

©1994 г.

ТОНКАЯ СТРУКТУРА В СПЕКТРАХ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ $n-p$ -CdSiAs₂

В.Ю.Рудь, Ю.В.Рудь, М.Сергинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской Академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Получена 7 февраля 1994 г. Принята к печати 15 февраля 1994 г.)

Исследованы фотоэлектрические свойства гомопереходов $n-p$ -CdSiAs₂ в естественном и линейно поляризованном излучении. В спектральных зависимостях квантовой эффективности на длинноволновом крае при возбуждении неполяризованным светом при 300 К обнаружена тонкая структура в виде одного или двух пиков, которая становится еще более яркой при 77 К. Показано, что каждый из пиков квантовой эффективности доминирует в определенной поляризации. Энергия расщепления составляет ~ 10 мэВ. Смещение в коротковолновую область с понижением температуры соответствует температурному коэффициенту ширины запрещенной зоны CdSiAs₂. Сделано предположение об экситонной природе длинноволнового края фоточувствительности и установлено, что при этом в спектральных зависимостях естественного фотополюхроизма возникают осцилляции вплоть до инверсии знака.

Диарсенид кадмия и кремния CdSiAs₂ является ближайшим электронным аналогом арсенида галлия и как прямозонный полупроводник (ширина запрещенной зоны $E_g = 1.55$ эВ при 300 К) представляет интерес для создания фотопреобразователей, источников оптического излучения и поляризованных электронов и т.д. [1]. Это определяется одним из наиболее высоких среди соединений II-IV-V₂ значением естественного тетрагонального сжатия, обусловившего сдвиг вырождения состояний валентной зоны и двулучепреломление, а также оптимальным с точки зрения применения в солнечных элементах значением прямого энергетического зазора. Подчеркнем также и до обстоятельность, что усложнение атомного состава (при переходе GaAs \rightarrow CdSiAs₂) позволит в случае необходимости обойти возможные в материаловедении проблемы с компонентами, заменив, например, галлий на кадмий и кремний. Данная работа является продолжением [2,3] и посвящена изучению фотоэлектрических свойств гомопереходов $n-p$ -CdSiAs₂, в частности тонкой структуры, обнаруженной в спектрах фоточувствительности.

1. Диодные структуры формировались на ориентированных в плоскостях (100) или (001) монокристаллических пластинах p -GdSiAs₂ со средними размерами $10 \times 10 \times 1$ мм³. Пластины вырезались из электрически однородных монокристаллов, полученных стационарной кристаллизацией из нестехиометрических расплавов как в отсутствие дополнительных примесей, так и при легировании. Концентрация свободных дырок в этих кристаллах изменялась в диапазоне $10^{10} - 10^{18}$ см⁻³ при $T = 300$ К.

Перед созданием n - p -структур кристаллы подвергались химическому травлению (в $3\text{HNO}_3:1\text{HF}:3\text{H}_2\text{O}$ при 300 К. в течение 1-3 мин) для удаления нарушенного механической обработкой приповерхностного слоя. Обычно травливался слой толщиной ~ 100 мкм.

Образование n -слоя достигалось термообработкой пластин материала p -типа проводимости в вакуумированных кварцевых ампулах стандартизированного объема [2]. Вместе с пластинами в ампулу помещался CdSiAs₂ в измельченном виде. Термообработка проводилась при температурах от 500 до 700 °С в присутствии чистого индия или без него. Времена термообработки от 1 до 30 ч позволяли контролировать процесс образования n -слоя (толщина слоя от 1 до 200 мкм). Слои характеризовались концентрацией нескомпенсированных доноров $N_D - N_A \simeq 10^{16} - 10^{17}$ см⁻³. Используемый диапазон концентраций дырок в исходных пластинах, на которых происходит образование слоев n -типа проводимости, позволяет оценить концентрацию вводимых в процессе термообработки доноров — вакансий в подрешетке мышьяка V_{As} , она составляет $N_D \geq 10^{18}$ см⁻³.

