

АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. С. В. СТАРОДУБЦЕВА

На правах рукописи

АВДУРАХИМОВ Акмал Ахмаджанович

УДК 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ С ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

(01.04.10 - физика полупроводников
и диэлектриков)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Ташкент

1983

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Полупроводники с анизотропной кристаллической структурой представляют собой перспективные материалы для создания фотоанализаторов и источников линейно-поляризованного излучения (ЛПИ) [1]. Существует большой класс полупроводниковых соединений с различными симметрией кристаллической решетки и химическим составом. Зависимость поляризационных свойств от указанных факторов представляет значительный интерес, так как выбор материалов и его параметров позволит изменить рабочий диапазон длин волн создаваемых приборов поляризационной оптоэлектроники.

Несмотря на практическую важность кристаллов с анизотропной структурой, численные характеристики поляризационной фоточувствительности (ФЧ) большинства из них до сих пор не определены. Отсутствуют такие данные даже для монокристаллов соединений П-VI, на которых и была впервые обнаружена поляризационная ФЧ [2]. В связи с этим необходимы представляются экспериментальные исследования анизотропии фотоактивного поглощения полупроводников с различной симметрией кристаллической решетки.

Одной из важных проблем при создании фотоанализаторов ЛПИ является вопрос управления их основными параметрами. Решение данной проблемы возможно, если известны зависимости поляризационной ФЧ от фундаментальных параметров монокристалла, условий легирования, конструкции фотоприемника и т.п. Кроме такого практического значения экспериментальные исследования поляризационной ФЧ анизотропных полупроводников представляют значительный научный интерес, поскольку в настоящее время не существует теории самого явления. Развитие же теории в свою очередь требует проведения большого числа экспериментальных исследований на самых разнообразных материалах.

Цель работы. Экспериментальное изучение поляризационных свойств ФЧ кристаллов с тетраэдрической координацией атомов в гексагональной (соединения П-VI), тетрагональной (П-V₂, I-III-VI₂, П-IV-V₂) и ромбической (I-III-VI₂) решетках, создание и исследование ФЧ поляризметрических диодных структур на основе кристаллов с решеткой типа халькопирита, исследование поляризационной ФЧ одноосных полупроводников при наклонном падении ЛПИ, а так-

же определение возможностей практического применения результатов исследований.

Для реализации поставленной задачи были выращены кристаллы $ZnSnP_2$, CdP_2 с тетрагональной и $AgInS_2$ с ромбической структурами, а также созданы впервые дюрны следующих типов: $In-ZnSnP_2$, $Cu-ZnSnP_2$, $In_2O_3 - П-IV-V_2$, $SnO_2 - П-IV-V_2$, $ZnO - П-IV-V_2$. Кроме этого были определены условия фазового перехода ромбической модификации в тетрагональную ($r \rightarrow ch$) и получены монокристаллы $AgInS_2$ с решеткой халькопирита. Состав кристаллов определялся с помощью микрорентгено-спектрального анализа, а параметры кристаллической решетки - методами рентгеновской дифракции. Концентрация носителей заряда, их подвижность, энергетическое положение примесных уровней оценивались по температурным зависимостям коэффициента Холла и удельного сопротивления.

Научная новизна. В работе получен ряд новых экспериментальных результатов, наиболее существенными из которых с научной точки зрения представляются следующие.

Впервые получены численные характеристики поляризационной фоточувствительности кристаллов $CdSe$, CdS , ZnO , $ZnSnP_2$, $r-CdSiAs_2(Se)$, CdP_2 , $AgInS_2(ch)$, $AgInS_2(r)$.

Экспериментально обнаружена возможность плавной перестройки поляризационной ФЧ одноосных полупроводников за счет наклонного падения ЛП.

Впервые получены гетеропереходы (П) на основе соединений П-IV-V₂ и широкозонных окислов (In_2O_3 , ZnO и SnO_2), обнаружены и изучены численные характеристики их естественной поляризационной ФЧ.

Практическая значимость. Установлено, что фоторезисторы на основе соединений П-VI могут быть использованы в качестве узкополосных фотоанализаторов, спектральная область которых контролируется составом твердого раствора. На основании исследований ФЧ кристаллов $ZnSnP_2$ в зависимости от условий их получения показано, что наиболее совершенные в отношении максимальной ФЧ кристаллы удается вырастить из подпитываемых растворов-расплавов при стационарном методе кристаллизации.

Экспериментально доказана возможность создания на основе

исследованных кристаллов и диодных структур фотоанализаторов ЛПИ на широкую спектральную область. Предложены способы управления поляризационной ФЧ гомогенных кристаллов и диодных структур на их основе. Определенные по фотоэлектрическим свойствам параметры кристаллов и диодных структур (время жизни носителей заряда, fotocувствительность, высота потенциального барьера, коэффициент фотоплекроизма, температурный коэффициент изменения ширины запрещенной зоны и др.) могут быть использованы при проектировании различных устройств на основе исследованных полупроводников. Показана возможность применения поляризационных измерений ФЧ для контроля совершенства границы сопряжения в ПН и поверхности фоторезисторов, а также совершенства структуры образующихся слоев с анизотропной кристаллической решеткой.

Научные положения диссертации:

1. Условия выращивания определяют fotocувствительность кристаллов $ZnSnP_2$ и поверхностно-барьерных структур на их основе.
2. Численные характеристики естественной поляризационной fotocувствительности анизотропных кристаллов и диодных структур на их основе зависят от симметрии решетки, расщепления валентной зоны кристаллическим полем, геометрии освещения и скорости поверхностной рекомбинации.
3. Максимальное значение коэффициента фотоплекроизма нелегированных анизотропных кристаллов соединений I-III-VI₂, II-IV-V₂, II-VI и диодов на их основе достигается при низкой скорости поверхностной рекомбинации вблизи энергии минимальных прямых переходов.
4. Численные характеристики поляризационной fotocувствительности, наведенной наклонным падением линейно-поляризованного излучения, определяются показателем преломления одноосного кристалла, углом падения и ориентацией кристаллографических направлений относительно плоскости падения.
5. Легирование кристаллов р- $CdSiAs_2$ примесью селена позволяет увеличить коэффициент естественного фотоплекроизма и ширину полосы поляризационной fotocувствительности в видимой области спектра.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на III-й Всесоюзной конференции по физическим процессам в полу-

