

© 1992

ЭФФЕКТ ШТАРКА В ОБЛАСТИ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ ЭКСИТОНА СЕРИИ «А» В КРИСТАЛЛАХ CdS

Р. П. Сейсян, Е. В. Скородумова, М. А. Якобсон, Г. О. Мюллер

Наблюдалось смещение экситонных линий A_{nF} и I_3 в спектрах поглощения монокристаллов сульфида кадмия в длинноволновую сторону при 1.8 К, вызванное внешним постоянным электрическим полем. Во избежание протекания большого электрического тока и связанного с ним разогрева и пробоя кристаллов для эксперимента использовались МДП-структуры на основе CdS. Отклонение наблюдаемого смещения экситонных полос поглощения ($\Delta\epsilon$) по мере увеличения приложенного электрического поля (E) от теоретически ожидаемого объясняется зависимостью распределения напряжения между слоями диэлектрика и полупроводника от величины полной разности потенциалов на МДП-структуре. С учетом поправки на падение напряжения на слое диэлектрика полученная экспериментально зависимость $\Delta\epsilon$ от E достаточно хорошо согласуется с теоретическими представлениями о квадратичном эффекте Штарка.

Влияние поля на возбужденные состояния экситонов A и B исследовалось неоднократно, см., например, [1]. В [2] при использовании уникально тонкого образца CdS (300Å) был исследован квадратичный эффект Штарка на основном состоянии экситона серии B . Искажающее влияние A_{n-1} при этом исключалось выбором поляризации $E \parallel C$, в которой эти переходы запрещены. Отсутствие в литературе данных об эффекте Штарка в основном состоянии экситона A_{n-1} , по-видимому, связано прежде всего с тем, что необходимые для наблюдения этого эффекта большие напряженности электрических полей — до 10^5 В/см — трудно реализовать на структурах с омическими контактами из-за теплового пробоя кристаллов. Для этих целей нами была предпринята попытка использовать МДП-структуру (Au—Al₂O₃—CdS—In) при обратном смещении, в которой ток ограничивается слоем диэлектрика.

Теории, касающиеся влияния электрического поля на прямые экситонные переходы в полупроводниках, обычно предсказывают уширение, расщепление и сдвиг дискретных экситонных линий. Причем при слабых полях, когда $\phi = E/E_i \ll 1$, где E_i — поле ионизации экситонных состояний, хорошо могут наблюдаться расщепление и сдвиг возбужденных состояний экситона — линейный эффект Штарка. Что же касается основного состояния $1s$ -типа, к которым относится A_{n-1} , то оно может испытывать лишь слабый квадратичный эффект Штарка — небольшое ($\Delta\epsilon < 0.1R$, где R — энергия связи экситона) длинноволновое смещение линии, с которым при $\phi \rightarrow 1$ начинают конкурировать другие эффекты. Увеличение электрического поля до $\phi \gg 1$ приводит к полевой ионизации экситона, однако при возможности протекания через образец электрического тока достаточной плотности полевой ионизации предшествует ударная ионизация экситонов, изучавшаяся в [3, 4]. Уширение экситонных линий поглощения в электрическом поле может иметь различную природу и теоретически рассматривалось в [5, 6]. Здесь следует принять во внимание также экситонный аналог эффекта Келдыша—Франца, исследованный теоретически Меркуловым и Перелем [7].

На МДП-структурах нами было исследовано влияние внешнего электрического поля на основное состояние экситона A_{n-1} , а также на экситон зоны A , локализованный на ионизованном доноре $-I_3$.

1. Методика эксперимента

Использованные в нашей работе структуры $Au-Al_2O_3-CdS-In$ были изготовлены в Берлине, ЦИЭФ. Для изготовления исследуемых структур использовались монокристаллы, выращенные по методу Фрерихса, площадью $\approx 3 \times 5$ мм², толщиной 10—30 мкм. Структуры МДП изготовлялись напылением на монокристалл CdS слоя Al_2O_3 толщиной 100 нм, затем полупрозрачного слоя Au толщиной 10 нм и более толстого слоя $Au - \approx 100$ нм — для контактов. Для омических контактов использовался In (200 нм). Образцы непосредственно находились в гелиевой ванне при $T = 1.8-4.2$ К. На структуры подавалось постоянное напряжение от стандартного источника питания. Параллельно с регистрацией спектров поглощения снимались вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследуемых структур. Измерение световых и темновых вольт-фарадных характеристик (ВФХ) происходило при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Запись спектра производилась на магнитную ленту, результаты затем обрабатывались на персональном компьютере.

