

Фоточувствительные структуры на монокристаллах CdGa_2Se_4

© А.А. Вайполин, Ю.А. Николаев, И.К. Полушина, В.Ю. Рудь*[¶], Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, N. Fernelius[†]

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

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

[†] Air Force Wright Lab.,
Wright Patterson AFB, OH, USA

(Получена 26 сентября 2002 г. Принята к печати 4 октября 2002 г.)

Созданы первые фоточувствительные структуры на основе монокристаллов CdGa_2Se_4 : поверхностно-барьерные структуры $\text{In}/\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ и гетероструктуры $\text{InSe}/\text{CdGa}_2\text{Se}_4$. Исследованы вольт-амперные характеристики и спектры квантовой эффективности полученных структур. Обнаружена поляризационная фоточувствительность структур $\text{In}/\text{CdGa}_2\text{Se}_4$. Обсуждаются процессы фоточувствительности структур с учетом фотоактивного поглощения в кристаллах CdGa_2Se_4 в примесной и собственной областях спектра. Сделан вывод о возможностях практического применения монокристаллов CdGa_2Se_4 в фотопреобразователях естественного и линейно поляризованного излучения.

Анизотропные полупроводники $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ (A^{II} — Cd, Zn, B^{III} — Ga, In, C^{VI} — Se, S) благодаря высокой ширине запрещенной зоны (до ~ 4 эВ) могут значительно расширить возможности современной полупроводниковой электроники коротковолнового спектрального диапазона [1,2]. Однако вопросы выращивания монокристаллов этих веществ, создания полупроводниковых структур и исследования их физических свойств пока остаются практически не изученными. В данной работе, принадлежащей новому перспективному направлению полупроводниковой оптоэлектроники, представлены результаты по разработкам первых фоточувствительных структур на основе монокристаллов одного из представителей нового класса тройных соединений — селено-галлата кадмия CdGa_2Se_4 , открывшие возможность приступить к исследованиям их фотоэлектрических свойств в естественном и линейно поляризованном излучении (ЛПИ).

1. Монокристаллы CdGa_2Se_4 выращивались методом направленной кристаллизации близкого к стехиометрии данного соединения расплава в вакуумированных кварцевых тиглях, которые для подавления взаимодействия расплава с поверхностью кварца покрывались пленкой пиролитического углерода. Кристаллизация осуществлялась при градиенте температуры $\Delta T \cong 10$ град/см и скоростях перемещения фронта кристаллизации ~ 0.5 мм/ч. Согласно рентгеновским дифракционным исследованиям, выращенные монокристаллы относятся к пространственной группе S_4^2 и имеют следующие параметры элементарной ячейки: $a = 5.740 \pm 0.003$ и $c = 10.739 \pm 0.006$ Å, которые удовлетворительно согласуются с приведенными в работах [1,3]. Выращенные кристаллы легко скалываются по граням {112}, образуя зеркальные плоскости. Пластины CdGa_2Se_4 при толщинах ~ 1 мм в проходящем белом свете однородно окрашены в светло-оранжевый цвет.

Средние размеры полученных нами монокристаллов CdGa_2Se_4 достигают $\sim 10 \times 5 \times 5$ мм. Все выращенные монокристаллы в отсутствие преднамеренного легирования примесями имели n -тип проводимости с темновым удельным сопротивлением $\rho \approx 10^7 - 10^9$ Ом·см при $T = 300$ К.

Первые исследования электрических свойств контакта CdGa_2Se_4 с металлами позволили установить, что нанесение тонких слоев $d \approx 0.1$ мм чистого металлического индия на сколотые поверхности этого соединения при температуре $T = 300$ К позволяет создавать структуры $\text{In}/\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ с выраженным электрическим выпрямлением. На рис. 1 приведены типичные вольт-амперные характеристики (ВАХ) одной из таких структур в условиях их затемнения (кривая 1) и освещения со стороны тонкого слоя барьерного металла (кривая 2). Пропускное направление в структурах $\text{In}/\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ при их затемнении и освещении всегда реализуется при положительной полярности внешнего смещения на кристалле CdGa_2Se_4 . Коэффициент выпрямления, определяемый как отношение прямого к обратному току при фиксированном внешнем напряжении, при освещении достигает $K \approx 400 - 500$ ($U \approx 2$ В) и значительно возрастает по отношению к выпрямлению в отсутствие освещения, что может быть обусловлено снижением сопротивления полупроводника при освещении поверхностно-барьерной структуры. Прямые ветви ВАХ поверхностно-барьерных структур при напряжениях внешнего смещения $U > U_0$ как в условиях затемнения, так и при их освещении

