

06:07

## Фоточувствительность поверхностно-барьерных и точечных структур на монокристаллах $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

© Г.А. Ильчук,<sup>1</sup> Р.Ю. Петрусь,<sup>1</sup> Ю.А. Николаев,<sup>2</sup> В.Ю. Рудь,<sup>3</sup> Ю.В. Рудь,<sup>2</sup> Е.И. Теруков<sup>2</sup><sup>1</sup>Национальный университет „Львовская политехника“, Львов, Украина<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: yuryrud@mail.ioffe.ru<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 28 июня 2007 г.)

Предложены и впервые получены два новых типа фоточувствительных структур на монокристаллах твердых растворов алмазоподобных магнитных полупроводников  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $x = 0-0.7$ ). Выполнены исследования фотоэлектрических свойств поверхностно-барьерных  $\text{In}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  и сварных структур  $\text{sv}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  при  $T = 300$  К. Проведен сопоставительный анализ закономерностей спектров фоточувствительности полученных структур, что позволило определить характер межзонных оптических переходов и значения ширины запрещенной зоны в кристаллах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . Сделан вывод о возможности применения полученных структур в разработках приборов магнитной фотоэлектроники.

PACS: 71.55.Gs, 73.40.Lq, 73.50.Pz, 78.20.-e

Твердые растворы  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , образующиеся за счет взаимного замещения в катионной подрешетке атомов Cd и Mn, принадлежат широкому классу алмазоподобных магнитных полупроводников (АМП) [1–3]. Главным качеством АМП является то, что они наряду с сохранением чисто полупроводниковых свойств дополнительно обнаруживают и гигантские магнитооптические эффекты, и магнитные поляроны, что обусловлено большим магнитным моментом входящих в состав АМП атомов с недостроенными  $3d$ -оболочками [3–5]. По этой причине в АМП проявляется сильное обменное взаимодействие между входящими в их состав магнитными атомами, с одной стороны, а также между магнитными атомами и электронами — с другой. Однако специфика фотоэлектрических свойств АМП и структур различного типа на их основе все еще остается практически не выясненной.

В настоящей работе сообщается о получении новых фотопреобразовательных структур на основе объемных гомогенных кристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  и представлены результаты исследований фотоэлектрических явлений в этих структурах, что открывает возможности изучения их взаимосвязи с внешними магнитными полями.

1. Гомогенные, специально не легированные, монокристаллы твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  выращивались путем направленной кристаллизации расплавов, состав которых изменялся в пределах  $x = 0-0.7$  mol% [6]. Ряд составов твердого раствора был получен также газофазным методом с использованием в качестве транспорта йода. Исходные бинарные компоненты CdTe и MnTe имели чистоту не ниже 99.9999 w% основного вещества, причем для дополнительной очистки MnTe применялась низкотемпературная кристаллизация из раствора-расплава в графитовом тигле [6]. Выращивание монокри-

сталлов твердых растворов осуществлялось в тиглях из стеклоуглерода. Измерения концентрации компонентов в слитках с помощью микронзондового рентгеноспектрального анализа показали, что их атомный состав практически соответствовал расчетному. Последнее позволяет считать, что развитые условия кристаллизации обеспечивают воспроизводимое получение гомогенных монокристаллов с составом  $x$ , который задается концентрацией исходных компонентов и оказывается близким к расчетному. При достижении  $x \sim 0.5$  сколотые пластины  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  при толщине  $d \leq 0.5$  см становились прозрачными при их освещении интегральным светом лампы накаливания и однородно окрашенными в темно-вишневый цвет, который трансформировался в ярко-красный с ростом концентрации марганца в твердых растворах.

Монокристаллы  $p$ -CdTe выращивались методами зонной плавки и направленной кристаллизации с использованием теллура в качестве растворителя [7]. Удельное сопротивление однородных монокристаллов  $p$ -CdTe достигало  $\rho \cong 10^4 \Omega \cdot \text{m}$ , тогда как кристаллы твердых растворов  $p$ - $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  обнаружили более высокое сопротивление  $\rho \cong 10^8-10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  при  $T = 300$  К, что, по-видимому, связано с возрастанием степени компенсации, сопутствующим растворению марганца в CdTe, и образованию твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ .

2. Создавались фоточувствительные структуры двух различных типов на выращенных монокристаллах твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ : барьеры Шоттки  $\text{In}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  и сварные точечные структуры  $\text{sv}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ .

