

06;07;12

Создание и фотоэлектрические свойства гетероструктур: собственный окисел / $Cd_xMn_{1-x}Te$

© Г.А. Ильчук, Р.Ю. Петрусь, Ю.А. Николаев,
В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: yuryrud@mail.ioffe.ru
Национальный университет „Львовская Политехника“, Львов, Украина
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Поступило в Редакцию 17 мая 2007 г.

Предложена новая технология формирования энергетического барьера на кристаллах твердого раствора $Cd_{1-x}Mn_xTe$ и впервые получены выпрямляющие фоточувствительные гетероструктуры $Ox/Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0.6 \div 1$). Исследованы стационарные вольт-амперные характеристики и спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования новых гетероструктур. Обсуждаются энергетический спектр и характер возможных переходов $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Открыта возможность использования процесса окисления для создания гетерофотопреобразователей на кристаллах разбавленных магнитных полупроводников $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

PACS: 73.40.Sx, 73.43.Fj

Твердые растворы $Cd_{1-x}Mn_xTe$, образующиеся на квазибинарном разрезе $CdTe-MnTe$ путем контролируемого замещения Cd на Mn , представляют собой достаточно широкую группу разбавленных магнитных полупроводников (РМП) [1–3]. Эти твердые растворы сочетают в себе обычные полупроводниковые свойства с сильным магнетизмом, который порождает в них новые по отношению к немагнитным твердым растворам эффекты: а) гигантские эффекты Зеемана и Фарадея и б) магнитный поляронный эффект. На протяжении вот уже более трех десятилетий наблюдается интенсивное развитие исследований в объемных и нанокристаллических магнитных полупроводниках оптических явлений, обусловленных межзонными и внутрицентровыми излучательными переходами в недостроенных $3d$ -оболочках магнитных

ионов [3–7]. Фотоэлектрические явления в РМП и структурах на их основе все еще остаются практически неизученными, и данная работа направлена на решение этой важной проблемы. Настоящая работа посвящена созданию первых фоточувствительных структур на объемных монокристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ и исследованиям их фотоэлектрических явлений.

1. Гетероструктуры создавались на гомогенных монокристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, выращенных из паровой фазы, а также в процессах направленной кристаллизации из близких к стехиометрии твердого раствора расплавов ($x = 0 \div 0.6$) и зонной перекристаллизации методом движущегося растворителя, материалом которого служил чистый теллур ($x \geq 0.4$) [8]. Из средней части выращенных слитков $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ выкальвывались монокристаллические пластины, химический состав и гомогенность которых контролировались посредством зондового микро-рентгеноспектрального анализа. В результате анализа этих результатов есть основания считать, что состав средней части выращенных слитков обогащается марганцем, однако эти отклонения не выходили за пределы 5 mol.%. Кристаллы $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при $x \geq 0.5$ в интегральном свете, как правило, окрашены в темно-вишневый цвет и по мере снижения x становятся все более прозрачными.

Для получения гетероструктур на объемных кристаллах твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ изучались возможности использования метода их термообработки в нормальной воздушной среде. Как показано в работе [9], при нагревании кристаллов CdTe в воздушной среде на их поверхности происходит образование однородных интерференционных слоев n -типа проводимости, что и обеспечило получение изо- и анизотропных гетероструктур. Очевидно, что в случае взаимодействия CdTe с воздушной средой число каналов межатомного взаимодействия на его поверхности существенно ниже, чем при нагревании кристалла твердого раствора $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. В случае твердого раствора по мере увеличения x растет вклад взаимодействия марганца с кислородом воздуха, что существенно усложняет анализ этого процесса.

Для экспериментального изучения процесса взаимодействия $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с воздушной средой скальванием на воздухе изготавливались пластины толщиной 2–4 mm. В результате скальвания удавалось получить плоскопараллельные пластины толщиной ~ 2 mm с зеркально-гладкой поверхностью скола. Путем контроля температуры и времени термообработки подбирались условия, которые обеспечили получение

фоточувствительных гетероструктур. На поверхности исходных пластин при этом наблюдалось образование однородно окрашенных пленок с зеркально-гладкой наружной поверхностью. Окраска полученных пленок отличалась от той, которая возникает при термообработке чистого CdTe на воздухе [9]. Пленки на поверхности $Cd_{1-x}Mn_xTe$ имели темно-лиловый цвет, тогда как в случае CdTe при аналогичном освещении образующиеся пленки были желтовато-синего цвета. Следует еще отметить, что адгезия между пленкой и подложкой $Cd_xMn_{1-x}Te$ обычно была высокой, причем толщина и цвет пленки Ох легко контролировались температурой и временем термообработки.

