образцы будем называть далее „аномальными“.

При наложении на поверхность „аномальных“ образцов относительно слабого обедняющего ПЭП ($U_T \approx -100$ В) ФЧ по контуру спектра ФП значительно уменьшается (рис. 1, *b*, область I), спектр ФП приобретает структуру в виде максимумов фототока на резонансных частотах возбуждения экситонов в основном состоянии — тонкую (экситонную) структуру (ТС) 1-го (пикового) типа (рис. 1, *a*, кривая 2) [9]. С ростом обедняющего ПЭП эта структура, заметно усиливаясь на фоне быстрого (сверхлинейного) падения ФЧ по всему спектру, становится более резкой; одновременно в длинноволновой области спектра возникает структура в виде дополнительного максимума (*AM*) „примесной“ природы [4] (рис. 1, *a*, кривая 3; рис. 1, *b*, область II). По мере дальнейшего увеличения обедняющего ПЭП падение ФЧ в коротковолновой области экситонных и межзонных переходов (область собственной краевой ФП [5]) существенно замедляется, а в длинноволновой области „примесных“ переходов (область примесной краевой ФП [5]) практически прекращается, при этом

происходит постепенная трансформация ТС (спектральной кривой) 1-го типа в ТС (спектральную кривую) 2-го типа (рис. 1, *a*, кривые 4–6; рис. 1, *b*, область III)¹.

Детальный анализ изменений формы спектров ФП „аномальных“ CdS под действием обедняющего ПЭП показал, что относительный рост в спектре экситонных максимумов фототока с ростом обедняющего напряжения сопровождается заметным уменьшением их ширины. Особенно четко этот эффект проявляется на экситонном максимуме фототока *B* (рис. 2, кривые 2, 3).

Воздействие обогащающего ПЭП на поверхность „аномального“ образца CdS приводит к росту ФЧ по всему спектру с сохранением его бесструктурного вида. В области достаточно больших обогащающих ПЭП ($U_T \approx 10^3$ В) $S_{\Delta\lambda}$ при $T = 77$ К в актуальном спектральном диапазоне $\Delta\lambda = 470–500$ нм может возрасти более, чем на 1.5 порядка величины.

Описанные выше изменения спектральной S_{λ} и интегральной $S_{\Delta\lambda}$ ФЧ „аномальных“ образцов CdS, вызванные воздействием ПЭП, сопровождались изменениями их темновой проводимости. Именно, в „аномальных“

¹ Здесь и далее используется общепринятая классификация [9] кристаллов CdS и их спектров низкотемпературной краевой ФП по типу наблюдаемой в этих спектрах ТС. Согласно такой спектроскопической классификации ТС 1-го (2-го) типа (линиям экситонного поглощения соответствуют максимумы (минимумы) фототока) определяет 1-й (2-й) тип спектральной кривой ФП и принадлежность кристалла 1-й (2-й) группе.

образцах CdS темновая проводимость при $T = 77$ К с ростом обедняющего (обогащающего) ПЭП уменьшалась (увеличивалась) на 1.5–2 (3–3.5) порядка в зависимости от образца при варьировании U_T от 0 до $\approx -10^3$ В (10^3 В).

В опытах по изучению влияния внешнего ПЭП на спектры низкотемпературной краевой ФП „совершенных“ кристаллов CdS наряду с „аномальными“ использовались также образцы кристаллов CdS 1-й и 2-й групп. В ряде исследованных образцов кристаллов этих групп изменения спектров низкотемпературной (77 К) краевой ФП под воздействием обогащающего ПЭП обнаружили особенности, не наблюдавшиеся ранее (см., например, [5]). Так, в спектрах краевой ФП образцов CdS 1-й группы наблюдался эффект постепенного ослабления, а затем практически полного сглаживания ТС по мере сильного (на 1.5–2 порядка) роста $S_{\Delta\lambda}$ полупроводника с ростом обогащающего ПЭП (рис. 3). Эффект проявлялся в виде преобладающего роста ФЧ в промежутках между максимумами фототока при одновременном уширении последних по мере роста обогащающего напряжения. Иными словами, ослабление и