Барьеры Шоттки были получены методом вакуумного термического осаждения металлов (In, Cu, Au) на свежесколотую зеркальную поверхность монокристаллов

Фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных и сварных структур на кристаллах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  при  $T = 300\text{ K}$ . Освещение осуществлялось со стороны созданных энергетических барьеров

| Тип структуры                             | X, mol % | $K (U \cong 2\text{ V})$ | $R_0, \Omega$  | $U_0, \text{V}$ | $\hbar\omega^m, \text{eV}$ | $\delta, \text{eV}$ | $S_U^m, \text{V/W}$ | $E_G^d, \text{eV}$ | $E_G^{\text{ind}}, \text{eV}$ |
|---|----------|--------------------------|----------------|-----------------|----------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|-------------------------------|
| In/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ | 0        | $2 \cdot 10^5$           | $10^5$         | 0.5             | 1.5–2.5                    | 1.55                | 1.5                 | 1.44               | 1.9                           |
|   | 0.35     | $10^2$                   | $10^8$         | 0.7             | 1.78                       | 0.1                 | 5                   | 1.65               |                               |
|   | 0.4      | 15                       | $10^9$         | 0.4             | 2.0                        | 1.2                 | 10                  | 1.77               |                               |
|   | 0.5      | 10                       | $10^{10}$      | 0.7             | 1.0; 2.15                  | 0.7                 | 5                   | 1.90               |                               |
|   | 0.7      | 10                       | $3 \cdot 10^9$ | 0.3             | 3–3.5                      | $> 1.2$             | 3                   | 2.5                |                               |
| св/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ | 0        | $10^2$                   | $3 \cdot 10^4$ | 0.3             | 1.5–2.4                    | 1.60                | 200                 | 1.44               | 1.9                           |
|   | 0.35     | 50                       | $5 \cdot 10^8$ | 0.4             | 1.72                       | 0.09                | 150                 | 1.63               |                               |
|   | 0.4      | 5                        | $2 \cdot 10^8$ | 0.5             | 1.88                       | 0.58                | 120                 | 1.77               |                               |
|   | 0.5      | 2                        | $6 \cdot 10^8$ | 0.4             | 2.03; 2.15                 | 0.25                | 5                   | 1.94               |                               |
|   | 0.7      | 5                        | $2 \cdot 10^8$ | 0.6             | 2.9–3.2                    | $> 1.2$             | 3                   | 2.5                |                               |

твердых растворов. Достоинство этого метода состоит в том, что при осаждении в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Па тонких пленок металлов толщиной  $d \approx 0.2\text{--}0.4\ \mu\text{m}$ , температура кристалла не превышает комнатной. В таких условиях состав твердого раствора практически сохраняется, и свойства барьера Шоттки определяются в основном параметрами контактирующих фаз.