Важное значение для суждения о природе механизма образования пленок имеет проведенная тестовая термообработка пластин $Cd_{1-x}Mn_xTe$ в условиях вакуума. Как показали эти исследования, с переходом к термообработке в вакууме на поверхности пластин $Cd_{1-x}Mn_xTe$ образование пленок прерывалось. Этот факт дает основания однозначно считать, что основным механизмом образования пленок на поверхности $Cd_{1-x}Mn_xTe$ несомненно является процесс окисления. Можно думать, что как только термообработка кристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ переводится в воздушную среду, наступает приповерхностное межатомное взаимодействие, которое и определяет состав и соответственно физические свойства образующихся при этом пленок и структур. Важно подчеркнуть, что термообработка пластин $Cd_{1-x}Mn_xTe$ при изменениях состава подложек вплоть до $x \cong 0.6$ не вызывала визуальных отличий во внешнем виде образующихся на поверхности пластин пленок.

После термообработки пластин разного состава на воздухе образующаяся на всей поверхности пластин пленка убиралась путем механических шлифовки и полировки со всех сторон пластины за исключением одной. В качестве омического контакта к пленкам, которые в дальнейшем будем обозначать Ох, применялась пайка тонкого проводника (Pt или Ag, диаметр $\sim 20 \mu m$) чистым индием, а к свободной поверхности $Cd_{1-x}Mn_xTe$ омический контакт создавался осаждением пленки Au из капли золото-хлористо-водородной кислоты $HAuCl_3$.

На полученных гетероструктурах Ох/ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ исследовались стационарные вольт-амперные характеристики (ВАХ) и спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ при освещении неполяризованным излучением.

2. Исследования стационарных ВАХ показали, что в интервале составов твердого раствора $x = 0.6 \div 1$ развитый режим термообработки

пластин гомогенных кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ приводит к воспроизводимому получению выпрямляющих гетероструктур, причем пропускное направление всех этих структур отвечает отрицательной полярности внешнего смещения на пленках Ох, как и в случае термообработки соединения CdTe *n*- и *p*-типа проводимости на воздухе [9]. Это обстоятельство позволяет предположить, что образующиеся на поверхности кристаллов бинарного соединения CdTe и твердого раствора $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ пленки близки по своему составу и свойствам. Это может быть вызвано тем обстоятельством, что самоорганизованный процесс взаимодействия составляющих трехкомпонентного твердого раствора и воздушной среды сопровождается образованием близкой по своему составу и свойствам пленки окисла Ох.

На рис. 1 представлена типичная стационарная ВАХ одной из гетероструктур Ох/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Видно, что начальный участок прямой ветви ВАХ ($U < 1\text{ V}$) (рис. 1, *a*, кривая *I*) для полученных структур следует известному диодному уравнению [10]

$$I = I_S \left(\exp \frac{eU}{\beta kT} - 1 \right), \quad (1)$$

где ток насыщения в лучших структурах достигает $I_S = 10^{-9}\text{ A}$ при $T = 300\text{ K}$, а диодный показатель $\beta \cong 4.5 \div 6$ при $T = 300\text{ K}$. Последнее не противоречит предположению в пользу преобладания туннельно-рекомбинационного механизма токопереноса в полученных гетероструктурах Ох/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [10].

Для обратного тока в области напряжений смещения $U_R < 5\text{ V}$ наблюдается степенная зависимость $I \sim U^m$ (рис. 1, *b*). При напряжениях обратного смещения $U_R < 0.6\text{ V}$ показатель степени $m \cong 0.35$, что предположительно приписывается генерационным процессам в активной области гетероструктур [11]. При $U_R > 0.6\text{ eV}$ показатель m растет и оказывается близким к единице, что присуще туннелированию носителей заряда или току, ограниченному пространственным зарядом в режиме насыщения скорости [12].

Прямая ветвь ВАХ гетероструктур Ох/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ при $U > 3\text{ V}$ подчиняется линейному закону

$$U = U_0 + IR_0, \quad (2)$$

где напряжение отсечки $U_0 \cong 1.7 \div 2.0\text{ V}$, а R_0 — сопротивление базы полученных гетероструктур, которое обычно не выходит за пределы