На одну из поверхностей пластин CdSiAs₂ вакуумным напылением наносился слой чистого индия (диаметром 200 мкм и толщиной 50 мкм), а затем n -слой химически травливался со всех сторон пластин за исключением снабженной контактом из In и на поверхность p -кристалла

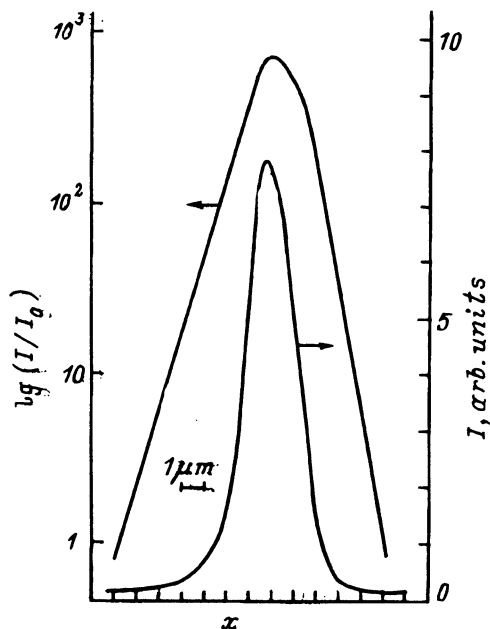


Рис. 1. Зависимость индуцированного электронным зондом тока от координаты зонда x . $T = 300$ К, $U = 20$ кВ.

наносился медный контакт (диаметром 200 мкм и толщиной 50 мкм). Полученные n - p -структуры монтировались в корпуса серийных фотодиодов таким образом, чтобы можно было направлять излучение нормально на поверхность со стороны материала как n -, так и p -типа проводимости, а также на торцевую часть этих структур.

Состав слоев n -типа проводимости после конверсии $p \rightarrow n$, как показывают данные микронзондового рентгеноспектрального анализа, отвечает стехиометрии CdSiAs_2 . Наведенный электродным зондом ток в полученных структурах экспоненциально зависит от расстояния x между областью генерации неосновных носителей и n - p -переходом, согласно соотношению $I \sim I_0 \exp(-x/L)$ (L — диффузионная длина неосновных носителей).

По экспериментальным зависимостям индуцированного электронным зондом тока I от координаты области возбуждения x (рис. 1) были определены длины диффузионного смещения электронов, $L_n \simeq 1.0$ – 1.2 мкм в p -области, и дырок, $L_p \simeq 0.5$ – 0.7 мкм в n -области, полученных n - p -структур.

2. Спектральные зависимости квантовой эффективности η , т.е. отношение величины фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов, для типичных n - p -структур при их освещении неполяризованным излучением приведены на рис. 2–4.

В случае освещения структур по нормали к плоскости n - p -перехода наибольший фотоэффект наблюдается при поступлении излучения в активную область со стороны подложек p -типа проводимости. При

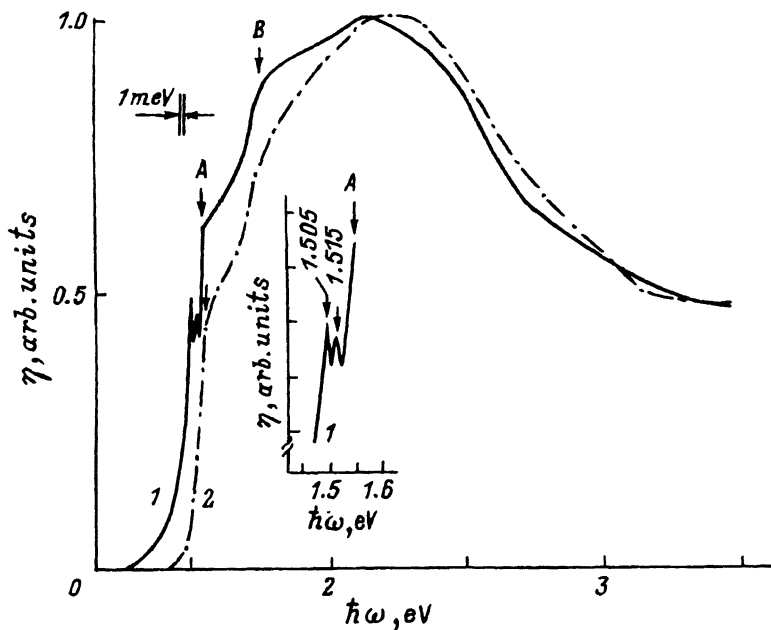


Рис. 2. Спектральные зависимости квантовой эффективности структуры n - p - CdSiAs_2 в неполяризованном излучении при освещении со стороны p -подложки (1) и n -слоя (2) при $T = 300$ К. Ориентация (100), термообработка проводилась при 500°C в течение 10 ч. На вставке — тонкая структура в спектре 1. Толщина n -слоя $\simeq 1$ мкм.