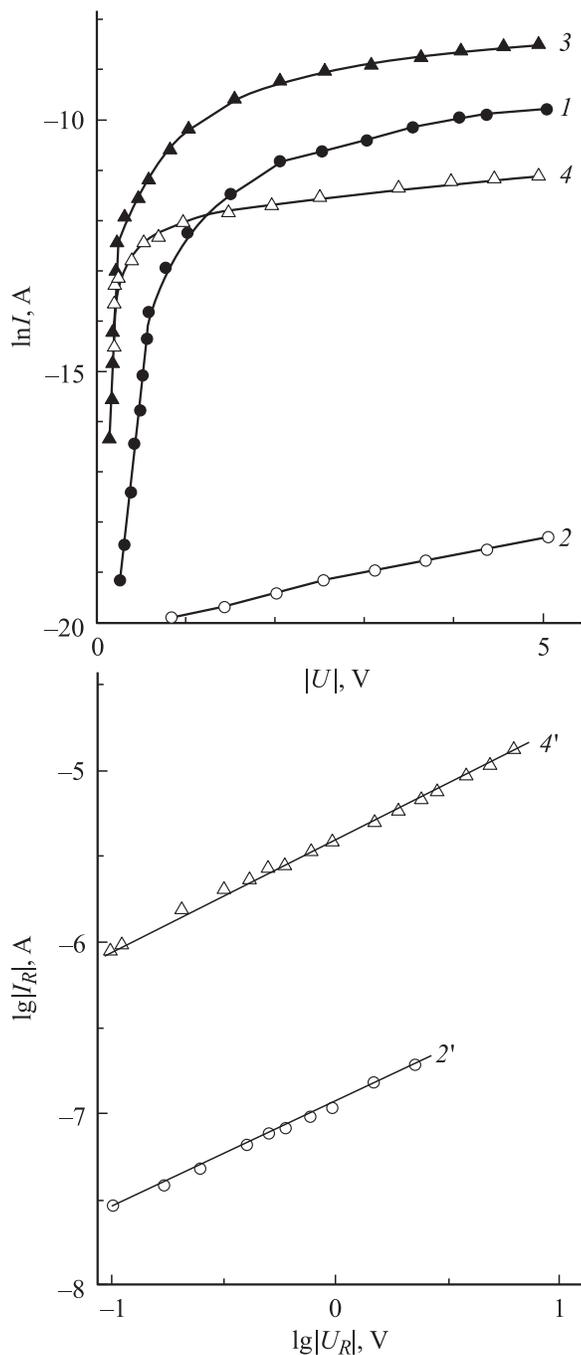
Если контакт металла с поверхностью CdTe хорошо изучен и давно применяется, то второй использованный в данной работе метод получения фоточувствительных структур ни на кристаллах CdTe, ни, тем более, на кристаллах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  не применялся. Такие структуры образовывались в результате электрического разряда конденсатора между двумя тонкими ( $d = 10\text{--}15\ \mu\text{m}$ ) проводниками, материалом которых обычно служили Pt или Ag. Разряд производился в окрестности выбранной на поверхности пластины  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  точки, когда вблизи от нее проводники касались друг друга. В результате электрического разряда их концы оплавились, и один или оба конца проводников соединялись с поверхностью  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  в точке касания с расплавленным проводником. Необходимые напряжения разряда и область соединения проводника с полупроводником подбирались экспериментально. Получаемые таким образом сварные контакты с поверхностью пластины твердого раствора оказались механически прочными, и размер области соединения в основном определялся диаметром используемых проводников из Pt и Ag. Обычно применялись проводники диаметром  $10\text{--}20\ \mu\text{m}$ . По-видимому, при сварке возможны также вторичные процессы изменения состава полупроводника путем испарения легколетучих компонент твердого раствора и приповерхностного окисления при локальном разогреве на воздухе полупроводниковой пластины. Можно полагать, что упомянутые процессы могут обеспечить образование точечной фоточувствительности структуры. В результате оптимизации условий получения контакта металлический проводник-кристалл нам удалось воспроизводить изготовить выпрямляющие точечные структуры св/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , что демонстрирует справедливость высказанной выше гипотезы.

Разработанный режим электрического разряда между металлическими проводниками (Pt, Ag) обеспечивает их надежное механическое соединение с поверхностью естественного скола  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  либо создание ряда таких соединений с планируемой топографией их размещения на поверхности кристалла. Следует при этом отметить, что развитая технология формирования точечных сварных структур Ag(Pt)/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  открывает также новые возможности изучения однородности распределения фотоэлектрических параметров по площади пластин  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ .

3. В таблице представлены типичные результаты измерений фотоэлектрических параметров полученных типов структур. Из них следует, что как поверхностно-барьерные, так и сварные структуры обладают четким выпрямлением, которое представлено в таблице значением коэффициента  $K$ . Пропускное направление в этих структурах реализуется при отрицательной полярности индиевого барьерного и сварного контактов для всех изученных составов твердого раствора.

На рис. 1 приводятся вольт-амперные характеристики (ВАХ) типичных структур: величины коэффициента выпрямления  $K$ , определяемые как отношение тока в пропускном направлении к току в запиорном направлении при фиксированном напряжении смещения, указаны в таблице. Из таблицы следует, что максимальное выпрямление в обоих типах структур достигается при  $x = 0$ . Это, по-видимому, определяется более высоким уровнем технологии [7,8], позволяющей выращивать достаточно совершенные монокристаллы CdTe  $n$ - и  $p$ -типов, тогда как технология твердых растворов делает только начальные шаги, и представленные в таблице результаты демонстрируют только принципиальную возможность выращивания монокристаллов магнитных полупроводников  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . Главный итог первых измерений ВАХ сводится к тому, что поверхностно-барьерные и сварные структуры могут стать объектом поиска взаимосвязи их параметров с внешними магнитными полями.

Из рис. 1 (кривые 1 и 3) видно, что при смещениях  $U \leq 0.3\text{ V}$  прямой ток поверхностно-барьерных структур подчиняется известному диодному уравнению с показа-



**Рис. 1.** Стационарные вольт-амперные характеристики структур  $In/p-CdTe$  (1, 2, 2') и  $св/p-CdTe$  (3, 4, 4') при  $T = 300$  К. Кривые 1, 3 — прямое и 2, 2', 4, 4' — обратное смещение.