Фотоэлектрические свойства структур на основе монокристаллов $n\text{-CdGa}_2\text{Se}_4$ ($T = 300$ К)

Тип структуры	R_0 , Ом	U_0 , В	S_U^m , В/Вт	$\hbar\omega$, эВ	δ , эВ
$\text{In}/\text{CdGa}_2\text{Se}_4^*$	$2 \cdot 10^8$	0.8	500	2.7–3.7	> 1
$\text{InSe}/\text{CdGa}_2\text{Se}_4$	$4 \cdot 10^7$	0.9	80	1.95	0.3

Примечание. * Освещение структур со стороны барьерного контакта.

[¶] E-mail: rudvas@spbgtu.ru

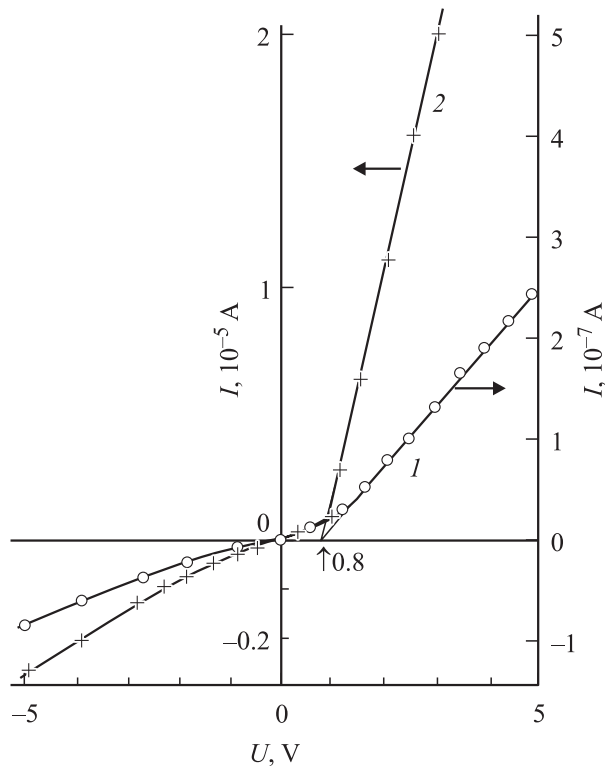


Рис. 1. Стационарная (кривая 1) и световая (кривая 2) вольт-амперные характеристики поверхностно-барьерной структуры In/CdGa₂Se₄ при T = 300 К. Пропускному направлению отвечает положительная полярность внешнего смещения на кристалле CdGa₂Se₄. Освещение интегральным светом. Образец 6.

со стороны барьерных контактов хорошо описываются законом

$$I = (U - U_0)/R_0, \quad (1)$$

где U_0 — напряжение отсечки, R_0 — остаточное сопротивление (см. таблицу), которое при освещении структур снижается (рис. 1, кривые 1 и 2). Темновое напряжение отсечки ВАХ структур In/CdGa₂Se₄ практически не изменяется при их освещении и может быть сопоставлено с высотой потенциального барьера контактов индий-полупроводник. Прямые ветви ВАХ поверхностно-барьерных структур при $U < 0.5$ В следует обычному уравнению диода [4]. Диодный коэффициент в отсутствие освещения полученных структур $n \approx 12-14$ и падает до 6–7 при их освещении. Это отражает влияние высокого сопротивления структур на прямые ВАХ, что пока не позволяет судить о механизме токопереноса в полученных структурах. Обратный ток структур In/CdGa₂Se₄ следует степенному закону $i \propto U^\gamma$, причем в области $U \leq 5$ В значение γ при освещении структур возрастает от 1.1 до 1.4 (рис. 2, кривые 1' и 2'), тогда как признаков пробоя не обнаруживается. Обратные токи лучших структур In/CdGa₂Se₄ при напряжениях внешнего смещения ~ 5 В в отсутствие

освещения обычно не выходят за пределы $10^{-7}-10^{-8}$ А при $T = 300$ К.