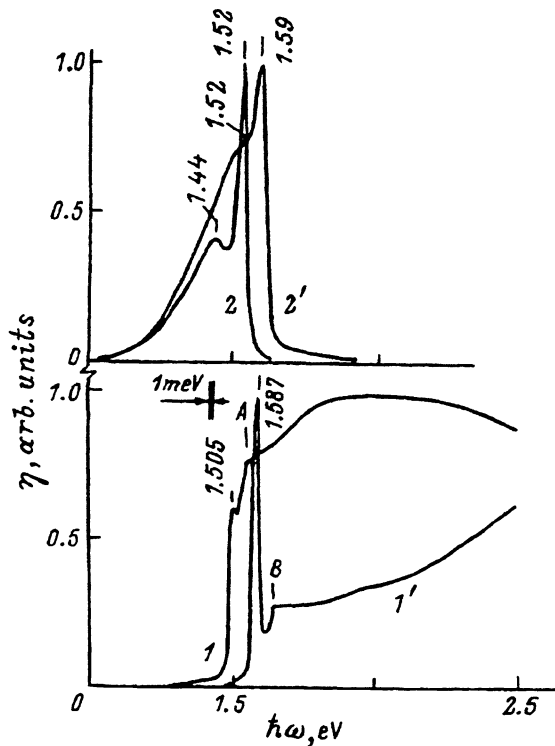


Рис. 3. Спектральные зависимости квантовой эффективности структуры $n-p$ -CdSiAs₂ в неполяризованном излучении при освещении со стороны p -подложки (1, 1') и n -слоя (2, 2'). T, K : 1, 1' — 300, 2, 2' — 77. Ориентация (100), термообработка проводилась при 700°С в течение 19 ч. Толщина n -слоя ~ 65 мкм.

этом в спектральных зависимостях квантовой эффективности четко проявляются ступеньки, связанные с межзонными прямыми A - и B -переходами: $\hbar\omega_A = 1.550$ и $\hbar\omega_B = 1.75$ эВ [4]. На длинноволновом крае спектральных зависимостей η воспроизводимо обнаруживается при $T = 300$ К тонкая структура в виде резких пиков (рис. 2 и 3, кривые 1), которые смещены в сторону меньших энергий относительно энергии A -перехода.

При освещении $n-p$ -структур со стороны слоя n -типа проводимости тонкая структура, как правило, не проявляется. Для расположенных близко к поверхности $n-p$ -переходов, у которых доминирует фоточувствительность в области фундаментального поглощения (рис. 2, кривая 2), вблизи энергии A -перехода происходит резкий рост квантовой эффективности с образованием ступеньки вблизи $\hbar\omega_A$. В случае $n-p$ -переходов с толщиной n -слоя $d > 50$ мкм доминирует фоточувствительность в примесной области и она имеет резкую коротковолновую границу вблизи $\hbar\omega = 1.52$ эВ (рис. 3, кривая 2), энергетическое положение которой соответствует обнаруживаемой при освещении со стороны подложки тонкой структуре. Коротковолновая граница квантовой эффективности определяется тем, что область фотогенерации носителей заряда при $\hbar\omega > 1.5$ эВ отодвигается от активной области структур на расстояния, превышающие длину диффузионного смещения дырок в слоях n -CdSiAs₂. Максимум, проявляющийся в спектрах η вблизи $\hbar\omega \approx 1.44$ эВ (рис. 3, кривая 2) при поступлении излучения со сторо-

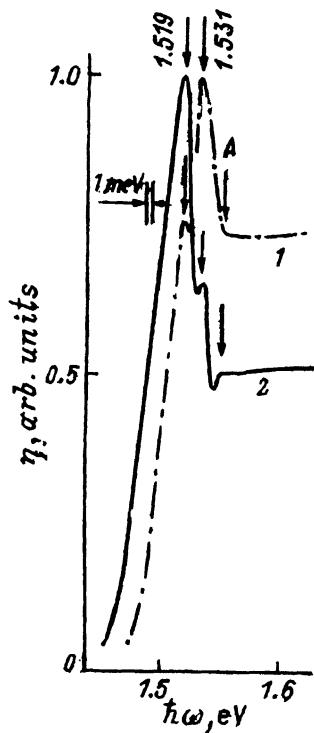


Рис. 4. Спектральные зависимости квантовой эффективности структуры $n-p\text{-CdSiAs}_2$ при освещении неполяризованным излучением в торец. Внешнее смещение U_0 , В: 1 — 0, 2 — 10. Ориентация (100), термообработка проводилась при 700°C в течение 14 ч.