проводниковых гетероструктурах (Одесса, 1982); Республиканской школе молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики полупроводников (Фергана, 1982); П-й Республиканской конференции по фотоэлектрическим явлениям в полупроводниках (Одесса, 1982); У-й Всесоюзной конференции по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов (Москва, 1982); IV-й Всесоюзной конференции "Тройные полупроводники и их применение" (Ишинева, 1983); обсуждались на семинарах ФТИ им. А.Ф.Иоффе АН СССР.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 научных работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из аннотации, введения, шести глав, заключения, списка литературы, основных обозначений и сокращений. Работа изложена на 216 страницах, включая 143 страницы машинописного текста, 65 рисунков, 8 таблиц и список литературы, состоящий из 135 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проводимых исследований и сформулированы основные цели работы.

В первой главе представлен литературный обзор теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованиям анизотропии оптоэлектронных явлений в полупроводниках. Рассмотрены структуры энергетических зон гексагональных полупроводников П-VI с решеткой типа вюрцита и тетрагональных полупроводников П-IV-V₂ с решеткой типа халькопирита в сравнении с их изотропными кристаллохимическими аналогами. Приведены результаты экспериментальных исследований электроотражения кристаллов

$AgInS_2$ тетрагональной и ромбической модификаций. На основе анализа анизотропии оптоэлектронных свойств изучаемых кристаллов показана их перспективность в качестве материалов для полидиагностико-чувствительных приборов. Отмечено, что численные характеристики анизотропии фотоэлектрических свойств изучаемых в работе полупроводников освещены в литературе частично лишь для кристаллов р- $CdSiAs_2$ и только в области края фундаментального поглощения. В заключении главы сформулированы задачи диссертационной работы.

Во второй главе рассмотрены методы исследований и определения параметров полупроводников и диодных структур. Приводятся сведения о методах выращивания и электрических свойствах изученных в работе материалов. Показана возможность и определены условия фазового перехода ромбической модификации $AgInS_2$ в тетрагональную. Установлено, что параметры кристаллической решетки обеих модификаций $AgInS_2$ соответствуют литературным, а химический состав соединения после фазового перехода, как и в исходном состоянии, соответствует стехиометрическому. Впервые созданы фоточувствительные структуры на кристаллах $ZnSnP_2$ с фактором неидеальности ≈ 1.03 . Получены гомодиоды на $p-CdSiAs_2$ со следующими параметрами: коэффициент выпрямления $\approx 10^6$ ($V = 0.8-1$ В), коэффициент заполнения нагрузочной характеристики $\approx 0.6-0.8$, коэффициент полезного действия $\approx 1\%$ при 300 К. На большинстве соединений $II-IV-V_2$ нанесением слоев широкозонных окислов (In_2O_3 , SnO_2 , ZnO) впервые созданы выпрямляющие фоточувствительные ПП.

Поларизационные измерения ФЧ проводились на ориентированных параллельно или перпендикулярно кристаллографической оси однородных плоскопараллельных пластинах и диодных структурах на их основе. Точность ориентации ± 1 град. Описаны методики подготовки образцов, обработки поверхности, нанесения контактов, схемы освещения и геометрии расположения контактов при поларизационных измерениях параметров ФЧ. Проанализированы основные поларизационные характеристики:

Обобщенный закон Малюса

$$i(\theta) = i_{\parallel} \cos^2(\theta + \frac{\pi f}{2}) + i_{\perp} \sin^2(\theta + \frac{\pi f}{2}) \quad (1)$$

где i_{\parallel} и i_{\perp} — фотоответ в поляризациях $\vec{E} \parallel \vec{c}$ и $\vec{E} \perp \vec{c}$ (\vec{E} — электрический вектор световой волны, \vec{c} — единичный вектор вдоль соответствующего кристаллографического направления), θ — азимутальный угол ($\theta = 0^\circ$ при $\vec{E} \parallel \vec{c}$ и $\theta = 90^\circ$ при $\vec{E} \perp \vec{c}$), f — фазовый множитель ($f = 0$ при $i_{\parallel} > i_{\perp}$ и $f = 1$ при $i_{\parallel} < i_{\perp}$).

Коэффициент фотополюхризма

$$P_i = \frac{i_{\parallel} - i_{\perp}}{i_{\parallel} + i_{\perp}} \quad (2)$$

Максимальная угловая поларизационная фотоувствительность

$$\Phi_i(\omega) = \frac{\pi P_i S_i(\omega)}{180} \quad (3)$$

где $S(\omega)$ - токовая (вольтовая) фоточувствительность.

В работе исследуется естественный и наведенный фотоплекроизм. При измерении параметров естественной анизотропии фотоактивного поглощения пучок ЛПИ направляется вдоль нормали к освещаемой плоскости (угол падения $\varphi = 0^\circ$). Для исследований анизотропии ФЧ при наклонном падении ЛПИ (наведенный фотоплекроизм) образцы монтируются на столике Федорова таким образом, чтобы при изменении φ ось вращения лежала в освещаемой плоскости и была параллельной или перпендикулярной \vec{c} . Сводка типичных параметров исследованных кристаллов приведена в таблице.

В третьей главе излагаются результаты поляризационных исследований фотопроводимости (ФП) гексагональных кристаллов П-VI ($CdSe$, CdS и ZnO).