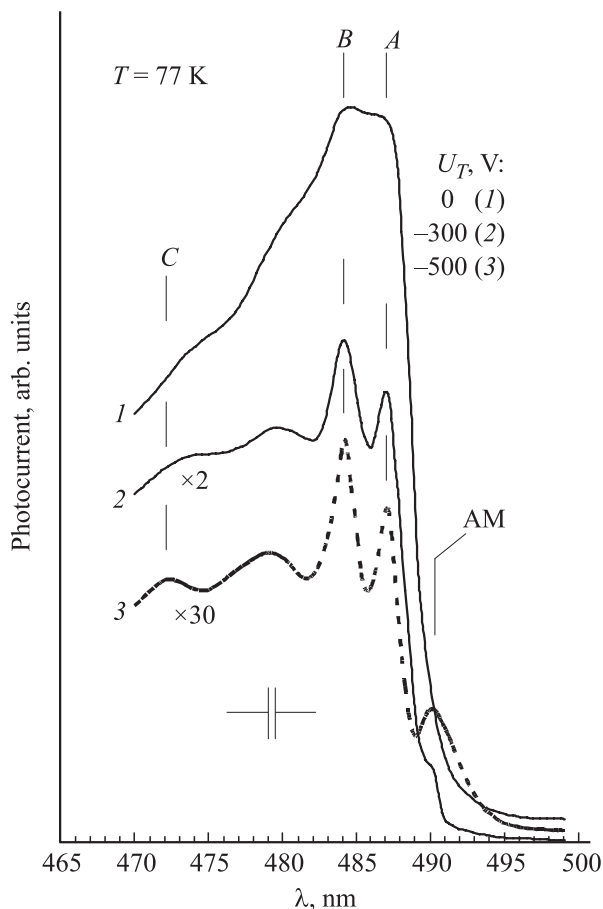


Рис. 2. Спектры фотопроводимости образца M-3 кристалла CdS при различных значениях отрицательного (обедняющего) напряжения U_T на полевой обкладке конденсатора эффекта поля.

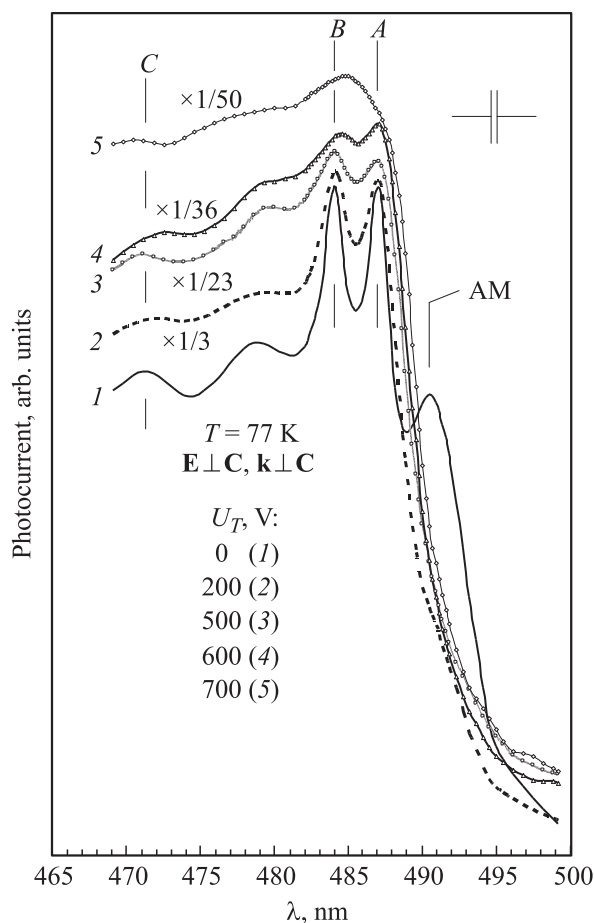


Рис. 3. Спектры фотопроводимости образца BK-95-B-5 кристалла CdS 1-й группы при различных значениях положительного (обогащающего) напряжения U_T на полевой обкладке конденсатора эффекта поля.