2. Экспериментальные результаты

Все исследованные МДП-структуры при нулевом поле имели спектры поглощения, полностью соответствующие хорошо известному низкотемпературному спектру чистого CdS . Толщина кристаллов ($d > 10$ мкм) не позволяла наблюдать линии поглощения высших членов экситонных серий, а также B_{n-1} и C_{n-1} . Для исследования A_{n-1} мы работали преимущественно в запрещенной для этой линии поляризации $E \parallel C$, так что уже при малом угле разбаланса мы имели возможность четко наблюдать линии поглощения A_L и A_F . Учет этого обстоятельства давал нам в дальнейшем возможность рассматривать полевое смещение этих линий поглощения без привлечения поляритонных эффектов, но не позволил включить в рассмотрение полевое уширение и изменение интенсивности линий.

Как уже упоминалось выше, одновременно с регистрацией спектров поглощения измерялись ВАХ и ВФХ образцов. Из ВФХ (см. таблицу) мы имели возможность оценить толщину слоя объемного заряда, которая при рабочих температурах ($T = 4.2$ К) оказалась сравнимой или больше толщины кристалла. Исходя из этого можно предположить, что напряжение, падающее на полупроводник, при отрицательных смещениях распределяется равномерно по всему объему монокристалла и напряженность электрического поля E тогда может

Параметры исследованных образцов

№ образца	Толщина кристалла, мкм	r_d , МОм	Концентрация носителей, см ⁻³		Толщина слоя объемного заряда, мкм	
			при освещении	темновая	при освещении	темновая
2714	15	0.6	$2.7 \cdot 10^{14}$	—	5.1	—
2139	33	0.9	10^{12}	—	33	—
2795	28	16	$9.9 \cdot 10^{12}$	$5.1 \cdot 10^{12}$	16	19
2195	12	12	$4.2 \cdot 10^{14}$	$2.3 \cdot 10^{12}$	1.3	4.1

Примечание. Дифференциальные сопротивления ($r_d = dU/dI$ при $I = 10$ нА) образцов измерены при комнатной температуре и в отсутствие освещения. Толщины слоев объемного заряда, приведенные в таблице, рассчитаны для случая отсутствия внешнего напряжения при комнатной температуре.

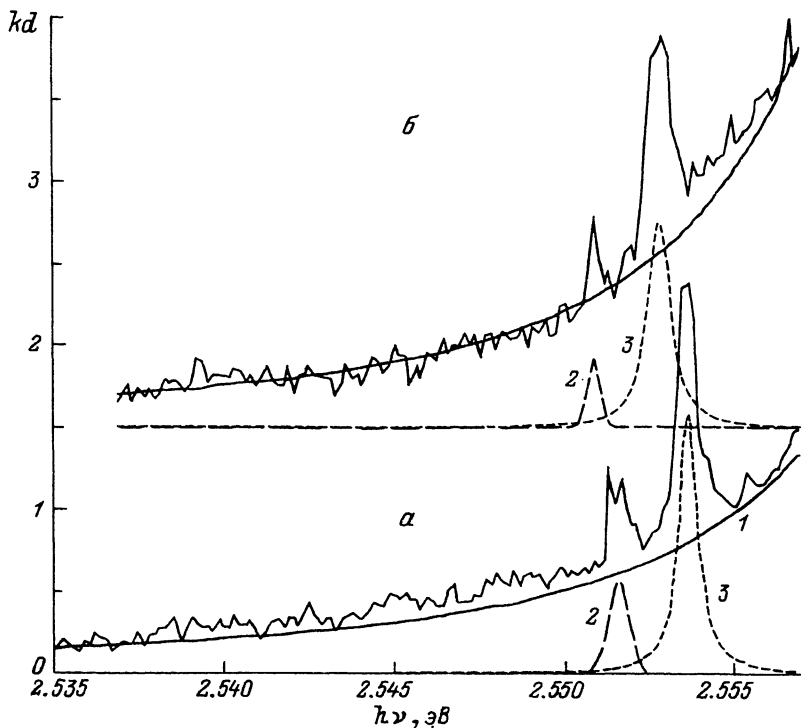


Рис. 1. Экспериментальные спектры поглощения в структуре Au—Al₂O₃—CdS (№ 2714) и их составляющие компоненты, выделенные в результате разложения.