Исследования спектров ФП монокристаллов $CdSe$, CdS и ZnO при 300 К ($\varphi = 0^\circ$) позволили определить параметры зонного спектра. Обнаружена зависимость поляризационной ФЧ от состояния поверхности, геометрии освещения и расположения контактов. В области поляризационной ФЧ азимутальные углы θ , при которых наблюдаются экстремумы на кривых $i(\theta)$, полностью определяются положением гексагональной оси относительно \vec{E} . В точках инверсии знака \mathcal{P}_z фототок кристаллов П-VI изотропен ($i(\theta) = const$). Спектральные зависимости коэффициента естественного фотоплекроизма ($K_{\text{ФП}}$) \mathcal{P}_z изучаемых полупроводников П-VI в области фундаментального поглощения сходны между собой. В случае расположения контактов на освещаемой плоскости кристалла и низкой скорости поверхностной рекомбинации ($\eta = 0$) $K_{\text{ФП}}$ максимален вблизи энергии прямых А-переходов ($\mathcal{P}_z^{\text{max}} = 50-60\%$) и отрицателен, что обусловлено одинаковым строением валентной зоны. Установлено, что поверхностная рекомбинация может изменить спектральный контур, амплитуду и даже знак $K_{\text{ФП}}$ вблизи А-перехода и глубине фундаментального поглощения. Увеличение η сопровождается понижением амплитуды отрицательного $K_{\text{ФП}}$ вблизи энергии А-перехода и смещением спектрального положения максимума $K_{\text{ФП}}$ в длинноволновую область. Одновременно амплитуда положительного $K_{\text{ФП}}$ растет, а его максимум также смещается в сторону меньших энергий. При освещении образцов со стороны плоскости, противоположной контактам, знак $K_{\text{ФП}}$ вблизи энергии А-

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИССЛЕДОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ T = 300 К

Кристалл	Символ реш.	σ_p	E_A , эВ	S_i , I), мкА/Вт	η	Σ , с	ΔE , %	$\Delta \omega_{p, \text{max}}$, эВ	$\Delta \omega_{p, \text{max}}$, мЭВ	$\Phi_{\text{и}}$, мА/Вт·град
CdSe	C_{SV}^4	0.003	1.725	20	0	10^{-3}	-63	1.69	40	0.1
CdS		0.01	2.49		5		-33 +37	2.39 2.51	55 75	
ZnO		0.032	3.31	60	0	10^{-3}	-55	3.27	110	0.3
ZnSnP ₂		0	1.67 1.76 ²⁾	40-0.03 10^{-3} - 10^{-4}	1-7 0-3	10^{-4} - 10^{-6} 10^{-7} - 10^{-9}	0 0			
CdSiAs ₂	D_{2d}^{12}	0.153	1.55	10	0	10^{-3}	+45	1.55	260	0.03
CdSiAs ₂ (Se)			1.63 ²⁾	$5 \cdot 10^{-2}$	0	10^{-6}	+55	1.63	280	$4 \cdot 10^{-5}$
CdSeP ₂		0.121	1.63 ²⁾	$8 \cdot 10^{-3}$	2	$5 \cdot 10^{-7}$	+85	1.50	520	$3 \cdot 10^{-5}$
CdP ₂	D_{2d}^8	0.25	1.72		0		+75	1.72	270	
AgInS ₂ (Cl)	D_{2d}^{12}		2.02	1-2	2-3		-30 +30	2.14 2.44	120 200	
AgInS ₂ (I)	D_{2d}^{12} D_{2h}^{12}	0.039	1.88	300	0	10^{-3}	+35	1.88	200	1.0
			1.97	250	0	10^{-3}	-55	1.97	90	1.0

1) Напряженность электрического поля 1 В/см;

2) T = 77 К

перехода становится положительным, а его амплитуда с ростом энергии фотонов увеличивается до предельного значения 100%. Увеличение толщины пластины вызывает смещение энергии, при которой КЭФ достигает 100%, в длинноволновую область. В ряду соединений П-VI обнаруживается возрастание полосы поляризации Φ $\Delta \hbar \omega_p$ с переходом от $CdSe$ к ZnO , что связывается с ростом расщепления валентной зоны гексагональным кристаллическим полем. Выполненные измерения позволили впервые определить численные характеристики поляризационной Φ кристаллов П-VI. Известный факт образования непрерывного ряда твердых растворов между кристаллами П-VI является основой для плавного управления спектральным диапазоном поляризационной Φ .

Приведен анализ условий прохождения пучком ЛШ границы воздух-плоскость анизотропного полупроводника, параллельная \bar{c} . Экспериментально обнаружено, что в одноосном кристалле $CdSe$ изменение угла φ и ориентации оси \bar{c} относительно плоскости падения позволяет как увеличить P_i , так и скомпенсировать его до нуля. Экспериментальные зависимости $P(\varphi)$ удовлетворительно согласуются с расчетными. Для изотропного полупроводника $CdTe$ увеличение угла φ приводит к возникновению и росту P_i , который в отличие от $CdSe$ не зависит от ориентации плоскости падения относительно изотропного кристалла. Показано, что обнаруженная возможность экспрессного управления амплитудой P_i вплоть до инверсии знака КЭФ или же полного подавления поляризационной Φ ($i_n = i_t$) при определенном значении φ_i связана с тем, что имеет место конкуренция естественной и наведенной за счет наклонного падения ЛШ анизотропии Φ . Поскольку естественный фотопоглощатель P_e определяется только правилами отбора межзонных оптических переходов, а наведенный фотопоглощатель P_n - ориентацией плоскости падения относительно E , то и наблюдается увеличение или снижение суммарного фотопоглощателя $P(\varphi)$ вплоть до инверсии, если знаки P_e и P_n противоположны. Азимутальная зависимость Φ при $\varphi \neq 0^\circ$ и освещении плоскости (1000) $CdSe$ следует (1). Наблюдаемое соответствие спектрального контура суммарного и естественного фотопоглощателя кристаллов $CdSe$ позволяет заключить, что наведенный фотопоглощатель в области поляризационной

ФЧ остается практически постоянным по амплитуде, а знак его контролируется взаимной ориентацией плоскости падения и оси \vec{c} . Амплитуда \mathcal{P}_H определяется величиной φ и поэтому практически не зависит от энергии фотонов. Таким образом, обнаруженное влияние угла падения ЛПИ на освещаемую плоскость $CdSe$, а также взаимной ориентации оси \vec{c} и плоскости падения ЛПИ могут быть использованы для экспрессной перестройки коэффициента фотопрозрачности одноосного полупроводника.

Четвертая глава посвящена исследованию анизотропии фотоактивного поглощения в кристаллах с тетрагональной симметрией решетки ($ZnSnP_2$, $CdSiAs_2$, CdP_2 и $CdGeP_2$) в зависимости от тетрагонального сжатия ε_c и образующих атомов.