При освещении структур In/CdGa₂Se₄ возникает фотовольтаический эффект, положительная полярность которого соответствует CdGa₂Se₄ и не зависит ни от энергии фотонов, ни от места попадания света на поверхность структур. Фотовольтаический эффект, как правило, доминирует при освещении структур со стороны барьерного контакта. Так, например, при освещении полученных структур интегральным несфокусированным светом от лампы накаливания мощностью $P \approx 80$ Вт фотонапряжение холостого хода составляет ~ 20 мВ, а фототок короткого замыкания $\sim 2 \cdot 10^{-8}$ А при $T = 300$ К. Максимальная вольтовая фоточувствительность лучших поверхностно-барьерных структур $S_V^m \approx 500$ В/Вт.

Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$, вычисленные как отношение фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов, для двух структур In/CdGa₂Se₄ в неполяризованном свете представлены на рис. 3, из которого следует, что поверхностно-барьерные структуры In/CdGa₂Se₄ позволяют в принципе осуществлять фотопреобразование в достаточно широком спектральном диапазоне от 0.6 до 3.6 эВ. В случае осве-

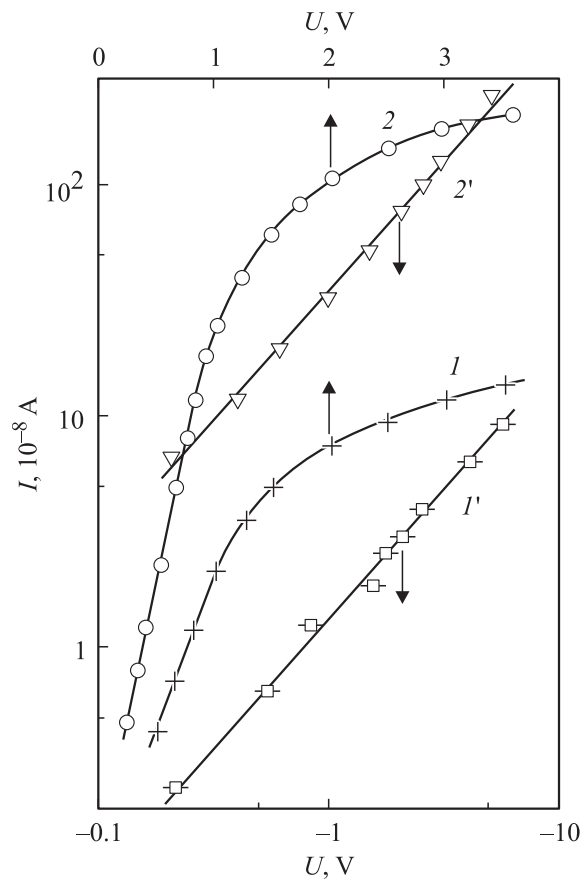


Рис. 2. Прямые (1 и 2) и обратные (1' и 2') ветви стационарной (1 и 1') и световой (2 и 2') вольт-амперных характеристик структуры In/CdGa₂Se₄ при T = 300 К в условиях освещения интегральным светом. Образец 6.

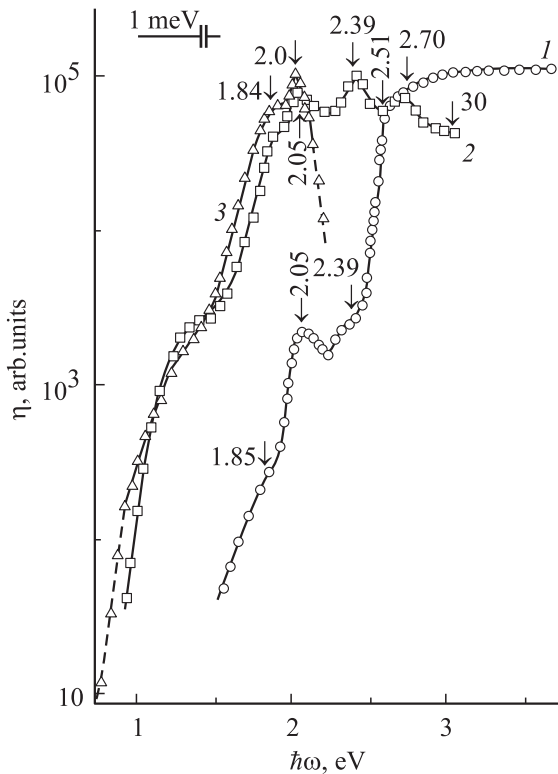


Рис. 3. Спектральные зависимости η поверхностно-барьерной структуры In/CdGa₂Se₄ в неполяризованном свете при $T = 300$ К. Геометрия освещения структур: 1 и 2 — со стороны In, 3 — со стороны CdGa₂Se₄. Номера образцов: 1 и 3 — образец 6, 2 — образец 3.