Сплошная плавная 1 линия — фон от линии поглощения экситона В ($h\nu = 2.5686$ эВ); 2 — линия поглощения А_L ($h\nu = 2.5545$ эВ); 3 — линия поглощения А_F ($h\nu = 2.5524$ эВ). $T = 4.2$ К. Е ⊥ С. Уобр. В: а — 0, б — 230. Начало ординат кривых б сдвинуто к большему kd для наглядности.

быть рассчитана как $E = U/d$, где U — приложенное к полупроводнику внешнее напряжение, а d — толщина кристалла.

Предварительная обработка результатов (разложение исходного спектра на составляющие экситонные линии и определение их параметров) происходила при помощи программы, позволяющей визуально подбирать энергетическое положение, амплитуду, полуширину последовательно для каждой из наблюдаемых линий поглощения и сопоставлять суммарный спектр с экспериментальным. Экситонные линии поглощения аппроксимировались в основном лоренцевым контуром. На рис. 1 представлены экспериментально полученные спектры поглощения кристалла № 2714 при нулевом и максимальном ($U = -230$ В) внешнем смещении и их составляющие компоненты, выделенные в результате обработки.

В спектрах поглощения кристалла № 2195 мы наблюдали возгорание линии поглощения, совпадающей по энергетическому положению с линией связанного экситона I_{2B} ($h\nu = 2.5626$ эВ) при увеличении электрического поля. На рис. 2 представлены иллюстрирующие этот эффект спектры поглощения при выборочных значениях приложенных электрических полей.

Чтобы иметь возможность наблюдать влияние электрического поля на экситонный комплекс I_3 ($h\nu = 2.5499$ эВ, $\lambda = 4861.7$ Å), разрешенный только в поляризации $E \perp C$, исследовалось поглощение неполяризованного света. Этот экситонный комплекс в исследованных нами кристаллах был наиболее интенсивным в поглощении. На рис. 3 представлены спектры поглощения неполяризованного света в кристалле № 2195 при различных величинах приложенных

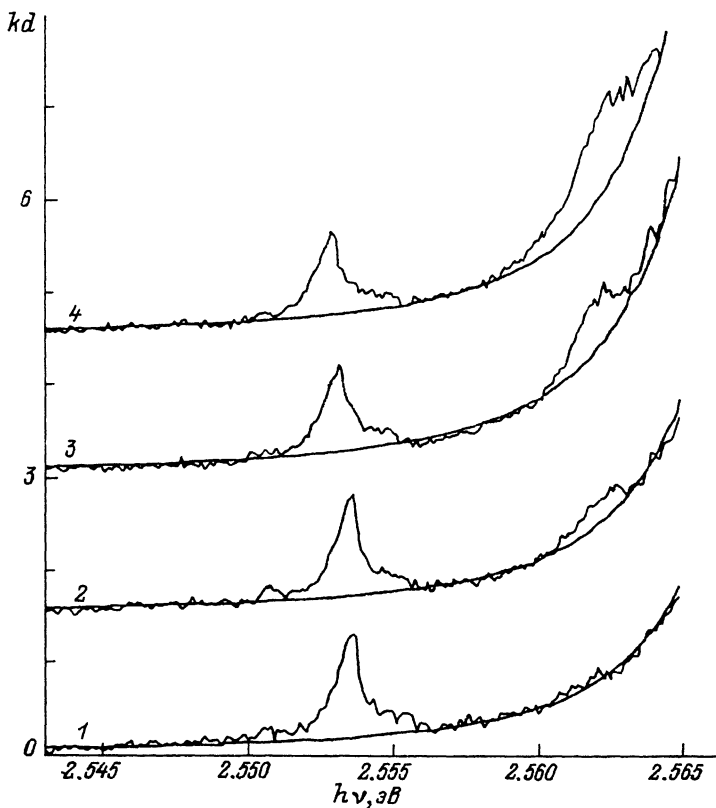


Рис. 2. Смещение экситонной линии A_L ($h\nu = 2.5545$ эВ) и возгорание линии, по энергетическому положению совпадающей с линией связанного экситона I_{2b} ($h\nu = 2.5626$ эВ), при увеличении приложенного напряжения.