Впервые изучены фотоэлектрические и контактные явления в зависимости от условий выращивания $ZnSnP_2$ ($\varepsilon_c = 0$). Максимальная ФЧ ($S_i \approx 40$ мА/Вт) достигается в кристаллах, полученных стационарным методом кристаллизации. С ростом скорости охлаждения ν раствора-расплава в нестационарном методе кристаллизации ФЧ $ZnSnP_2$ снижается по закону $S_i \approx 40 \cdot \exp(-0.1 \cdot \nu)$ мА/Вт. С понижением температуры ФЧ всех исследованных кристаллов $ZnSnP_2$ падает при 77 К на 3-4 порядка относительно 300 К. Изучены фотоэлектрические свойства структур $In-ZnSnP_2$. Показано, что вольт-амперная характеристика полученных структур описывается термоэмиссионным механизмом переноса. Максимальная ФЧ достигается в диодах на основе кристаллов, выращенных стационарным методом. В диодах на основе кристаллов, выращенных нестационарным методом ФЧ растет с понижением ν по закону $S_u \approx M \cdot \exp(-0.045 \cdot \nu)$ В/Вт ($M \approx 7 \cdot 10^4$ при 77 К и 30 при 300 К). В спектрах ФЧ $In-ZnSnP_2$ из кристаллов, полученных стационарным методом, обнаружена тонкая структура в области краевого поглощения $ZnSnP_2$. По энергетическому положению наблюдаемых особенностей тонкой структуры определены значения спин-орбитального ($\Delta_{so} = 0.12$ эВ) и кристаллического ($\Delta_{cp} = 0.03$ эВ) расщепления валентной зоны, согласующиеся с известными данными [1]. Так как для $ZnSnP_2$ $\varepsilon_c = 0$, то можно предположить, что расщепление валентной зоны кристаллическим полем обусловлено разностью электроотрицательностей атомов цинка и олова. Поляризационные измерения ФЧ кристаллов $ZnSnP_2$ и дио-

дов на их основе не выявили анизотропии фотоактивного поглощения ($P_E \equiv 0$), что может быть связано как с отсутствием тетрагонального сжатия, так и с макроскопической изотропностью в строении кристаллов $ZnSnP_2$.

Поляризационные исследования Φ п- $CdSiAs_2$ показали, что спектр КЭФ не легированных образцов имеет вид максимума в области энергии прямых переходов E_A с величиной $P_E^{max} \approx 60\%$ при 77 К. Положительный знак P_E согласуется с правилами отбора для оптических переходов в $CdSiAs_2$ [3]. Спад P_E в глубине фундаментального поглощения ($\hbar\omega > E_A$) обусловлен включением оптических В-переходов, разрешенных преимущественно для поляризации $E \perp \vec{c}$. Уменьшение КЭФ в длинноволновой области спектра можно приписать низкой анизотропии примесного фотоактивного поглощения с участием уровней, связанных с собственными дефектами решетки кристалла. Установлено, что однородное легирование кристаллов п- $CdSiAs_2$ примесью селена увеличивает значения КЭФ и полосы поляризационной Φ $\Delta\hbar\omega_{\Phi}$ в длинноволновой области спектра $\hbar\omega < E_A$. В спектре КЭФ этих образцов четко выявляются максимумы при $\hbar\omega \approx 1.50$ эВ и 1.57 эВ (77 К), тогда как в спектре Φ на фоне широкой бесструктурной полосы имеется только слабый перегиб, интерпретируемый как примесный уровень. С повышением $T > 77$ К особенности спектров КЭФ и Φ сдвигаются в длинноволновую область спектра со скоростью $j \approx -3.6 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, что соответствует $E_A(T)$. Обнаружено, что аналогично кристаллам II-VI величины и знак КЭФ в области $\hbar\omega \geq E_A$ зависят от состояния поверхности и геометрии освещения кристаллов п- $CdSiAs_2$. При больших η или освещении кристаллов со стороны плоскости, противоположной контактам, знак P_E становится отрицательным и противоположным знаку плеохрома $CdSiAs_2$.

Спектры Φ слоев п- $CdSiAs_2$, полученных отжигом в вакууме, практически не отличаются от спектров исходных кристаллов р-типа. В слоях конвертированных в присутствии индия обнаружены донорные уровни с энергиями активации $\approx 60-70$ мэВ и ≈ 0.6 эВ. В наиболее сильно легированных индием слоях обнаружен акцепторный уровень с энергией активации ≈ 0.25 эВ. В области поляри. ционной Φ фототок слоев п-типа и диодов на их основе подчиняется закону Малмса. Поляризационная Φ слоев и

диодов смещена в длинноволновую область спектра относительно не легированных кристаллов р-типа. $K_{\text{Ф}}$ при этом отрицателен и при $\hbar\omega \approx 1.3$ эВ наблюдается резкое возрастание его амплитуды. Результаты исследований анизотропии Φ_1 гексагональных полупроводников П-VI позволяют считать, что отрицательный знак и резкое увеличение амплитуды $K_{\text{Ф}}$ связаны с сильной рекомбинацией на поверхности слоев и влиянием оптического поглощения в слое п-типа, прилегающем к активной области перехода.

При нормальном падении ЛПМ на параллельную оси \bar{c} плоскость CdP_2 спектр Φ_1 расщепляется на два разнополяризованных и близких по амплитуде пика. Положение максимумов фототовета с ростом η смещается в длинноволновую область спектра. $K_{\text{Ф}}$ в длинноволновой области CdP_2 отрицательный, причем амплитуда и спектральный ход \mathcal{P}_E меняется от образца к образцу. В глубине фундаментального поглощения $K_{\text{Ф}}$ положительный и достигает $\mathcal{P}_E^{\text{max}} \approx 30-40\%$ вблизи $\hbar\omega \approx 2.44-2.48$ эВ, что вдвое меньше чем в $CdGeP_2$. Следовательно, усложнение химического состава кристалла ($CdP_2 \rightarrow CdGeP_2$) при сохранении тетрагональной симметрии кристаллической решетки не препятствует увеличению естественной анизотропии фотоактивного поглощения.