последующее исчезновение ТС пикового типа с ростом обогащающего ПЭП происходило в результате индуцируемого этим полем спектрально-неоднородного роста ФЧ полупроводника с преобладанием эффекта в фоне и уширения экситонных максимумов.

Не вполне обычный характер изменений спектров краевой ФП с ростом обогащающего ПЭП обнаружен нами также в ряде образцов CdS 2-й группы. Результатам этих исследований будет посвящена отдельная публикация.

3. Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать два вывода общего характера, а именно: 1) наблюдаемая в эксперименте высокая чувствительность к ПЭП спектров ФП в области экситонных и межзонных переходов, а также темновой проводимости свидетельствует в пользу сравнительно низкой концентрации поверхностных электронных состояний в исследованных образцах CdS (см., например, [7]), 2) устойчивость к воздействию ПЭП „примесного“ максимума AM (рис. 1, а,

кривые 3–6) указывает на его объемное происхождение [1,3]. Обратимся теперь к работам [2–5].

В этих работах исследовано влияние внешнего ПЭП на спектры низкотемпературной ($T = 77$ К) ФП кристаллов CdS. Установлены закономерности изменений с изменением ПЭП величины и спектрального распределения ФП полупроводника, обусловленные зависимостью скорости поверхностной рекомбинации, а, следовательно, и времени жизни неравновесных электронов вблизи поверхности полупроводника от приповерхностного изгиба зон. Показано, что обедняющее (обогащающее) ПЭП приводит по мере его роста к падению (росту) ФЧ полупроводника в области края поглощения и трансформации спектральной кривой ФП 1-го (2-го) типа в спектральную кривую 2-го (1-го) типа через промежуточную гладкую (бесструктурную) спектральную кривую ФП.

Отсюда следует, что наблюдаемая с ростом обедняющего ПЭП трансформация гладкой кривой I на рис. 1, *a* в кривые 1-го типа на этом же рисунке (кривые 2–4) является „аномальной“. В рамки развитых в [2–5] представлений об эффектах поверхностного поля в спектрах ФП CdS не укладывается и обнаруженный в эксперименте эффект обесструктурирования спектральных кривых ФП 1-го типа с ростом обогащающего ПЭП (см. рис. 3).

Очевидно, что этот эффект является обратным по отношению к „аномальному“ эффекту трансформации бесструктурной спектральной кривой ФП в кривую 1-го типа с ростом обедняющего ПЭП (рис. 1, *a*, кривые 1–4). Иначе говоря, эти спектральные эффекты являются взаимно-обратными и в их основе лежит общая причина. Перейдем к обсуждению природы обнаруженных „аномалий“ в поведении спектров ФП исследуемого полупроводника во внешнем ПЭП.

В работе [10] исследованы спектры краевой ФП кристаллов CdS 1-й группы при $T = 77$ К. Установлено, что ТС, наблюдаемая в этих спектрах, проявляется на поляризованном с $E \perp C$ бесструктурном фоне, величина которого может сильно изменяться от образца к образцу. Отмечено, что увеличение фона приводит к уменьшению экситонных максимумов в спектре ФП 1-го типа, при этом „фон не добавляется к максимумам аддитивно, а как бы поглощает их“ (см. также рис. 3, кривые 1–4). Обнаружены образцы с практически бесструктурным (гладким) спектром ФП, в которых ТС 1-го (пикового) типа делается неразличимой из-за сильного фона. Такое влияние фона на ТС спектра ФП CdS 1-ой группы хорошо демонстрируется кривой 5 на рис. 3.