ны n -слоя, может быть связан с фотоактивным возбуждением в зону проводимости электронов в уровень $E_v + 0.11$ эВ:

Понижение температуры до 77 К вызывает при освещении со стороны p -области резкое возрастание фоточувствительности в области тонкой структуры относительно фоточувствительности, обусловленной A -переходами при $\hbar\omega_A = 1.634$ эВ, а смещение энергетического положения тонкой структуры ($1.505 \rightarrow 1.587$ эВ) и ступеньки $\hbar\omega_A$ в коротковолновую область с понижением температуры происходит с одинаковой скоростью $3.8 \cdot 10^{-4}$ эВ и согласуется с термическим коэффициентом изменения ширины запрещенной зоны CdSiAs_2 [5]. Аналогичные спектральные смещения испытывают и максимумы квантовой эффективности с энергиями $\hbar\omega_m \approx 1.44$ и 1.52 эВ, проявляющиеся наиболее ярко при освещении структур со стороны n -слоя (рис. 3, кривые 2, 2').

Возбуждение фотовольтаического эффекта перемещением вдоль торца образца световым зондом также приводит к заключению, что тонкая структура в спектральных зависимостях η проявляется, если световое пятно локализовано в пределах p -области (рис. 4, кривая 1). В приведенном спектре η тонкая структура также включает два резких пика, смещенных на ~ 20 мэВ ближе к $\hbar\omega_A$, чем в случае освещения активной области структуры со стороны p -подложки (рис. 2, кривая 1). Такое смещение может быть обусловлено координатной зависимостью спектра энергетических уровней дефектов в специально не легированном $n\text{-CdSiAs}_2$ [6].

Обратное смещение, как следует из рис. 4 (кривая 2), вызывает усиление фоточувствительности в области тонкой структуры по отношению к квантовой эффективности в глубине фундаментального поглощения CdSiAs_2 при $\hbar\omega > \hbar\omega_A = 1.55$ эВ, причем наступает перераспределение в соотношении вкладов каждой из компонент, которое контролируется напряжением смещения.

Аналогичные рассмотренным для n - p - CdSiAs_2 особенности в спектрах фотоответа однородных кристаллов полупроводников $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^{VI}$ и диодов из них [7-10] обычно объясняются активным участием экситонов в процессах фоточувствительности. Поэтому есть основания полагать, что ярко выраженная при 300 К и еще в большей степени при 77 К, а также при обратном смещении тонкая структура на длинноволновом крыле квантовой эффективности гомопереходов из CdSiAs_2 также имеет экситонную природу. По-видимому, при $\hbar\omega \simeq 1.505$ и 1.515 эВ, 1.519 и 1.531 эВ (300 К) в CdSiAs_2 образуются связанные электронно-дырочные пары, которые могут распадаться на свободные носители [11], разделяться в электрическом поле n - p -перехода и обеспечивать вклад в фоточувствительность. Энергетическое положение обнаруженных длинноволновых пиков в спектрах η n - p - CdSiAs_2 согласуется с данными исследований фотolumинесценции CdSiAs_2 [5,6]. Взаимосвязь факта проявления тонкой структуры в спектрах η с локализацией области возбуждения может свидетельствовать о более высоком совершенстве p - CdSiAs_2 по сравнению с n - CdSiAs_2 в отношении рекомбинационных процессов, тогда как усиление тонкой структуры при наличии обратного смещения и приближении слоя объемного заряда к области фотогенерации указывает на важную роль процессов собирания неравновесных свободных носителей заряда в фоточувствительности структур n - p - CdSiAs_2 .

3. Результаты исследований квантовой эффективности типичных структур n - p - CdSiAs_2 при освещении линейно поляризованным излучением, направленным по нормали к приемной плоскости, приведены на рис. 5-7. Главные итоги их анализа сводятся к следующему.