Для диодов п-р- $CdGeP_2$ обнаружено влияние на фотоплеохроизм угла падения ЛПМ на приемную плоскость (100) ориентации тетрагональной оси \bar{c} относительно плоскости падения. Экспериментальные данные согласуются с расчетными, а азимутальные зависимости фототовета следуют (I). При наклонном падении ЛПМ фотоплеохроизм $CdGeP_2$ во всей области Φ_1 возрастает если плоскость падения параллельна оси \bar{c} . Снижение \mathcal{P}_E достигается в случае, если плоскость падения ЛПМ перпендикулярна \bar{c} . Спектральный контур \mathcal{P}_E при $\varphi \neq 0^\circ$, как и для гексагональных кристаллов, соответствует характерному для $\varphi = 0^\circ$.

Пятая глава содержит результаты исследований поляризметрических свойств анизотропных ПМ на основе вюртцитных слоев In_2O_3 , SnO_2 , ZnO и полупроводников П-V-V₂ с решеткой типа халькоприта. Длинноволновый экспоненциальный край спектров Φ_1 ПМ с крутизной $30-100$ эВ⁻¹ для прямозонных и $5-10$ эВ⁻¹ для псевдопрямозонных кристаллов П-V-V₂ переходит в монотонное возрастание фототовета в глубине фундаментального поглоще-

ная кристалла подложки. В спектрах ФЧ ПИ наблюдаются четкие перегибы для прямозонных и изломы для псевдопрямозонных кристаллов P-IV-V_2 , согласующиеся с энергией прямых А-переходов. Наиболее широкая спектральная область неселективного фотоответа достигнута в ПИ п- In_2O_3 -р- CdGeAs_2 (0.8-3.7 эВ), а высококачественная чувствительность в ПИ на основе CdGeAs_2 ($2 \cdot 10^3$ В/Вт, 77 К) и CdGeP_2 (600 В/Вт, 300 К). Коротковолновый спад в спектрах ФЧ исследованных ПИ определяется собственным поглощением в слое In_2O_3 .

Спектры ФЧ ПИ на основе кристаллов с $\mathcal{E}_c \neq 0$ в ЛПИ в области межзонных переходов расщепляются таким образом, что при $\hbar\omega \approx E_A$ $i_{||} > i_{\perp}$. В поляризации $\vec{E} // \vec{c}$ излом на длинноволновом крае спектра ФЧ согласуется с энергией А-перехода, а при $\vec{E} \perp \vec{c}$ соответствует энергии В-перехода. Следовательно, если на границе раздела ПИ и возникает деформация, то она не оказывает влияния на правила отбора для оптических переходов, характерных симметрии D_{2d}^{12} . Во всей спектральной области поляризационной ФЧ ПИ $\mathcal{P}_2 > 0$, причем максимум КЭФ реализуется, как правило, вблизи E_A кристалла подложки. Спектральный контур КЭФ ПИ сходен с полученными на фоторезисторах и гомопереходах из P-IV-V_2 . Отсутствие инверсии знака \mathcal{P}_2 с положительного на отрицательный в глубине фундаментального поглощения P-IV-V_2 указывает на высокую прозрачность полученных слоев In_2O_3 в области поляризационной ФЧ ПИ и низкую скорость рекомбинации на граничных состояниях в плоскости сопряжения. Максимальные значения реализуются при $\hbar\omega \approx E_A$ и достигают 1.7 В/Вт.град (300 К) в ПИ из CdGeP_2 и 1.5 В/Вт.град (77 К) в ПИ из CdGeAs_2 .

Исследована ФЧ ПИ п- In_2O_3 -р- ZnSnP_2 в интервале температур 100-330 К. Показано, что ФЧ наблюдается в области энергий $\hbar\omega > 0.9$ эВ и достигает максимума в глубине фундаментального поглощения во всем интервале температур. Ширина расширенной зоны E_A , определенная по энергетическому положению перегиба в спектре ФЧ ПИ, изменяется в зависимости от T по линейному закону с коэффициентом $\gamma \approx -4.8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. При изменении температуры структура спектров ФЧ ПИ остается практически неизменной. Вольтовая чувствительность ПИ достигает максимума 530-700 В/Вт вблизи $T \approx 120$ К. ФЧ полученных ПИ, как кри-

таллов $ZnSnP_2$ и диодов Шоттки из них, оказывается нечувствительной к ЛПИ.

Длинноволновый экзопоненциальный край спектра ФЧ ПП $p-In_2O_3-p-CdSiAs_2$ соответствует фотоактивному поглощению в $CdSiAs_2$ и с ростом температуры от 100 до 335 К параллельно смещается в низкоэнергетическую область спектра с коэффициентом $\gamma \approx -3.5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К. В неполяризованном свете в спектрах ФЧ четко проявляются две ступеньки, энергетическое положение которых $\hbar\omega_A$ и $\hbar\omega_B$ согласуется с энергией прямых А- и В-переходов в $CdSiAs_2$. При освещении ЛПИ длинноволновый край ФЧ расщепляется так, что ступенька при $\hbar\omega_A$ доминирует в поляризации $E \parallel \vec{c}$, а ступенька при $\hbar\omega_B$ - в $E \perp \vec{c}$, что согласуется с правилами отбора для оптических переходов в $CdSiAs_2$ [3]. Температурное смещение $\hbar\omega_A$ и $\hbar\omega_B$ подчиняется линейному закону с коэффициентами $\gamma_A \approx -3.5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К и $\gamma_B \approx -4.5 \cdot 10^{-4}$ эВ/К соответственно. В глубине фундаментального поглощения $CdSiAs_2$ фотоответ ПП продолжает возрастать, что связывается с низкой концентрацией дефектов несоответствия в полученных ПП. Спектральный контур КФЭ этих ПП аналогичен определенному из поляризационных измерений ШП $CdSiAs_2$. Максимальная величина P_F в исследованном интервале температур достигается вблизи $\hbar\omega_A$ и практически не зависит от температуры. Последнее свидетельствует о том, что если на границе раздела ПП и имеются механические напряжения, то их величина недостаточна для изменения характера анизотропии наблюдаемых оптических переходов в $CdSiAs_2$. Установлено, что ширина полосы поляризационной разности ФЧ $\Delta \hbar\omega_{ns}$ увеличивается с ростом температуры, что связывается с $\Delta n_p(T)$ $CdSiAs_2$. Максимум вольтовой чувствительности ПП наблюдается при $\hbar\omega \approx 2.3$ эВ и достигает $\sim 10^6$ В/Вт вблизи $T \approx 140$ К. По температурной зависимости угловой поляризационной ФЧ ПП определены энергии активации (~ 55 мэВ в интервале 140-270 К и ~ 330 мэВ в интервале 290-330 К), близкие к энергиям активации акцепторных центров в кристаллах $CdSiAs_2$.