шения этих структур со стороны барьерного контакта (рис. 3, кривые 1 и 2) фоточувствительность доминирует в коротковолновом спектральном диапазоне, тогда как при освещении их со стороны подложек CdGa₂Se₄ всегда в области энергий фотонов $\hbar\omega > 2$ эВ в спектре $\eta(\hbar\omega)$ проявляется четкий коротковолновый порог (рис. 3, кривая 3). Последнее свидетельствует о том, что при попадании в область высокого оптического поглощения по мере удаления области фотогенерации неравновесных носителей заряда от активной области структур наступает спад η . Длинноволновая часть спектров $\eta(\hbar\omega)$ практически не зависит от геометрии освещения структур, что обусловлено объемным характером фотогенерации в области слабого оптического поглощения в кристаллах CdGa₂Se₄. Спектральная зависимость фоточувствительности барьеров Шоттки при $\hbar\omega < 1.4$ эВ хорошо описывается законом Фаулера (рис. 4, кривая 1), что позволяет связать ее с фотоэмиссией неравновесных носителей заряда. Следует отметить, что экстраполяция длинноволнового края фоточувствительности $\sqrt{\eta} \rightarrow 0$ дает высоту энергетического барьера $\xi_B \cong 0.75$ эВ, которая удовлетворительно совпадает с величиной U_0 из ВАХ этих же структур (рис. 1).

С ростом энергии фотонов выше 1.5 эВ и независимо от геометрии освещения в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ воспро-

изводимо проявляется тонкая структура в виде трех максимумов с энергиями 1.84, 2.0 и 2.05 эВ, которая может быть отнесена на счет фотоактивного поглощения с участием глубоких уровней, удаленных от одной из свободных зон на расстояниях 0.74, 0.57 и 0.52 эВ соответственно, если принять в учет ширину запрещенной зоны CdGa₂Se₄ $E_G = 2.57$ эВ при $T = 300$ К, полученную из спектров оптического поглощения [1,5]. Детальные расчеты зонного спектра тройных соединений A^{II}B₂^{III}C₄^{VI} все еще отсутствуют, поэтому природа обсуждаемой тонкой структуры спектра $\eta(\hbar\omega)$ может быть отнесена также и на счет слабых псевдопрямых межзонных переходов, которые известны для тройных полупроводников A^{II}B^{IV}C₂^V [6]. Очевидно, что для окончательного решения этого вопроса требуются дальнейшие исследования. Можно видеть, что при переходе к освещению барьеров In/CdGa₂Se₄ со стороны слоя индия (рис. 3, кривые 1 и 2) вклад длинноволновой структуры в фоточувствительность барьеров начинает значительно меняться от структуры к структуре и уже не является определяющим. Так, например, в одних структурах фоточувствительность доминирует в области фундаментального поглощения CdGa₂Se₄ (рис. 3, кривая 1). Экспоненциальный рост фоточувствительности при $\hbar\omega > 2.4$ эВ может быть охарактеризован высокой крутизной $S = \delta(\ln \eta) / \delta(\hbar\omega) \approx 20$ эВ⁻¹, что, вообще говоря, характерно для прямозонных полупроводников. Спектральная зависимость квантовой эффективности при $\hbar\omega > 2.6$ эВ, как видно из рис. 4 (кривая 2), спрямляется в типичных для прямых межзонных переходов координатах $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ и при экстраполяции $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ дает значение энергии $E_G = 2.58$ эВ, которое хорошо согласуется с данными анализа коэффициента оптического поглощения в этом кристалле [5]. Обнаруживаемый в полученных поверхностно-барьерных структурах рост η при $\hbar\omega > E_G$ и отсутствие коротковолнового спада