теlem  $\beta = 2.3-2.8$ , что не противоречит предположению о туннельно-рекомбинационном механизме прямого тока [9]. Для сварных структур  $св/CdTe$  (рис. 1, кривые 2 и 4) показатель  $\beta = 4-6$ , что свидетельствует о возрастании вклада туннелирования в токопереносе. Последнее может свидетельствовать об ухудшении интерфейса относительно-барьерных структур из-за воздействия электрического разряда. Из обратных ВАХ в двойном логарифмическом масштабе (рис. 1, кривые 2' и 4')

следует, что в результате сварки происходит увеличение значений обратного тока, но при этом сохраняется степенная зависимость  $I \sim U^m$ , причем значение показателя степени  $m$  практически совпадает для двух различающихся типов структур ( $m \approx 0.8$ ), а близость его к единице может быть обусловлена процессами туннелирования или токами, ограниченными пространственным зарядом в режиме насыщения скорости носителей заряда [10].

При прямых смещениях выше 2–5 В прямой ток для обоих типов структур подчиняется линейному закону

$$I = \frac{U - U_0}{R_0}, \quad (1)$$

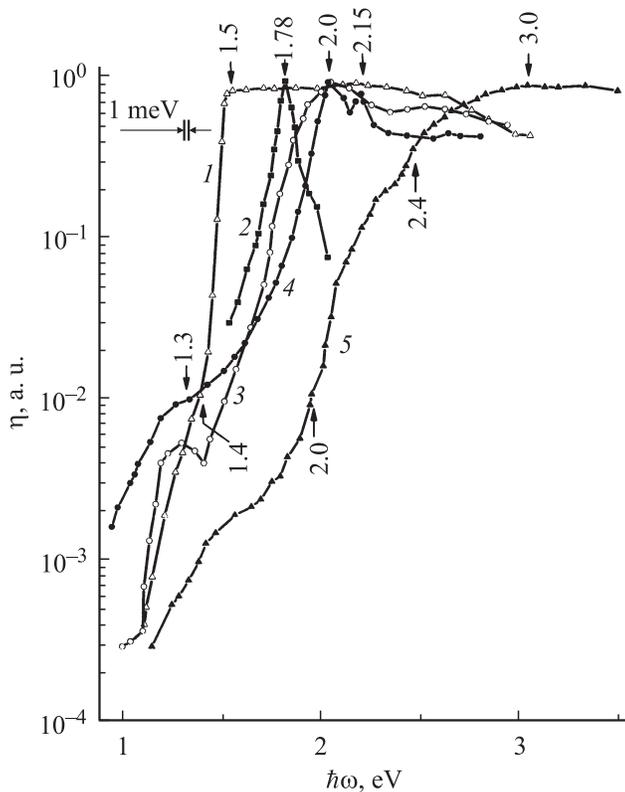
в котором остаточное сопротивление структур  $R_0$ , как видно из таблицы, возрастает с добавлением Mn при  $x > 0$ , как и удельное сопротивление однородных кристаллов твердых растворов. Можно полагать, что в процессе статистического замещения между атомами Cd и Mn резко увеличивается степень компенсации вещества. В то же время необходимо подчеркнуть, что напряжения отсечки  $U_0$  (см. таблицу) в обоих полученных типах структур оказывается намного ниже значения, ожидаемого для барьеров, которые удалось получить на твердых растворах АМП  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ . Важно также отметить, что первые исследования электрических свойств новых поверхностно-барьерных и точечных сварных структур не обнаружили в них каких-либо проявлений деградиационных явлений, что может иметь весьма важное значение в плане возможного практического использования этих структур при создании основ магнитной фотозлектроники.

4. Освещение структур  $In/Cd_{1-x}Mn_xTe$  и  $св/Cd_{1-x}Mn_xTe$  вызывает появление фотовольтаического эффекта, в результате чего пластины АМП заряжаются положительно, что отвечает полярности выпрямления в полученных структурах. Максимальная вольтовая фоточувствительность  $S_V^m$ , как видно из таблицы, достигнута в обоих типах структур, полученных на монокристаллах с составом  $x = 1$ . Величина  $S_V^m$ , как правило, была максимальной при освещении структур со стороны индиевого и сварного контактов.