Наблюдавшаяся в неполяризованном излучении тонкая структура, которая при освещении компланарных тетрагональной оси с плоскостей включала два пика η (рис. 2 и 4) или четко выделялся лишь один (рис. 3, кривые 1 и 1'), при переходе к линейно поляризованному излучению проявлялась, как правило, в существовании двух пиков, каждый из которых доминировал в определенной поляризации. Эти пики η проявляются при энергиях фотонов 1.505 и 1.515 эВ (рис. 2) или 1.519 и 1.531 эВ (рис. 4), только при освещении области p - CdSiAs_2 и таким образом, что длинноволновый разрешен преимущественно при $E \parallel c$, тогда как коротковолновый — при $E \parallel c$ (рис. 6). Поляризационные индикатрисы фототока короткого замыкания i в области максимумов квантовой эффективности следуют закону Малюса [2], различаясь по фазе на $\pi/2$ (рис. 5, кривая 3). Следует подчеркнуть, что поляризационные измерения фоточувствительности позволяют более четко выделить длинноволновые пики на фоне фундаментального поглощения, которое в спектрах η'' и η' (соответственно для поляризации $E \parallel c$ и $E \perp c$) проявляется в виде четкой ступеньки. Поляризационное расщепление наблюдаемых в спектрах структур n - p - CdSiAs_2 пиков квантовой эф-

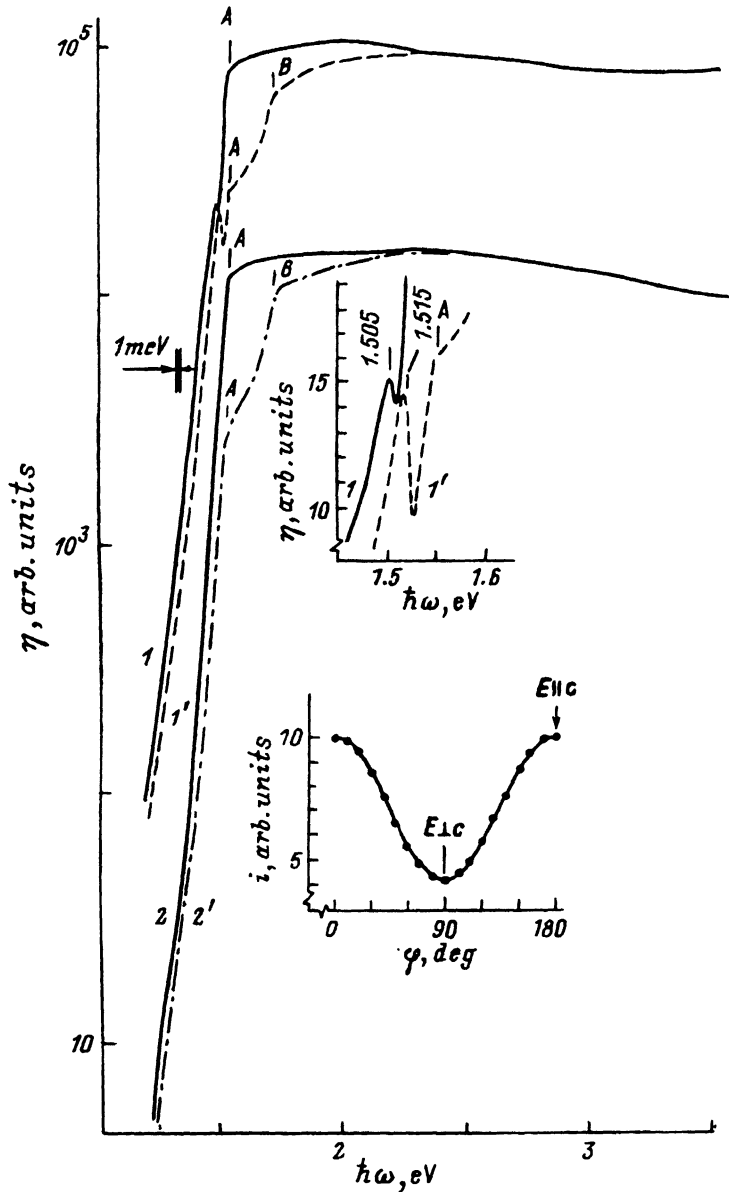


Рис. 5. Спектральные зависимости квантовой эффективности при освещении со стороны p -подложки (1, 1') и n -слоя (2, 2') структуры $n-p$ -CdSiAs₂. Поляризация: 1, 2 — $E \parallel c$; 1', 2' — $E \perp c$. На вставке вверху — тонкая структура в спектре, внизу — поляризационная индикатриса фототока при $\hbar\omega = 1.505$ эВ.