В работе [10] предполагается, что фон обусловлен фотоактивным поглощением света, характеризуемым сплошным спектром. Более детальная интерпретация природы фона в этой работе отсутствует. Вопрос о природе фотоактивного фона в области экситонных резонансов CdS и его влиянии на форму низкотемпературной спектральной кривой ФП полупроводника

обсуждался также в работах [11,12]. В них фон связывается с междозонными оптическими переходами, при этом в работе [11] не делается никаких предположений относительно причин наложения зона-зонных переходов на экситонные, тогда как в работе [12] предполагается, что причиной этого является наличие у разрешенных зон „хвостов“ плотности состояний.

Из работ [13,14] следует, что фон может быть обусловлен генерационно-рекомбинационными процессами с участием объемных центров. Согласно [14] особая роль в создании фотоактивного фона принадлежит объемным r -центрам ФЧ (об r -центрах см., например, [15]). Из приведенных в [13,14] данных следует также, что высокая фоновая ФЧ объемной природы может в значительной мере маскировать особенности спектров ФП, обусловленные приповерхностным слоем, и приводить, в частности, к формированию спектральной кривой ФП 2-го типа.

Таким образом, результаты исследований [10–14] дают основание говорить о существенной, а зачастую, определяющей роли фотоактивного фона в формировании спектральной кривой ФП CdS. Об этом же свидетельствуют, на наш взгляд, и экспериментальные результаты, полученные нами на „аномальных“ образцах CdS.

Мы полагаем, что гладкая форма спектральной кривой ФП, наблюдаемая на естественных гранях „аномальных“ образцов CdS (рис. 1, *a*, кривая I), обусловлена бесструктурным фотоактивным фоном, формируемым в спектрах ФП этих образцов межзонными переходами в приповерхностном слое с избытком кадмия в виде междоузельных атомов элемента (Cd_i). Действительно, „нормальное“ поведение спектральных кривых ФП „аномальных“ кристаллов CdS в обедняющем ПЭП, демонстрируемое кривыми 4–6 на рис. 1, *a*, указывает на принципиальное сходство свойств этих кристаллов со свойствами кристаллов CdS 1-й группы. Согласно [16] характерной особенностью кристаллов CdS 1-й группы является наличие в них тонкого (~ 100 Å) поверхностного слоя с большой концентрацией ($\sim 10^{18}$ см $^{-3}$) сверхстехиометрических Cd_i , играющих роль мелких донорных центров [17]. Такой слой (n^+ -слой) имеет технологическое происхождение, он образуется на последних стадиях выращивания кристалла из газовой фазы [16]. На границе раздела n^+ -слоя и объема кристалла возникает обогащающий изгиб зон (слой обогащения), оказывающий существенное влияние на формирование в спектре ФП как ТС 1-го типа, обусловленной экситонными переходами [5,16], так и бесструктурного фона, обусловленного всеми возможными межзонными переходами в приповерхностной области, включающей n^+ -слой и слой обогащения.

При высокой концентрации Cd_i в n^+ -слое ($> 10^{18}$ см $^{-3}$) и отсутствии достаточно мощного дырочного „кармана“ непосредственно у поверхности полупроводника (см. рис. 9, *b* работы [16]), сокращающего время жизни неравновесных электронов в приповерхностном слое [5], фотоактивный бесструктурный фон

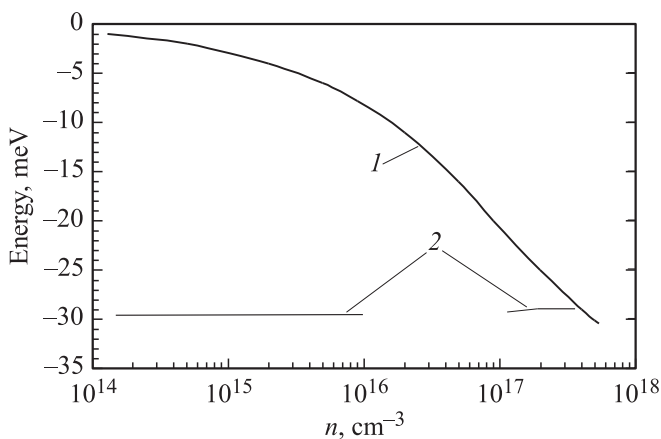


Рис. 4. Зависимость изменения ширины запрещенной зоны (1) и энергии основного состояния экситона A относительно невозмущенного края зоны проводимости (2) от концентрации свободных электронов в CdS [20].