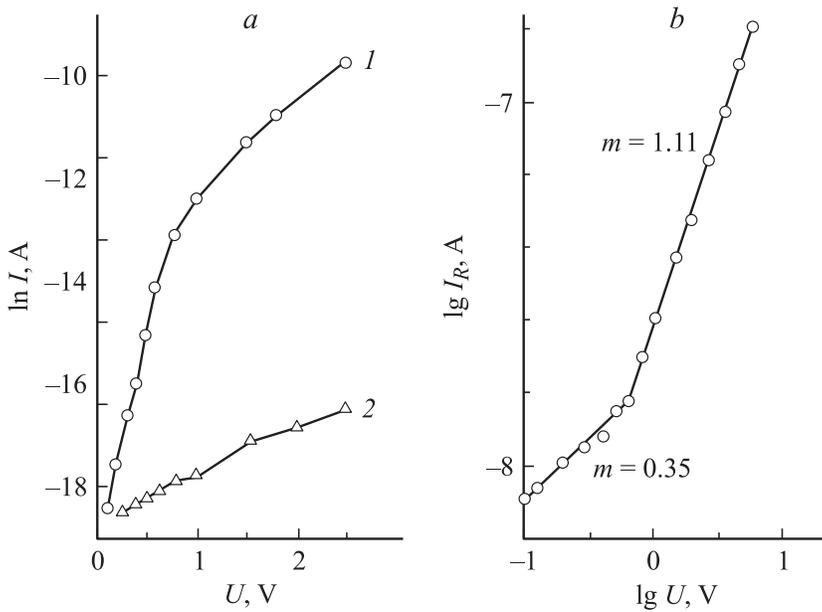


Рис. 1. *a* — стационарная вольт-амперная характеристика структуры Oх/Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te (*1* — прямое, *2* — обратное смещение) при $T = 300$ К. Пропускное направление отвечает отрицательной полярности внешнего смещения на пленке Oх. *b* — обратная ветвь ВАХ структуры Oх/Cd_{0.6}Mn_{0.4}Te при $T = 300$ К.

10^4 – 10^6 Ω при $T = 300$ К, что можно связать с изменением атомного состава твердого раствора Cd_{1-x}Mn_xTe.

3. Освещение гетероструктур Oх/Cd_{1-x}Mn_xTe сопровождается проявлением фотовольтаического эффекта, который доминирует в случае их освещения со стороны пленки окисла. Напряжение холостого хода при освещении излучением лампы накаливания ($\cong 5$ мВт/см²) в лучших структурах достигало 0.2 В, а ток короткого замыкания равнялся 5 μ А при $T = 300$ К. Знак фотонапряжения оказался нечувствительным к энергии падающих на структуру фотонов, локализации светового зонда (диаметр ~ 0.5 мм) на фотоприемной плоскости и отвечал направлению выпрямления. Пленка Oх во всех структурах заряжа-

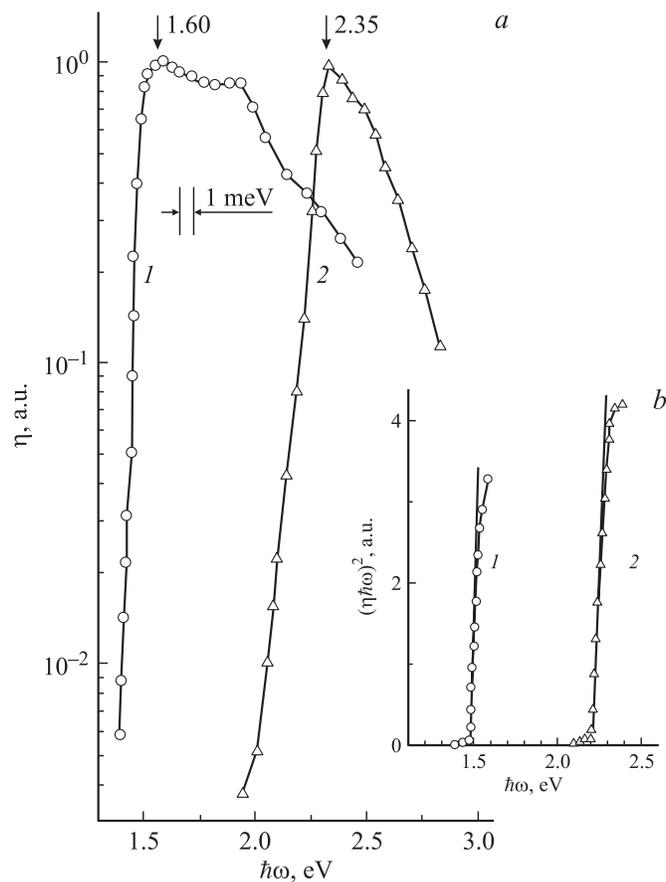


Рис. 2. *a* — спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η структур $\text{Ox}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (*1* — $x = 0.6$, *2* — $x = 0.4$) при $T = 300$ К. Освещение со стороны пленки Ox . *b* — зависимости $\eta(\hbar\omega)$ структур $\text{Ox}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в координатах $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (*1* — $x = 0.4$, *2* — $x = 0.6$) при $T = 300$ К.

лась отрицательно. Перечисленные выше особенности дают основание связать фотовольтаические свойства структур с единственной в них активной областью, возникающей на границе пленки Ox с $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Для лучших из полученных гетероструктур максимальная вольтовая фоточувствительность достигала 30 V/W при $T = 300 \text{ K}$.

Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$, рассчитанные как отношение тока короткого замыкания к числу падающих фотонов при данной энергии, для двух типичных гетероструктур, полученных на кристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ разного состава, приведены на рис. 2, *a*. Видно, что с ростом значения x спектры $\eta(\hbar\omega)$ и их абсолютный максимум смещаются в коротковолновую спектральную область относительно спектра структуры Ox/CdTe [9]. Этот факт связан с увеличением ширины запрещенной зоны твердого раствора $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ по мере роста содержания Mn в твердом растворе.

На рис. 2, *b* длинноволновый край спектров фоточувствительности гетероструктур $\text{Ox/Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ представлен в координатах $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$. Из него видно, что для $x = 0.6$ (кривая 1) и $x = 0.4$ (кривая 2) длинноволновый край $\eta(\hbar\omega)$ спрямляется, что, согласно анализу краевого поглощения в полупроводниках [10,13], дает основания приписать его прямым межзонным оптическим переходам. Экстраполяция типа $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ позволяет определить энергию прямых межзонных переходов $E_G^{\text{dir}} = 1.47$ и 2.20 eV при $T = 300 \text{ K}$ для твердых растворов при $x = 0.6$ и 0.4 соответственно.

Очень важно подчеркнуть, что при освещении полученных гетероструктур $\text{Ox/Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ со стороны подложек в отличие от освещения со стороны пленки Ox в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ обнаруживается резкий коротковолновый спад. Поэтому полная ширина спектров $\eta(\hbar\omega)$ на их полувысоте δ в такой геометрии фоторегистрации снижается ($\delta \cong 20 \div 30 \text{ meV}$) и падает с ростом толщины пластин. С переходом к освещению гетероструктур со стороны пленки Ox (рис. 2, *a*) величина δ , как правило, сильно возрастает. Так, для структуры из пластины $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ $\delta = 0.6 \text{ eV}$, а из $\text{Cd}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Te}$ $\delta = 0.3 \text{ eV}$. Важно подчеркнуть, что значение δ в спектре $\eta(\hbar\omega)$ для структуры $\text{Ox/Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{Te}$ оказалось явно выше, чем в структуре Ox/CdTe [9]. Это обстоятельство позволяет сделать важный вывод о том, что совершенство интерфейса в полученных простым в реализации методом термообработки многокомпонентного полупроводника в воздушной среде не только не падает, но даже превосходит полученное в результате окисления бинарного соединения CdTe .

Таким образом, предложен и реализован новый технологический процесс создания энергетического барьера в твердых растворах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, позволивший получить первые фоточувствительные гетероструктуры $\text{Ox}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Исследованы стационарные ВАХ и спектры относительной квантовой эффективности этих гетероструктур. Определены характер межзонного поглощения и значения ширины запрещенной зоны в твердых растворах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ в области составов $0.4 \leq x \leq 0.6$. Следует также отметить, что получение гетероструктур на твердых растворах $\text{Cd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Te}$ может привести к созданию фотосенсоров нового поколения, обладающих фоточувствительностью к внешним магнитным полям.

Работа поддержана проектом ОФН РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых гетероструктурах“.

Список литературы

- [1] *Furduna J.K.J.* // Appl. Phys. 1988. V. **64**. R29.
- [2] *Goede O., Heimbrodt W.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. V. **146**. P. 11.
- [3] *Agekyan V.F.* // Phys. Solid. State. 2002. V. **44**. P. 2013.
- [4] *Gai J.A., Galazka R.R., Nowrocki N.I.* // Sol. St. Commun. 1978. V. **25**. P. 193.
- [5] *Park J.D., Yamamoto S., Watanabe J., Takamura K., Nakaharo J.* // J. Phys. Soc. Japan. 1987. V. **66**. P. 3289.
- [6] *Agekyan V.F., Vasil'ev N.N., Serov A.Yu., Filosofov N.B.* // Phys. Solid. State. 2000. V. **42**. P. 836.
- [7] *Агекян В.Ф., Васильев Н.Н., Серов А.Ю., Философов Н.Т., Kazarewski G.* // ФТТ. 2005. Т. **47**. В. 11. С. 2074.
- [8] *Аверкиева Г.К., Константинова Н.Н., Попова Т.Б., Прочухан В.Д.* // ФТТ. 1992. Т. **34**. С. 2284.
- [9] *Ильчук Г.А., Иванов-Омский В.И., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Бекимбетов Р.Н., Украинец Н.А.* // ФТП. 2000. Т. **34**. В. 9. С. 1058.
- [10] *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984.
- [11] *Jogannathan B., Anderson W.A.* // Sol. Energy. Mat. Sol. Cells. 1996. V. **44**. P. 165.
- [12] *Ламперт Г., Марк П.* Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973.
- [13] *Уханов Ю.И.* Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977.