В ПП на основе $p-SnO_2$ и ряда соединений П-IV-V₂ ($CdSnP_2$, $CdGeAs_2$, $ZnGeAs_2$, $ZnSnP_2$, $CdGeP_2$, $ZnSiAs_2$, $ZnGeP_2$) ФЧ наблюдается в области прозрачности SnO_2 ($\hbar\omega < 3.5$ эВ, 300 К) и фундаментального поглощения

подложки. На длинноволновом крае спектров ФЧ П, как и в П-IV-V₂, наблюдается четкий перегиб для прямозонных и излом для псевдопрямозонных кристаллов П-IV-V₂, энергетическое положение которых согласуется с энергией А-перехода. В спектрах ФЧ некоторых П обнаружена серия эквидистантных экстремумов, связанная с интерференцией и свидетельствующая о высоком оптическом качестве полученных слоев SnO₂.

Исследована ФЧ П на основе слоев широкозонного соединения ZnO (E_г ≈ 3.31 эВ, 300 К) и кристаллов CdGeAs₂, CdSiAs₂, ZnGeP₂. Созданные П обнаруживают эффект "окна" в спектре ФЧ и естественную поляризационную ФЧ вблизи ħω_A кристаллов П-IV-V₂. Наиболее широкая спектральная полоса ФЧ (0.5-3.2 эВ), высокая вольтовая (10⁵ В/Вт, 77 К) и токовая (7 мА/Вт, 300 К) чувствительности получены для П p-ZnO -p-CdGeAs₂.

Результаты исследований фотоэлектрических свойств П на основе широкозонных слоев и кристаллов П-IV-V₂ указывает на возможность их применения в качестве широкополосных фотодетекторов неполяризованного излучения и узкополосных анализаторов ЛШ.

В шестой главе изложены результаты исследований анизотропии оптического пропускания (П) и ФП кристаллов AgInS₂ с халькопиритной (ch) и ромбической структурами. Кристаллы обеих модификаций обнаруживают ФЧ в широком спектральном диапазоне (0.8-4 эВ), причем в глубине фундаментального поглощения ФЧ кристаллов с поверхностью естественного роста практически неизменна и соответствует параметрам серийных фотоприемников [4]. Обнаруженная анизотропия П и ФП кристаллов AgInS₂ (ch) сопоставлены с межзонными оптическими переходами. Определены значения энергий межзонных переходов: E_A = 1.88 эВ, E_{B,C} = 2.03 эВ (300 К), характер и правила отбора оптических переходов: переходы Γ₄(2) → Γ_I разрешены преимущественно в поляризации E || c, а переходы Γ_I(x,y) → Γ_I при E ⊥ c. Расщепление валентной зоны кристаллическим полем составляет ≈ 0.15 эВ. К_{max} положительный и достигает максимума (P_ε^{max} ≈ +35 %) вблизи ħω ≈ E_A. Азимутальные зависимости ФЧ и П в области P_ε ≠ 0 следуют (1), тогда как при освещении плоскости (001) ЛШ P_ε ≡ 0. Крутизна края П

и ФП ($\approx 20-30 \text{ эВ}^{-1}$) указывает на прямые оптические переходы в $\text{AgInS}_2(\text{ch})$

Спектры ФП $\text{AgInS}_2(r)$ состоят из двух разнополяризованных пиков, причем их энергетическое положение определяется ориентацией \vec{E} относительно главных кристаллографических осей и состоянием поверхности. Установлено, что азимутальные зависимости ФП и П двуосного кристалла $\text{AgInS}_2(r)$ аналогично одноосным полупроводникам подчиняются (I). По особенностям спектров ФП в ЛПН определены энергии оптических переходов, соответствующие переходам от расщепленных кристаллическим полем D_{2h}^{25} валентных зон $\Gamma_4(x)$, $\Gamma_2(y)$, $\Gamma_1(z)$ в зону проводимости Γ_1 : $E_x = 1.97 \text{ эВ}$, $E_y = 2.0 \text{ эВ}$, $E_z = 2.04 \text{ эВ}$ (300 К) и с понижением температуры смещаются в коротковолновую область спектра со скоростью $\gamma = -2 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}$. КЭФ $\text{AgInS}_2(r)$ для каждой из главных плоскостей кристалла при фиксированной энергии фотонов различен. Максимальные значения КЭФ ($P_E \approx 55\%$) характерны плоскостям (001) и (010) и реализуются вблизи E_x . Анизотропия ФЧ минимальна при освещении плоскости (100). Спектральный контур и максимальные значения КЭФ для $\text{AgInS}_2(r)$ и его аналога CdSe близки между собой. Однако, если для одноосного CdSe $P_{11} \approx P_{22} < 0$ и $P_{33} \approx 0$, то для двуосного $\text{AgInS}_2(r)$ $P_{11} < P_{22} \approx P_{33} < 0$ вблизи энергии А-перехода. Отличие анизотропии ФЧ обусловлено понижением симметрии решетки $C_{6v} \rightarrow D_{2h}^{25}$. В образцах с высоким значением η в глубине фундаментального поглощения $\text{AgInS}_2(r)$ обнаруживается инверсия знака КЭФ на положительный.