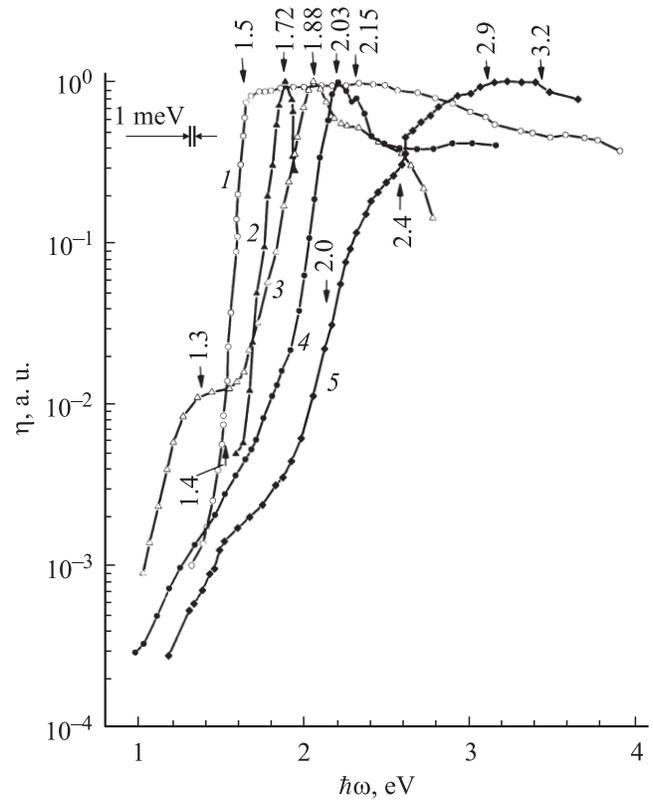
Типичные спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(\hbar\omega)$  поверхностно-барьерных и сварных структур на кристаллах твердых растворов  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  приведены на рис. 2 и 3. В таблице представлены основные фотозлектрические параметры для обоих типов структур, созданных на однородных кристаллах твердых растворов различных составов  $x = 0-0.7$  при  $T = 300$  К. Главные закономерности фотозлектрических свойств впервые полученных структур  $In/Cd_{1-x}Mn_xTe$  состоят в следующем. Оказалось, что спектры  $\eta(\hbar\omega)$  полученных структур при близких значениях  $x$  оказались сходными и хорошо воспроизводимыми при использовании разработанных технологических режимов. Из рис. 2 и 3 следует, что во всех структурах резкий рост фоточувствительности начинается при энергии фотонов  $\hbar\omega \geq 0.9-1$  eV. На длинноволновом крыле

спектров  $\eta(\hbar\omega)$  для структур с различным значением  $x$  можно выделить широкую полосу, максимум которой центрирован в области  $\hbar\omega \approx 1.3$  eV. Эта полоса, как видно из рис. 2 и 3, усиливается и уширяется в коротковолновую спектральную область с ростом концентрации атомов Mn в кристаллах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . Такая полоса ранее наблюдалась в спектрах их фотолюминесценции и была названа *C* [11].

Из рис. 2 и 3 видно, что полоса *C*, найденная в спектрах  $\eta(\hbar\omega)$ , проявляет тенденцию к расширению в коротковолновую сторону спектра с ростом  $x$ , что сопровождается также смещением длинноволновой границы фоточувствительности в коротковолновую область. Из рис. 2 и 3 также следует, что при этом широкополосная длинноволновая компонента спектров  $\eta(\hbar\omega)$  для обоих типов структур остается ниже их максимума фоточувствительности на 2–3 порядка. Анализ полученных спектров  $\eta(\omega)$  структур на кристаллах системы  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  позволяет также указать, что их длинноволновая компонента сильно уширяется по сравнению со спектром для позиционно упорядоченных кристаллов *p*-CdTe (рис. 2 и 3, кривые 1), и при достижении  $x \approx 0.6$  в них проявляется четкий максимум, который хорошо



**Рис. 2.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования поверхностно-барьерных структур  $\text{In}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  при  $T = 300$  К в неполяризованном излучении. Освещение со стороны барьерного контакта. Состав подложек  $x$ , mol%: 1 — 0.2, 2 — 0.35, 3 — 0.40, 4 — 0.5; 5 — 0.7. Спектры  $\eta(\hbar\omega)$  нормированы на абсолютный максимум для каждой структуры. Стрелками у кривых обозначено энергетическое положение спектральных особенностей.



