

Фотолюминесценция анодизированных слоев CdSiAs₂

© А.А. Лебедев, В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 апреля 1996 г. Принята к печати 24 апреля 1996 г.)

Слои были изготовлены электрохимическим анодным травлением неориентированных пластин CdSiAs₂ *p*-типа проводимости в спиртовом растворе плавиковой кислоты. Было установлено, что возникает широкая полоса фотолюминесценции с максимумом при энергии фотонов $\hbar\omega = 1.82$ эВ при 300 К, который расположен в области фундаментального поглощения объемных кристаллов CdSiAs₂. Обсуждается зависимость параметров спектров фотолюминесценции анодных слоев группы полупроводников Si, GaAs и CdSiAs₂.

Прямозонный полупроводник CdSiAs₂ (ширина запрещенной зоны $E_g \simeq 1.51$ эВ при 300 К [1–3]) является ближайшим тройным аналогом арсенида галлия и представляет интерес как материал для поляризационной оптоэлектроники, солнечных элементов и эмиттеров поляризованных электронов [4]. В последние годы была обнаружена возможность трансформации электронного спектра полупроводников в результате их анодного травления [5]. В частности, была получена эффективная фотолюминесценция (ФЛ) пористого Si в видимой спектральной области. В этом плане несомненный интерес вызывает поведение бинарных и тройных аналогов элементарных полупроводников в результате анодного травления. Недавно было обнаружено, что подобно кремнию анодное травление арсенида галлия сопровождается возгоранием яркой люминесценции анодизированной поверхности в видимой области спектра.¹ Настоящая работа посвящена предварительному исследованию влияния анодного травления на ФЛ кристаллов диарсенида кадмия и кремния. По аналогии можно было ожидать, что тройные полупроводники A^{II}B^{IV}C₂^V [4], являющиеся электронными аналогами элементарных полупроводников (Ge, Si) и соединений A^{III}B^V, должны "реагировать" на процесс электрохимической обработки поверхности подобно кремнию [5]. Правда, при этом усложнение набора и типа химических связей и, как следствие, усложнения атомного состава полупроводников в ряду IV → III–V → II–IV–V₂ привносит целый ряд особенностей, которые трудно предугадать, и можно было наблюдать только в ходе исследований, которые и представлены далее.

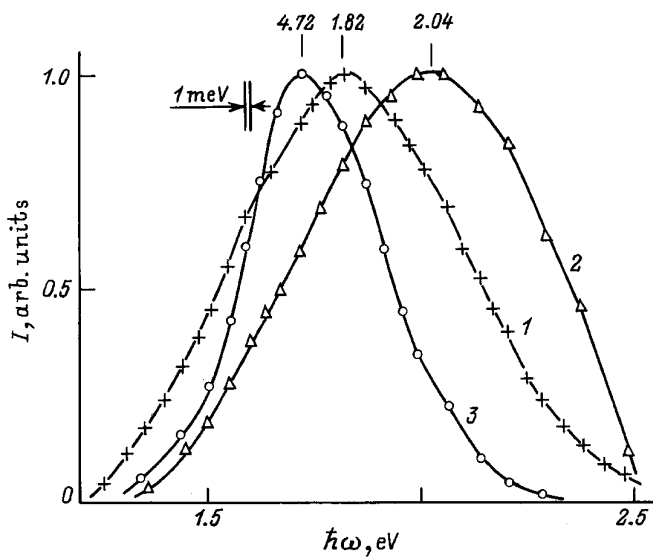
1. Эксперименты по анодному травлению выполнялись на электрически однородных пластинах *p*-CdSiAs₂ со средними размерами 5 × 5 × 1 мм³ и произвольной кристаллографической ориентацией. Монокристаллы *p*-CdSiAs₂ выращивались методом стационарной направленной кристаллизации из нестехиометрических расплавов [1]. Концентрация свободных дырок в специально не легированных образцах

¹ Этот результат будет подробно рассмотрен в специальной публикации.

была 10¹⁶ см⁻³, а холловская подвижность дырок 200 см²/В · с при 300 К. Для анодного травления использовался состав 2 HF+3C₂H₅OH+0.1HNO₃ (указаны объемные части). Травление обычно проводилось при плотностях тока от 20 до 120 мА/см² в течение 40 ÷ 120 мин при комнатной температуре. В результате такого процесса на зеркально полированной поверхности пластин *p*-CdSiAs₂ возникала копирующая форму электрического контакта пластины с травителем область, которая была окрашена в черный цвет. Поверхность этой области была диффузно рассеивающей и напоминала по внешнему виду возникающей на Si слой пористого кремния. После завершения анодного травления образцы CdSiAs₂ тщательно промывали в деионизованной воде и сушили. Образующиеся анодные слои сохраняли хорошую адгезию с подложками *p*-CdSiAs₂ и после процесса сушки.