может доминировать в спектре ФП, маскируя экситонные пики, что и объясняет гладкую форму спектральной кривой ФП, характерную для „аномальных“ кристаллов CdS (рис. 1, а, рис. 2, кривые 1).

Из сказанного следует, что воздействие на поверхность „аномального“ CdS нарастающим по величине обедняющим ПЭП должно приводить к постепенному спектрально-неоднородному падению ФЧ полупроводника с преобладанием эффекта в фоне, в результате чего в спектре ФП в некотором интервале значений ПЭП должна возникать, и все более четко проявляться ТС 1-го (пикового) типа. Именно такая картина и наблюдается в эксперименте (см. рис. 1, а, кривые 2–4).

Подавление внешним ПЭП фотоактивного фона в спектрах ФП „аномальных“ кристаллов CdS является прямым доказательством его связи с приповерхностной областью полупроводника. Как следует из изложенного выше, его существование обязано наличию в „аномальных“ CdS приповерхностного n^+ -слоя, в котором концентрация Cd_i значительно превышает таковую в приповерхностном слое кристаллов CdS 1-й группы, составляющую по оценкам [16] величину порядка 10^{18} cm^{-3} . Очевидно, n^+ -слой в „аномальных“ CdS обладает всеми особенностями сильно легированного некомпенсированного полупроводника (см., например, [18]). Эти особенности приводят к тому, что порог межзонных оптических переходов в слое существенно понижается по сравнению с объемом полупроводника [18,19]. В результате при оптическом возбуждении „аномального“ образца CdS в спектральной области края поглощения невозмущенного объема полупроводника фотоактивный фон, формируемый межзонными переходами в n^+ -слое, налагается на ТС, формируемую в слое обогащения на некотором удалении от поверхности полупроводника.

Представляет интерес рассмотреть причины уменьшения порога межзонных переходов в n^+ -слое.

С нашей точки зрения основной причиной этого является уменьшение ширины запрещенной зоны в слое за счет эффекта экранирования электрон-дырочного взаимодействия свободными электронами слоя [20]. Действительно, в работе [20] рассчитана зависимость изменения ширины запрещенной зоны CdS от концентрации электронов n в зоне проводимости (рис. 4, кривая 1). Показано, что с ростом n ширина запрещенной зоны полупроводника уменьшается и при $n \approx 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ее уменьшение достигает 30 meV, что превышает невозмущенную энергию связи A-экситона в основном состоянии, составляющую в CdS 28 meV [1]. Весьма примечательным результатом расчета [20], нашедшим подтверждение в эксперименте [21], является независимость энергии возбуждения (спектрального положения) экситона от n (рис. 4, кривая 2), что объясняется компенсацией уменьшения энергии связи экситона уменьшением ширины запрещенной зоны в эффекте экранирования свободными носителями электрон-дырочного взаимодействия в CdS.

Из сказанного выше следует, что n^+ -слой в „аномальных“ CdS является безэкситонным („мертвым“ для экситонов [1]) слоем и экситоны в этих образцах генерируются на некотором удалении от поверхности в слое обогащения на границе раздела n^+ -слоя и основного объема полупроводника.

Очевидно, что в слое обогащения энергия связи экситона определяется концентрацией электронов, уменьшаясь (возрастая) с ее увеличением (уменьшением). Это объясняет наблюдаемый в спектрах ФП кристаллов CdS 1-й группы эффект сглаживания ТС с ростом обогащающего ПЭП, а также эффект ее появления и усиления относительно фона в спектрах ФП „аномальных“ кристаллов CdS с ростом обедняющего ПЭП (см. рис. 3, а также рис. 1, а, кривые 2–4, рис. 2, кривые 2, 3).