эффективности составляет $\delta \approx 10$ мэВ при 300 и 77 К, что близко к известным значениям расщеплений для кристаллов II-VI [7] и $n-p$ -CdGeP₂ [12]. Влияние поляризации излучения на тонкую структуру, по-видимому, можно связывать с расщеплением экситонных состояний тетрагональным полем кристалла $D_{2d}^{(1)}$, в результате чего энергия связи экситона

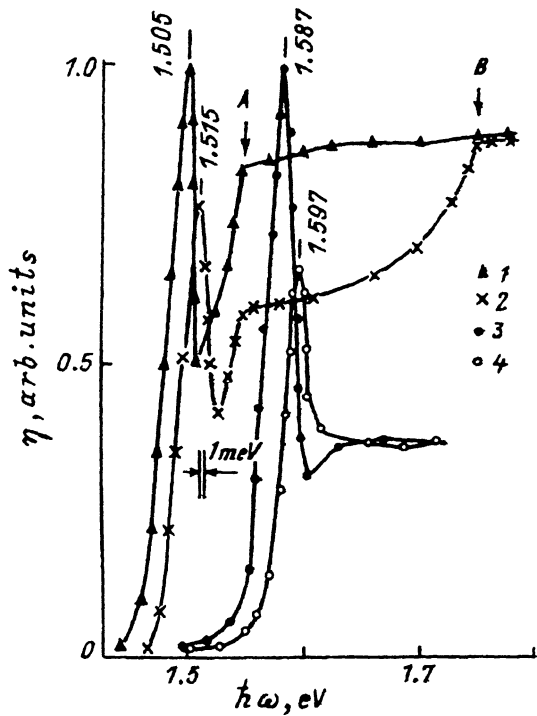


Рис. 6. Спектральные зависимости квантовой эффективности структуры $n-p$ -CdSiAs₂ в поляризованном излучении при освещении со стороны p -подложки. T , К: 1, 2 — 300; 3, 4 — 77. Поляризация: 1, 3 — $E \parallel c$; 2, 4 — $E \perp c$.

начинает в указанных пределах зависеть от реализуемой в конкретном эксперименте поляризации.

Понижение температуры от 300 до 77 К, как видно из рис. 6 (кривые 3, 4), сопровождается смещением энергетического положения пиков квантовой эффективности 1.505 → 1.587 эВ и 1.515 → 1.597 эВ со скоростью dE_g/dT , при этом величина δ не изменяется.

При освещении структур $n-p$ -CdSiAs₂ со стороны слоев n -типа проводимости с толщинами $d > 50$ мкм, когда начинает сказываться поглощение излучения в прилегающей к активной области толще и наступает коротковолновый спад η (рис. 7, кривые 1-4), влияние поляризации на квантовую эффективность начинает отличаться от наблюдающегося в случае освещения структур со стороны p -подложек (рис. 5 и 6). Это связано с тем, что при освещении со стороны подложки квантовая эффективность оказывается пропорциональной коэффициенту оптического поглощения и поэтому в соответствии с правилами отбора для A -переходов [13] для амплитуд максимумов выполняется соотношение $\eta_m^{\parallel} > \eta_m^{\perp}$ (рис. 5 и 6). При освещении структур со стороны n -слоя, напротив, квантовая эффективность из-за сильного влияния поглощения излучения в этом же слое определяется уже не поглощением, а пропусканием оптического излучения, фактически доставляющего носители в активную область структур. Поэтому коротковолновая граница квантовой эффективности η^{\parallel} оказывается смещенной в длинноволновую область относительно соответствующей границы для η^{\perp} (рис. 7, кривые 1-4), а $\eta_m^{\parallel} < \eta_m^{\perp}$. В соответствии с поляризационной зависимо-