2. Стационарная ФЛ возбуждалась изучением аргонового или гелий-кадмиевого лазеров и регистрировалась монохроматором МДР-3 с решеткой 600 штрихов/мм и фотоэлектронным умножителем ФЭУ-62. ФЛ анализировалась с той же стороны, с которой падал возбуждающий ее свет. Все измерения были выполнены при комнатной температуре.

На рисунке представлен типичный спектр ФЛ анодизированного слоя на подложке *p*-CdSiAs₂ (кривая 1). Для исходных монокристаллов *p*-CdSiAs₂ рекомбинационное излучение до сих пор наблюдалось только в спектральной области $\hbar\omega \lesssim E_g$, тогда как ни в одной из публикаций по этому соединению не сообщалось о появлении ФЛ при энергиях выше 1.5 эВ [1–3,6]. Для анодизированных слоев, образующихся на подложках *p*-CdSiAs₂, как видно из рисунка, ФЛ имеет вид широкой и достаточно симметричной полосы с абсолютным максимумом при $\hbar\omega_m \simeq 1.82$ эВ при $T = 300$ К. Спектральный контур ФЛ был практически одинаковым при возбуждении излучением аргонового и гелий-кадмиевого лазеров, а изменение плотности накачки показало, что интенсивность коротковолнового излучения пропорциональна плотности возбуждающего света. На пред-



Спектральные зависимости интенсивности фотолюминесценции I анодизированных слоев CdSiAs_2 (1), GaAs (2) и Si (3) при $T = 300$ К.

ставленном рисунке приводятся также спектральные зависимости ФЛ анодизированных в сходных условиях слоев на GaAs (кривая 2) и Si (кривая 3). Общим для анодизированных слоев этих аналогов является возникновение широкополосной ФЛ в видимой спектральной области, причем энергия положения максимумов этих полос $\hbar\omega_m$ оказывается больше ширины запрещенной зоны сравниваемых полупроводников (см. таблицу). Смещение максимумов, определенное как разность $\hbar\omega_m - E_g$, для этих полупроводников лежит в пределах $0.3 \div 0.5$ эВ, причем само значение $\hbar\omega_m$ оказывается чувствительным к условиям анодного травления. Поэтому величина коротковолнового смещения $\hbar\omega_m - E_g$ является скорее всего только качественной характеристикой реконструкции приповерхностной области полупроводника. Для возникающих в видимой спектральной области полос ФЛ в сравниваемых аналогах, как следует из рисунка и таблицы, характерна большая ширина на их полувысоте $\delta_{1/2}$, что может свидетельствовать в пользу их неэлементарности.

Полупроводник	E_g , эВ	Свойства анодизированных слоев		
		$\hbar\omega_m$, эВ	$\delta_{1/2}$, мэВ	$\hbar\omega_m - E_g$, эВ
Si	1.1	1.72	380	0.6
GaAs	1.43	2.04	680	0.6
CdSiAs_2	1.51	1.82	630	0.3

В заключение отметим, что сам факт образования на алмазоподобных полупроводниках широкозонных анодизированных слоев может представить интерес при создании на их основе оптоэлектронных приборов различных типов.

Настоящая работа выполнена в рамках программы "Физика твердотельных наноструктур".

Список литературы

- [1] В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. ФТП, **12**, 209 (1978).
- [2] И.А. Мальцева, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь, М. Сергинов. ФТП, **10**, 1222 (1976).
- [3] Ю.В. Рудь. ФТП, **17**, 2208 (1983).
- [4] Ф.П. Кесаманлы, Ю.В. Рудь. ФТП, **27**, 1761 (1993).
- [5] L.T. Canham. Appl. Phys. Lett., **57**, 1046 (1990).
- [6] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors* (Pergamon Press, Oxford, 1975).

Редактор Л.В. Шаронова

Photoluminescence of CdSiAs_2 anodized layers

A.A. Lebedev, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract CdSiAs_2 belongs to a group II-IV-V₂ chalcopyrite compound semiconductors with a direct band gap of 1.51 eV at $T = 300$ K. In this paper we describe spectral dependences of the steady-state photoluminescence of CdSiAs_2 anodized layers. These layers were fabricated by electrochemical anodization of unoriented *p*-type conduction CdSiAs_2 wafers in HF-ethanol solution. It was found that a broad photoluminescence band arises with a maximum at an energy $\hbar\omega_m = 1.82$ eV at 300 K that is in the fundamental absorption region of CdSiAs_2 bulk crystals. The dependence of the parameters of the photoluminescence spectra of the Si, GaAs and CdSiAs_2 anodic layers is discussed.