4. Заключение

Таким образом, проведенные исследования продемонстрировали важную роль эффектов экранирования электрон-дырочного взаимодействия свободными носителями в формировании спектров краевой ФП в кристаллах CdS с избытком кадмия в поверхностном слое. При высокой ($> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) концентрации у поверхности стехиометрически избыточных междоузельных атомов кадмия эти эффекты могут приводить к подавлению экситонных эффектов в спектрах ФП CdS и к „аномальному“ поведению этих спектров в обедняющем ПЭП.

Список литературы

- [1] В.А. Киселев, Б.В. Новиков, А.Е. Чердниченко. Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников. Изд-во СПбГУ, СПб. (2003). 244 с.

- [2] А.С. Батырев, Р.А. Бисенгалиев, С.Р. Григорьев, Н.В. Карасенко, Б.В. Новиков, Е.В. Сумьянова. Вестн. СПбГУ. Сер. 4. 1 (4), 125, (1996).
- [3] А.С. Батырев, Р.А. Бисенгалиев, О.Э. Ботов, Н.В. Карасенко, Б.В. Новиков, Е.В. Сумьянова. ФТТ **40**, 941 (1998).
- [4] А.С. Батырев, Р.А. Бисенгалиев, Н.В. Жукова, Б.В. Новиков, Э.И. Читыров. Тр. V Межд. конф. „Оптика, оптоэлектроника и технологии“. Изд-во УлГУ, Ульяновск, (2003). С. 116.
- [5] А.С. Батырев, Р.А. Бисенгалиев, Н.В. Жукова, Б.В. Новиков, Э.И. Читыров. ФТТ **45**, 1961 (2003).
- [6] А.С. Батырев, Р.А. Бисенгалиев, С.Ю. Емельянцева, Б.В. Новиков, Е.В. Сумьянова, Э.И. Читыров. Тр. VII Межд. конф. „Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы“. Изд-во УлГУ, Ульяновск (2005). С. 143.
- [7] А.В. Ржанов. Электронные процессы на поверхности полупроводников. Наука, М. (1971). 480 с.
- [8] Б. Сегал. Зонная структура. В кн.: Физика и химия соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Пер. с англ. под ред. С.А. Медведева. Мир, М. (1970). С. 13.
- [9] Е.Ф. Гросс, Б.В. Новиков. ФТТ **1**, 357 (1959).
- [10] Е.Ф. Гросс, Б.В. Новиков. ФТТ **3**, 1249 (1961).
- [11] В.Л. Броуде, Н.М. Чиковани. УФЖ **7**, 171 (1962).
- [12] А.В. Ильинский, Б.В. Новиков, С.И. Сутулова. ФТТ **16**, 3029 (1974).
- [13] J.A. Bragagnolo, K.W. Böer. Phys. Status Solidi A **21**, 291 (1974).
- [14] А.С. Батырев, Э.Д. Батырев, Р.А. Бисенгалиев, Б.В. Новиков, В.С. Анбушинов. ФТТ **41**, 1181 (1999).
- [15] Н.Б. Лукьянчикова. Флуктуационные явления в полупроводниках и полупроводниковых приборах. Радио и связь, М. (1990). 295 с.
- [16] J.A. Bragagnolo, C. Wright, K.W. Böer. Phys. Status Solidi A **24**, 147 (1974).
- [17] R. Voyn. Phys. Status Solidi **29**, 307 (1968).
- [18] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. Наука, М. (1977). 672 с.
- [19] Ю.И. Уханов. Оптические свойства полупроводников. Наука, М. (1977). 368 с.
- [20] J.G. Gay. Phys. Rev. B **4**, 2567 (1971); **6**, 4884 (1972).
- [21] Н.Н. Зиновьев, И.Д. Ярошецкий. ФТП **14**, 464 (1980).