Уобр, В: 1 — 1, 2 — 36, 3 — 46, 4 — 51. Структура № 2195. $T = 4.2$. Е1С. Начало ординат кривых 2—4 сдвинуто к большим kd для наглядности.

электрических полей: от нуля до -90 В. Эта серия спектров иллюстрирует также соотношение темпов гашения линий поглощения экситонов A_L , A_F и экситонного комплекса I_3 во внешнем электрическом поле.

3. Обсуждение результатов

Наши измерения проводились на постоянном токе, поэтому первая проблема состоит в исключении возможности эффектов термического характера, проявление которых можно было бы ожидать при максимальных значениях рассеиваемого на образце джоулевого тепла. Отсутствие заметного влияния теплового разогрева подтверждается спектрами люминесценции, полученными на структурах Au—CdS [4] в тех же условиях, что и спектры поглощения (выделяемая удельная мощность в условиях регистрации спектров люминесценции превышала мощность, выделяемую в условиях регистрации спектров поглощения). В этих спектрах линия люминесценции L_1 не изменяла своего энергетического положения и не происходило возгорания акустического крыла.

Как известно, штарковский сдвиг энергетического положения основного состояния экситона для простых зон в водородоподобном приближении описывается известной зависимостью

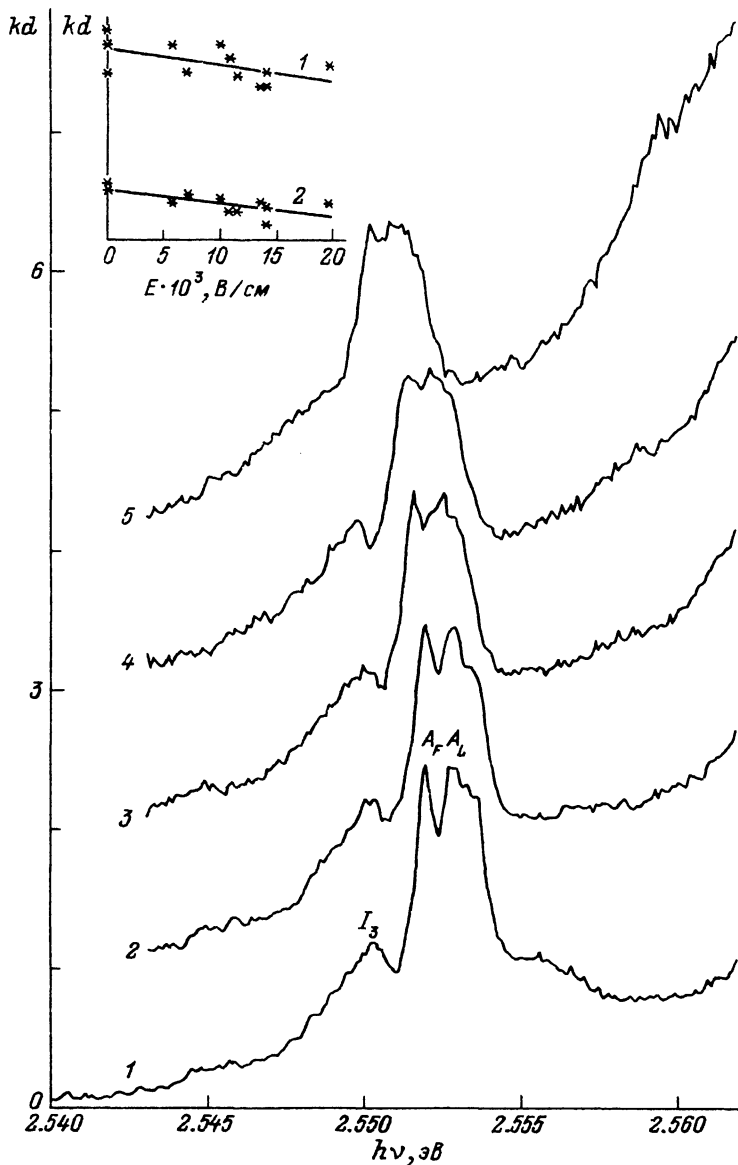


Рис. 3. Изменение формы спектра поглощения линий A_L ($h\nu = 2.5545$ эВ), A_F ($h\nu = 2.5524$ эВ), I_3 ($h\nu = 2.5499$ эВ) для структуры № 2195 при увеличении обратного смещения.

$U_{обр}$, В: 1—0, 2—55, 3—65, 4—75, 5—90. $T=4.2$ К. Неполаризованный свет. Начало ординат кривых 2—5 сдвинуто к большим kd для наглядности. На вставке — уменьшение коэффициента поглощения линий A_L и I_3 с увеличением напряженности электрического поля, обусловленное полевой ионизацией (структура № 2195). 1— A_L , 2— I_3 .