В заключении сформулированы следующие основные выводы по диссертационной работе:

I. Выполнены экспериментальные исследования поляризационной ФЧ кристаллов с гексагональной структурой: CdSe , CdS , ZnO и установлено сходство спектров КЭФ этих кристаллов, что связано с одинаковым строением их валентной зоны. КЭФ кристаллов П-VI максимален вблизи энергии А-перехода и имеет отрицательный знак с максимальной амплитудой 50-60%. Поверхностная рекомбинация изменяет спектральный ход, амплитуду и знак КЭФ в глубине фундаментального поглощения. С возрастанием скорости поверхностной рекомбинации амплитуда отрицательного КЭФ падает.

2. Показано, что при наклонном падении ЛПИ на поверхность одноосного полупроводника возникает наведенный фотоплекроизм, величина и знак которого определяются ориентацией плоскости падения относительно параллельной оси \bar{c} кристалла освещаемой плоскости. Показано, что изменением угла падения и взаимной ориентации плоскости падения относительно расположенной в освещаемой плоскости оси \bar{c} коэффициент фотоплекроизма может быть как увеличен, так и скомпенсирован вплоть до инверсии знака КЭФ.

3. Исследованы контактные явления и впервые созданы диоды Шоттки на кристаллах р- $ZnSnP_2$. Обнаружена и изучена ФЧ кристаллов $ZnSnP_2$ в зависимости от условий выращивания. Показано, что максимальная ФЧ реализуется в кристаллах, выращенных стационарным методом. С ростом скорости охлаждения раствора - расплава в нестационарном методе ФЧ снижается, падает крутизна длинноволнового края и время жизни фотодырок, растет концентрация глубоких центров. В диодах из полученных стационарным методом кристаллов достигается максимальная для $ZnSnP_2$ ФЧ $\sim 10^5$ В/Вт (77 К) и наблюдается тонкая структура в области краевого поглощения. Определены параметры зонного спектра $ZnSnP_2$ и барьеров Шоттки на их основе. Поляризационные измерения ФЧ показали, что фотоактивное поглощение в $ZnSnP_2$ изотропно ($R \approx 0$).

4. Установлено, что однородное легирование р- $CdSiAs_2$ селеном приводит к увеличению КЭФ в примесной области спектра. В спектре КЭФ этих образцов четко проявляются максимумы при 1.50 и 1.87 эВ (77 К). Знак КЭФ в примесной области положительный, что свидетельствует о том, что примесные уровни образованы из волновых функций ближайшей свободной зоны.

5. Впервые исследованы фотоэлектрические свойства слоев п- $CdSiAs_2$ и диодов на их основе. Обнаружено, что поляризационная ФЧ смещена относительно E_A в длинноволновую область спектра. Установлено, что процесс конверсии типа проводимости, как и легирование селеном, позволяет управлять спектральным диап. зоном КЭФ $CdSiAs_2$.

6. Методом жидкофазной кристаллизации выращены монокристаллы CdP_2 . Показано, что спектр ЛПИ CdP_2 в ЛПИ расщепляется на

два разнополяризованных и близких по амплитуде пика, азимутальная зависимость Φ отвечает симметрии кристалла D_4^6 , спектр КЭФ чувствителен к состоянию поверхности. Установлено, что максимальная амплитуда КЭФ для $CdTe$ не превышает 30-40%, тогда как в $CdGeP_2$ $P_z > 0$ и достигает 70-80%. Следовательно, усложнение химического состава кристалла при сохранении тетрагональной симметрии кристаллической решетки не препятствует увеличению естественной анизотропии фотоактивного поглощения полупроводника.

7. Впервые созданы и исследованы фотоэлектрические свойства ПИ на основе окислов (In_2O_3 , SnO_2 , ZnO) и ряда соединений П-IV-V₂. Установлено, что длинноволновый экспоненциальный край спектров ФЧ ПИ определяется прямыми междоночными переходами в кристаллах П-IV-V₂, а ФЧ ПИ при $\hbar\omega > E_A$ возрастает. Показано, что анизотропия фотоответа ПИ определяется кристаллом П-IV-V₂. В области прямых переходов П-IV-V₂ в спектрах ФЧ ПИ обнаружено расщепление длинноволнового края. КЭФ ПИ максимален вблизи E_A кристалла подложки и во всей области поляризационной ФЧ имеет положительный знак. Сделан вывод о совершенстве границы сопряжения ПИ и высокой прозрачности слоев окислов. Экспериментально доказана возможность применения ПИ в качестве широкодиапазонных фотодетекторов неполяризованного света на спектральную область $\hbar\omega > 0,3$ эВ, а также фотоанализаторов ЛПИ.

8. Получены монокристаллы $AgInS_2(ch)$, обнаружена и исследована их ФЧ. Анизотропия оптического пропускания и фотоактивного поглощения сопоставлены с междоночными оптическими переходами. Определены значения энергий междоночных переходов: $E_A = 1,68$ эВ, $E_{B,C} = 2,03$ эВ при 300 К, характер и правила отбора оптических переходов: $\Gamma_4(x) \rightarrow \Gamma_1$ разрешен преимущественно для $E \parallel c$, а $\Gamma_1(x,y) \rightarrow \Gamma_1$ для $E \perp c$. Расщепление валентной зоны кристаллическим полем $\Delta_{sp} \approx 0,16$ эВ. КЭФ достигает максимума (35%) вблизи E_A . Азимутальные зависимости Φ в области $P_z \neq 0$ следуют характерному для одноосных кристаллов обобщенному закону Маллса, тогда как при освещении ЛПИ вдоль $[001]$ $P_z \equiv 0$.

9. Обнаружена и исследована ФЧ монокристаллов нижней категории $AgInS_2(r)$. Азимутальные зависимости Φ и оптического про-

пускания подтвердили их соответствие ромбической сингонии кристалла. Длинноволновый край оптического пропускания и ФП

$AgInS_2$ (r) расщепляются по-разному при освещении ЛПИ каждой из главных кристаллографических плоскостей. Наблюдаемые результаты объяснены расщеплением валентной зоны анизотропным кристаллическим полем D_{27}^{25} на три подзоны $\Gamma_4(x)$, $\Gamma_2(y)$ и $\Gamma_1(z)$. КЭФ для каждой из главных плоскостей $AgInS_2$ (r) при фиксированной энергии фотонов различен ($P_{11} \neq P_{22} \neq P_{33}$) и в длинноволновой области отрицателен. Максимум отрицательного P_E реализуется при освещении плоскостей (001) и (010) и близок к энергии минимального прямого перехода E_x . В области $\hbar\omega > E_x$ амплитуда P_E падает и наблюдается инверсия знака на голоэпителии в образцах с высоким значением η . Установлена зависимость КЭФ от скорости поверхностной рекомбинации. Показано, что максимальная амплитуда отрицательного КЭФ и $P_E < 0$ наблюдаются во всей области поляризационной ФЧ, если $\eta \approx 0$.