**Рис. 3.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования точечных сварных структур  $\text{св}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  при  $T = 300$  К в неполяризованном излучении. Освещение в окрестности точечного контакта. Состав подложек  $x$ , mol%: 1 — 0; 2 — 0.35; 3 — 0.4; 4 — 0.5; 5 — 0.7. Спектры  $\eta(\hbar\omega)$  нормированы на абсолютный максимум для каждой структуры. Стрелками у кривых обозначено энергетическое положение спектральных особенностей.

коррелирует с известным из измерений фотолюминесценции для полосы *C* [11].

С ростом  $\hbar\omega \geq 1.4$  eV в спектрах фоточувствительности полученных структур  $\text{In}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  и  $\text{св}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  происходит длинноволновый рост  $\eta$  до максимального значения вольтовой фоточувствительности  $S_{\text{U}}^m$  (см. таблицу, рис. 2 и 3). В случае структур  $\text{In}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  при  $x = 0.7$  (рис. 2, кривая 5) рост фоточувствительности наблюдается в широком спектральном диапазоне 1–3.5 eV. В таблице также приведены типичные значения полной ширины спектров  $\eta(\hbar\omega)$  на их полувысоте  $\delta$ , которые количественно характеризуют спектральный диапазон высокой фоточувствительности структур созданных типов. Из таблицы видно, что наиболее высокое значение  $\delta \approx 1.6$  eV достигнуто в структурах именно на основе кристаллов CdTe.

Полученные спектры  $\eta(\hbar\omega)$  позволяют также высказать важное заключение о том, что концентрация ионов Mn в кристаллах твердых растворов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  контролирует протяженность спектрального диапазона и фоточувствительность новых структур.

Анализ формы длинноволнового края полученных спектров фотоактивного поглощения  $\eta(\hbar\omega)$  структур на твердых растворах  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  с позиций теории фундаментального поглощения алмазоподобных полупроводников показал, что в области составов  $x = 0-0.5$  край поглощения формируется прямыми межзонными переходами [9,12]. Значения энергии прямых переходов  $E_G^{\text{dir}}$ , полученные экстраполяцией обнаруженных прямолинейных участков в зависимостях  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$  к значению  $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ , приведены в таблице. В случае структур на кристаллах твердых растворов с достигнутой максимальной концентрацией атомов Mn ( $x = 0.7$ ) длинноволновый край спектров  $\eta(\hbar\omega)$  спрямляется уже в координатах  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ . Это позволяет предположить, что край фундаментального поглощения кристаллов при  $x = 0.7$  формируется как прямыми, так и непрямыми межзонными переходами.

Таким образом, созданы новые типы фоточувствительных структур на монокристаллах твердых растворов алмазоподобных магнитных полупроводников  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  ( $x = 0-0.7$ ). Выполнены первые исследования фотоэлектрических свойств новых структур двух различных типов: поверхностно-барьерные  $\text{In}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  и сварные структуры  $\text{sv}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . Определен характер межзонных оптических переходов и значения ширины запрещенной зоны кристаллов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ .

Работа поддержана программой Отделения фундаментальных наук РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“.

## Список литературы

- [1] *Furduna J.K.* // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64. P. R29.
- [2] *Goede O., Heimbrodt W.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1988. Vol. 146. P. 11.
- [3] *Agekyan V.F.* // Phys. Solid State. 2002. Vol. 44. P. 2013.
- [4] *Park L.D., Yamamoto S., Watanaba J., Takamura W., Nakahara J.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1997. Vol. 66. P. 3289.
- [5] *Агекян В.Ф., Васильев Н.Н., Серов А.Ю., Философов Н.Г., Kazerewski G.* // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 2074.
- [6] *Аверкиева Г.К., Бойко М.Е., Константинова Н.Н., Попова Т.Б., Прочухан В.Д., Рудь Ю.В.* // ФТТ. 1992. Т. 34. С. 2284.
- [7] *Матвеев О.А., Рудь Ю.В., Санин К.В.* // ЖНМ. 1969. Т. 5. С. 1650.
- [8] *Матвеев О.А., Прокофьев С.В., Рудь Ю.В.* // ЖНМ. 1969. Т. 5. С. 1175.
- [9] *Sze S.M.* Physics of Semiconductors Devices. N.T.: Willey Interscience Publ., 1981. 880 p.
- [10] *Ламперт Г., Марк П.* Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.
- [11] *Ambrazevicius G., Babonas G., Rud'Y.V.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. Vol. 125. P. 759.
- [12] *Милнс А., Фойхт Д.* Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. М.: Мир, 1975. 432 с.