$$\Delta\varepsilon(E) = h\nu_0 - h\nu(E) = 9\phi^2 R/8, \quad (1)$$

где $\phi = E/E'$; $E' = R/ae$ — поле ионизации; e — заряд электрона; a — радиус экситона, R — эффективная постоянная Ридберга, E — напряженность внешнего электрического поля.

На рис. 4 представлены зависимости смещения максимума поглощения линий A_L и I_3 от значения приложенного к МДП-структуре электрического поля U

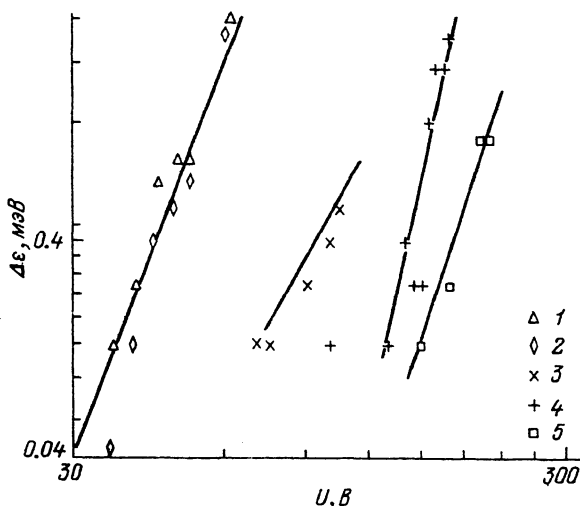


Рис. 4. Смещение максимума поглощения линий A_L и I_3 от приложенного к МДП-структуре напряжения для нескольких образцов.

A_L : 1 — № 2195, 3 — № 2139, 4 — № 2795, 5 — № 2714; I_3 2 — № 2195. Прямые — аппроксимация степенной функцией $\Delta\varepsilon \sim U^\alpha$: 1, 2 — $\alpha = 5.2$; 3 — 2.9; 4 — 10; 5 — 6.4.

для нескольких образцов. Видно, что наблюдаемая экспериментально зависимость является весьма крутой, и описывается в области максимальных смещений степенной зависимостью $\Delta\varepsilon \sim U^\alpha$, где $\alpha = 3-10$. Естественно, возникает необходимость в сопоставлении такого поведения экспериментальной зависимости со штарковским квадратичным сдвигом, для чего следует оценить долю напряжения, падающего на полупроводнике. Как уже упоминалось выше, исследование ВАХ и ВФХ показало, что слой объемного заряда перекрывает образец практически полностью и можно считать, что электрическое поле распределено равномерно во всей толще полупроводника. Также доказывалось, что тепловые эффекты в рассматриваемой ситуации незначительны. Поэтому можно предположить, что столь резкий рост $\Delta\varepsilon$ по мере увеличения разности потенциалов связан с изменением распределения приложенного извне электрического поля между слоями диэлектрика и полупроводника в процессе повышения напряжения.