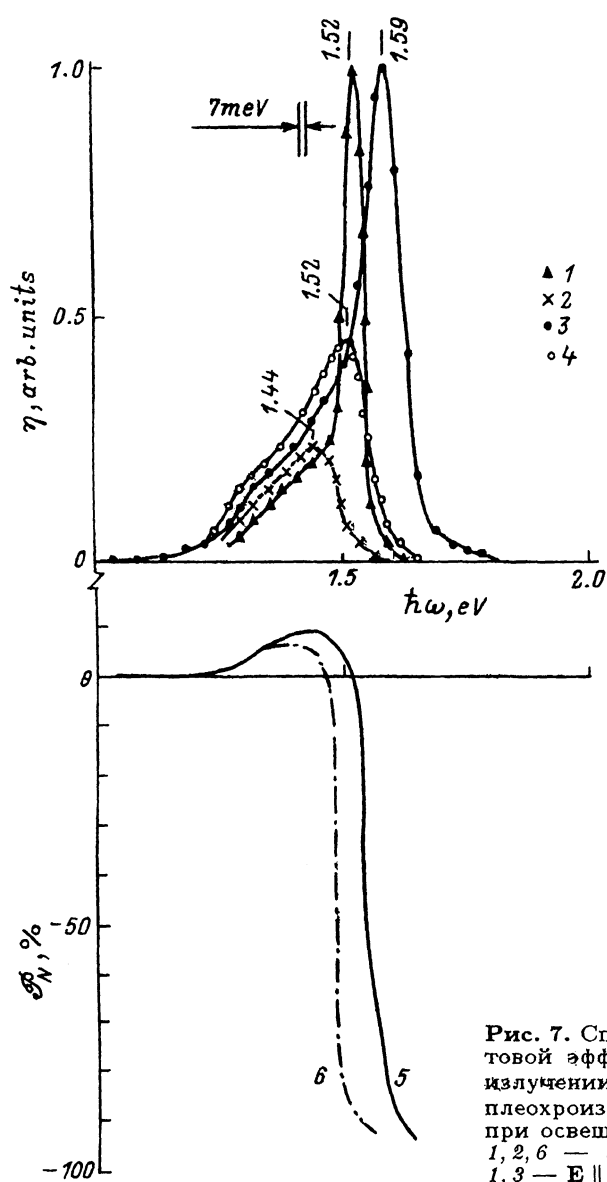


Рис. 7. Спектральные зависимости квантовой эффективности в поляризованном излучении: (1-4) и естественного фотохроизма (5, 6) структуры $n-p$ -CdSiAs₂ при освещении со стороны n -слоя. T , К: 1, 2, 6 — 300; 3-5 — 77. Поляризация: 1, 3 — $E \parallel c$; 2, 4 — $E \perp c$.

стью η от геометрии освещения коэффициент естественного фотохроизма P_N при приближении к коротковолновой границе фоточувствительности структур $n-p$ -CdSiAs₂ (рис. 7, кривые 5 и 6) изменяет знак на отрицательный и стремится к своему предельному значению 100% , как и в гомопереходах без экситонных особенностей на длинноволновом крае [2].

Спектральные зависимости естественного фотохроизма обнаруживают весьма специфическую реакцию, если в процессах фоточувствительности проявляются экситонные особенности в виде двух

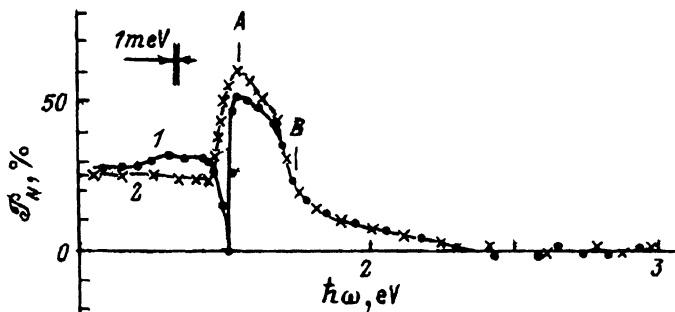


Рис. 8. Спектральные зависимости естественного фотолюминесценции структуры $n-p$ - CdSiAs_2 при освещении со стороны p -подложки (1) и со стороны n -слоя (2). $T = 300$ К.