10. Приведен сопоставительный анализ фотоэлектрических свойств ромбической и халькопиритной модификаций $AgInS_2$. Обнаружено, что кристаллы обеих фаз характеризуются ФЧ на уровне своих бинарных аналогов CdS и $CdSe$. Фазовый переход $ch-r$ сопровождается уменьшением ширины запрещенной зоны $AgInS_2$ от 1,985 эВ до 1,875 эВ (300 К). Максимальная ФЧ обеих фаз $AgInS_2$ приходится на область фундаментального поглощения, что служит экспериментальным доказательством возможности создания на основе этого полупроводника широкополосных фотодетекторов, длинноволновая граница которых определяется модификацией кристалла. Анизотропия ФП свидетельствует о перспективности применений $AgInS_2$ в поляризационной оптоэлектронике.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Абдурахимов А.А., Валов Ю.А., Рудь Ю.В., Смирнова А.Д., Соколова В.И. Анизотропия фоточувствительности кристаллов CdP_2 тетрагональной модификации. - ФП, 1981, т. 15, в. 6, с. 1093-1099.
2. Абдурахимов А.А., Мамедов А., Полушина И.К., Рудь Ю.В., Сергинов М., Довлетмуратов Ч. Энергетический спектр дырок в легированных кристаллах р- $CdSiAs_2$. - Изв. АН СССР. Сер. физ.-хим., техн. и геол. наук, 1981, № 5, с. 12-17.
3. Абдурахимов А.А., Крадинова Л.В., Паримбеков З.А., Рудь Ю.В.

- Диоды Шоттки на основе p- $ZnSnP_2$. - ФП, 1982, т.16, в.2, с. 248-255.
4. Абдурахимов А.А., Лунев А.В., Рудь Ю.В., Сергинов М., Скорякин В.Е., Ундалов Ю.К. Фотоэлектрические свойства гетеропереходов p- SnO_2 -- соединения $A^{IV}B^{IV}C_2^V$. - Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по физическим процессам в полупроводниковых гетероструктурах. Одесса, 1982, т.1, с. 96-98.
5. Абдурахимов А.А., Рудь Ю.В. Фотоплетохроизм кристаллов гексагональной сингонии ($CdSe$ и CdS). - ФП, 1982, т.16, в. 6, с. 959-964.
6. Абдурахимов А.А. Фотопроводимость ромбической модификации $AgInS_2$ в поляризованном свете. - Тезисы докладов Республиканской школы молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики полупроводников. Фергана, 1982, с. 93.
7. Абдурахимов А.А., Байрамов Б.Х., Гейрих А., Рудь Ю.В. Фотопроводимость ZnO в поляризованном свете. - ФТТ, т. 24, в.8, с. 2495-2497.
8. Абдурахимов А.А., Рудь Ю.В. Поляризационная фоточувствительность анизотропных полупроводников при наклонном падении излучения. - Письма в ЖТФ, 1982, т.8, в.4, с.227-232.
9. Абдурахимов А.А., Рудь Ю.В. Спектральная зависимость анизотропии фотоактивного поглощения в монокристаллах ZnO . - Тезисы докладов II-Республиканской конференции по фотоэлектрическим явлениям в полупроводниках. Киев, Наукова думка, 1982, с.7-8.
10. Абдурахимов А.А., Рудь Ю.В., Скорякин В.Е., Ундалов Ю.К. Фоточувствительность гомодиодов p-p- $CdGeP_2$ при наклонном падении линейно-поляризованного излучения. - ЖПС, 1982, т.37, в.3, с.463-466.
11. Абдурахимов А.А., Мамедов А., Прочухан В.Д., Рудь Ю.В., Сергинов М. Фотоэлектрические свойства монокристаллов $CdSiAs_2$. - Тезисы докладов V-Всесоюзной конференции по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. Москва, 1982, с.8.
12. Абдурахимов А.А., Кардина Л.В., Рудь Ю.В., Сергинов М. Фоточувствительность гетероструктур p- ZnO - p- $A^{IV}B^{IV}C_2^V$. - Письма в ЖТФ, 1982, т.8, в.24, с.1477-1481.

13. Абдурахимов А.А., Паримбеков З.А., Рудь Ю.В. Энергетический спектр монокристаллов $AgInS_2$ тетрагональной модификации. - УЭЖ, 1983, т.23, № 1, с.121-125.

14. Абдурахимов А.А., Вайполин А.А., Паримбеков З.А., Прочухан В.Д., Рудь Ю.В. Анизотропия фотопроводимости ромбической модификации $AgInS_2$. - МПС, 1983, т.38, в.5, с.814-818.

Цитированная литература.

1. Прочухан В.Д., Рудь Ю.В. Перспективы практического применения полупроводников $A^{II}B^{IV}C_2^V$ (обзор). - ФТП, т.12, в.2, с.209-233.

2. Вьюб А. Фотопроводимость твердых тел. - М.: ИИЛ, 1965: - 558 с.

3. *Shay J.L. Wernick J.H. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications. - Oxford, Pergamon Press, 1975 - 244 p.*

4. Соболева Н.А., Берковский А.Г., Ченчик Н.О., Елисеев Р.Е. Фотоэлектронные приборы. - М.: Наука, 1965. - 592 с.

Р.05663 Подписано в печать 28.06.1983.

Заказ 56. Тираж 100 экз.

Отпечатано на ротэпринте
в ИК с ВЦ НПО "Кибернетика" АН УзССР
700125, г.Ташкент-125, ул.Ф.Ходжеева, 34