Чтобы экспериментально выделить долю приложенного напряжения, падающего на полупроводник, и определить эффективное электрическое поле, действующее в толще полупроводника (U_{ef}), на основе одного и того же монокристалла CdS была изготовлена помимо МДП-структуры (№ 2795) еще и структура металл—полупроводник (на той части поверхности кристалла, где отсутствовал диэлектрик). Результаты измерения и сопоставления вольт-амперных характеристик приводятся на вставку к рис. 5. Из анализа легко оценить величину U_{ef} (с точностью до соотношения площадей МП- и МДП-структур¹)¹ и внести поправку на падение напряжения на слое диэлектрика. С учетом этих данных была построена зависимость смещения экситонных полос поглощения от напряженности эффективного электрического поля, приведенная на рис. 5 (на этом же рисунке сплошной линией представлена теоретическая зависимость, полученная численным решением уравнения Шредингера [7], обеспечивающим при $\phi \rightarrow 1$ большую точность, чем (1)). Из рисунка видно, что полученная таким

¹ К сожалению, мы не имели возможности достаточно хорошо определить площадь поверхности полупроводника, где отсутствовал диэлектрик из-за прозрачности Al_2O_3 , поэтому существует некоторая неточность в определении величины U_{ef} .

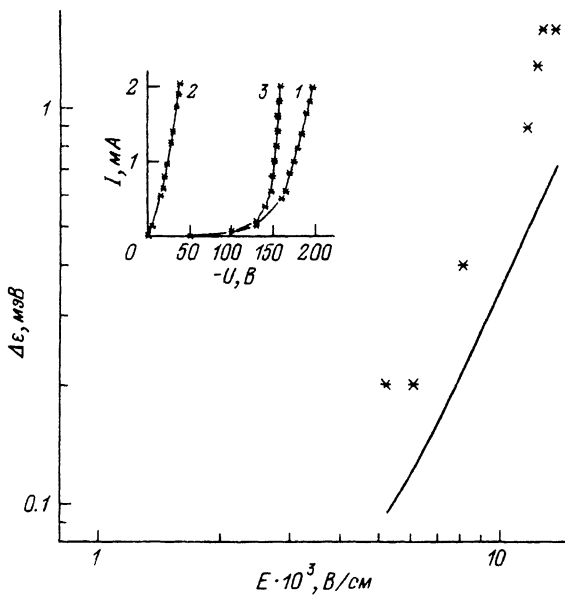


Рис. 5. Смещение экситонных полос поглощения в зависимости от напряженности экспериментально определенного эффективного электрического поля для образца № 2795.

Сплошная прямая — теоретическая [7]. На вставке — вольт-амперные характеристики МДП- и МП-структур на основе монокристалла CdS (№ 2795), а также расчетная ВАХ слоя диэлектрика; ВАХ получены в условиях регистрации спектров поглощения. 1 — МДП-структура, 2 — МП-структура, 3 — диэлектрик.

образом экспериментальная зависимость близка к теоретической, что согласуется с представлением о квадратичном эффекте Штарка. Наиболее четкий результат получен для линии поглощения A_L как самой интенсивной в данном спектре. Мы можем полагать, что зависимости $\Delta\epsilon(U_{ef})$ для свободного экситона A_L квадратичны и в других изучавшихся МДП-структурах; при этом все отклонение от квадратичного поведения связано только с перераспределением напряжения в процессе увеличения приложенного поля.

На рис. 4 представлена также зависимость от напряжения изменения энергетического положения линии поглощения захваченного на ионизованный донор экситона A (I_3). Из рисунка видно, что ход прямых, соответствующих смещению линий A_L и I_3 в спектрах поглощения одного кристалла, одинаков, следовательно, коэффициент штарковского сдвига линий свободного и связанного экситонов один и тот же:

$$K_{шт}^{теор} = 9e^2 a^2 / 8R. \quad (2)$$

Таким образом, можно сделать вывод о том, что эффективный радиус связанного на ионизованном доноре экситона для взаимодействия с электрическим полем равен радиусу свободного.