узких пиков квантовой эффективности, каждый из которых доминирует в определенной поляризации. На примере структуры $n-p$ - CdSiAs_2 , включающей тонкий слой n -типа проводимости (рис. 8), при освещении со стороны p -области в спектральной зависимости \mathcal{P}_N в окрестности тонкой структуры в спектре η возникает резкая осцилляционная фотолюминесценция; тогда как переход к освещению со стороны n -слоя приводит к исчезновению этой осцилляционной структуры и спектральный ход \mathcal{P}_N становится обычным! Максимум положительного фотолюминесценции при этом располагается вблизи $\hbar\omega_A$, а его коротковолновый спад обусловлен включением B -переходов, разрешенных преимущественно в поляризации $E \perp c$ [2]. Вместе с тем насыщение фотолюминесценции на уровне 25–30% в области от 1 до 1.4 эВ также свидетельствует о выраженной анизотропии примесного фотоактивного поглощения.

Резкая осцилляционная зависимость коэффициента естественного фотолюминесценции с инверсией знака в области экситонных особенностей наблюдается и в структурах с $d > 50$ мкм, если освещение происходит со стороны подложки p -типа проводимости (рис. 9). Как следует из рис. 9, понижение температуры вызывает параллельное смещение осцилляций \mathcal{P}_N в соответствии с величиной dE_g/dT .

Таким образом, в результате исследований гомопереходов $n-p$ - CdSiAs_2 установлены следующие закономерности: а) длинноволновый край фоточувствительности при поглощении излучения в p -области обнаруживает тонкую структуру, которая имеет экситонный характер,

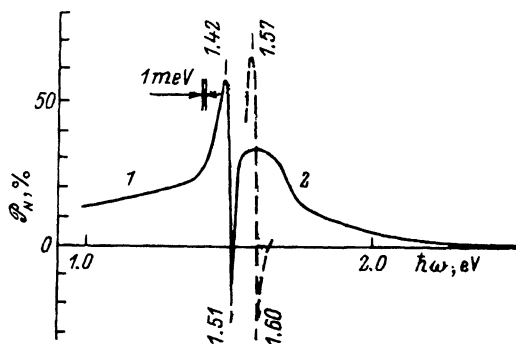


Рис. 9. Спектральные зависимости естественного фотолюминесценции структуры $n-p$ - CdSiAs_2 при освещении со стороны p -подложки при температурах T , К: 1 — 300, 2 — 77.

и б) в спектральных зависимостях естественного фотоплетохроизма в этом случае возникает осцилляция вплоть до инверсии знака.

Список литературы

- [1] Yu.V. Rud'. *Abstracts ICTMC-9* (Yokohama, Japan, 1993) p. 119.
- [2] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', M. Serginov, M.A. Tairov. *Phys. St. Sol. (a)*, **113**, 207 (1989).
- [3] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', M. Serginov. *Phys. St. Sol. (a)*, **121**, K 171 (1990).
- [4] А.А. Лебедев, К. Овезов, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь, М. Сергинов. *Письма ЖТФ*, **2**, 385 (1976).
- [5] А. Мамедов, З.А. Паримбеков, Ю.В. Рудь, М. Сергинов. *ФТП*, **16**, 722 (1982).
- [6] Ю.В. Рудь, М. Сергинов. *УФЖ*, **31**, 510 (1986).
- [7] Р. Бьюб. *Фотопроводимость твердых тел* (М., 1962).
- [8] В.Л. Бакуменко, З.Д. Ковалюк, Л.Н. Курбатов, В.Ф. Чишко. *ФТП*, **12**, 2197 (1978).
- [9] А.И. Малик, В.Б. Баранюк. *ФТП*, **13**, 600 (1979).
- [10] А.И. Малик, В.Б. Баранюк, З.Д. Ковалюк. *ФТП*, **14**, 409 (1980).
- [11] Р. Нокс. *Теория экситонов* (М., 1986).
- [12] А.С. Борщевский, А.А. Лебедев, И.А. Мальцева, К. Овезов, Ю.В. Рудь, Ю.К. Ундалов. *ФТП*, **9**, 1949 (1975).
- [13] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications* (Oxford, 1975).

Редактор Л.В. Шаронова

Fine Structure in the Photosensitivity Spectra of n - p -CdSiAs₂

V. Yu. Rud', Yu. Rud', and M. Serginov

A.F. Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, 194021, St.-Petersburg, Russia