Полагая далее, что и в остальных образцах наблюдаемый длинноволновый сдвиг A_{n-1} обусловлен квадратичным эффектом Штарка, мы можем реконструировать вольт-амперную характеристику полупроводника и построить соответствующую зависимость, характеризующую перераспределение напряжения между полупроводниковым и диэлектрическим слоями, которая в режиме протекания постоянного тока будет соответствовать действующим динамическим сопротивлениям на ВАХ, измеренным при равных значениях тока. Такие зависимости, как выясняется, могут иметь два участка: первый, где доля напряжения на полупроводнике U_n падает, и второй — когда U_n растет. Первый

участок связан с протеканием токов, ограниченных объемным зарядом (ТООЗ) и в полупроводнике, и в диэлектрике. При этом большее значение подвижности носителей в полупроводнике приводит к относительному снижению падающей на него доли напряжения. Второй участок наблюдается при выходе ВАХ диэлектрика в область предпробойных токов Пула—Френкеля с существенно более крутой зависимостью тока через диэлектрик от прикладываемого к нему напряжения U_E . Здесь происходит обратный процесс увеличения доли напряжения, падающего на полупроводник U_n . Этот процесс и приводит к высокой крутизне зависимостей $\Delta E_{ш}(U)$, приведенных на рис. 4.

На вставке к рис. 3 представлена зависимость уменьшения амплитуды линий поглощения I_3 и A_L по мере увеличения напряженности электрического поля, рассчитанная исходя из Штарк-эффекта для структур Au—Al₂O₃—CdS, откуда видно, что темп гашения линий связанного и свободного экситонов одинаков. В работе [4] рассматривался эффект гашения экситонной люминесценции, вызванный ударной ионизацией быстрыми электронами связанного I_3 (энергия связи 4 мэВ) и свободного A_{n-1} (энергия связи 28 мэВ) экситонов, где было показано, что линия люминесценции ЭПК (I_3) гаснет значительно быстрее, чем линия люминесценции свободного экситона (A_L), что обусловлено его меньшей энергией связи. Аналогичный эффект ускоренного гашения I_3 мог бы быть вызван температурным разогревом. Сравнение этих данных служит еще одним подтверждением того, что в наших экспериментах мы имеем дело только с полемым воздействием. При этом равенство эффективного радиуса ЭПК радиусу свободного экситона свидетельствует о взаимодействии с электрическим полем, главным образом входящего в ЭПК экситона, что и приводит к одинаковому темпу гашения для линий I_3 и A_L [8].

Что же касается возгорания линии, совпадающей по энергетическому положению с I_{2b} , то в настоящее время еще недостаточно экспериментальных фактов для определенной интерпретации этого явления.

Таким образом, благодаря использованию МДП-структуры удалось впервые зарегистрировать штарковский сдвиг линий поглощения свободного A_{n-1} и связанного I_3 экситонов. Определение эффективного электрического поля, действующего в толще полупроводника, позволило вполне удовлетворительно описать полученный результат квадратичной штарковской зависимостью.

Список литературы

- [1] Разбирин Б. С., Уральцев И. Н., Богданов А. А. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 3. С. 878—883.
- [2] Lange H., Gutsche E. // Phys. Stat. Sol. (b). 1971. V. 48. N 2. P. 791—795.
- [3] Карпенко С. Л., Коротаев А. М., Сейсян Р. П., Якобсон М. А., Мюллер Г. О. // ФТП. 1987. Т. 21. № 9. С. 1695—1701.
- [4] Каган В. Д., Карпенко С. Л., Катилос Р., Мюллер Г. О., Сейсян Р. П., Якобсон М. А. // ФТП. 1989. Т. 23. № 1. С. 138—145.
- [5] Blossy D. F. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 4. P. 1382—1391.
- [6] Ralph H. J. // J. Phys. C. 1968. V. 1. N 2. P. 378—386.
- [7] Меркулов И. А. // ЖЭТФ. 1974. Т. 60. В. 6. С. 2314—2324.
- [8] Киселев В. А., Новиков Б. В., Чередниченко А. Е. Экситонная спектроскопия приповерхностной области полупроводников. Л., 1987. 160 с.