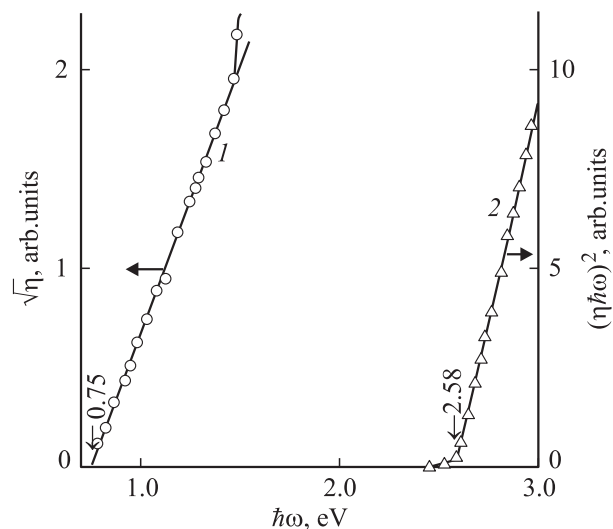


Рис. 4. Спектры η в координатах $\sqrt{\eta} - \hbar\omega$ (1) и $\sqrt{\eta\hbar\omega} - \hbar\omega$ (2) структур In/CdGa₂Se₄ (образец 6) при $T = 300$ К.

фоточувствительности вплоть до $\hbar\omega \approx 3.6$ эВ свидетельствуют о высокой эффективности разделения фотогенерированных пар.

Наряду с рассмотренным выше примером спектральной зависимости $\eta(\hbar\omega)$, достигнутой для разработанных фотопреобразователей, часто получаются также структуры, в которых фоточувствительность в области $\hbar\omega < E_G$ сравнивалась с характерной вблизи E_G , причем в спектре η таких структур возникает тонкая структура в виде четких максимумов при $\hbar\omega \cong 1.84, 2.0, 2.39, 2.70$ и 3.0 эВ. Пока нет достаточных оснований обсуждать природу этих максимумов. Важно лишь отметить, что исследования спектров фоточувствительности поверхностно-барьерных структур при стандартизированной технологии их получения позволяют наблюдать отличия в спектрах их фоточувствительности. Естественно, на наш взгляд, связать эти отличия с изменениями в физических свойствах кристаллов CdGa_2Se_4 , которые с учетом данных [1], по-видимому, могут быть приписаны возможным отклонениям от стехиометрии.

2. В разработках первых фоточувствительных структур на монокристаллах $n\text{-CdGa}_2\text{Se}_4$ мы применили также метод посадки сколотой плоскости (112) этих кристаллов на прямой оптический контакт с плоскостью слоистых монокристаллов $n\text{-InSe}$ ($n \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $U_n \approx 30 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) при $T = 300 \text{ К}$. Методика получения таких структур подобна использованной в [7]. Сама гетероструктура (ГС) создавалась после снабжения каждого из полупроводниковых соединений токоподводящими проводниками. Монокристаллическая пластина InSe монтировалась на поверхности предметного стекла и затем к ее зеркальной поверхности свежего скола (001) прижималась зеркальная плоскость (112) CdGa_2Se_4 . Благодаря эластичности $n\text{-InSe}$ и высокому совершенству поверхностей контактирующих полупроводников уже после мягкого прижима и „притирки“ касающихся плоскостей друг к другу обеспечивался плотный оптический контакт InSe с CdGa_2Se_4 [7,8]. Фиксация такого контакта и обеспечение его стабильности во времени достигнута посредством прижима CdGa_2Se_4 к плоскости (001) InSe с помощью пружины. Схематически конструкция созданных ГС приведена на вставке к рис. 5. Все полученные ГС, как правило, проявляют эффект выпрямления. Пропускное направление в этих ГС соответствует отрицательной полярности внешнего смещения на кристалле $n\text{-InSe}$ и при $U \approx 50 \text{ В}$ коэффициент выпрямления $K \approx 2\text{--}4$. Линейная аппроксимация стационарных ВАХ полученных ГС имеет вид (1), причем величины U_0 и R_0 оказались близкими к наблюдавшимся для поверхностно-барьерных структур из этих же кристаллов (см. таблицу). Следует заметить, что параметры ВАХ этих ГС оказались воспроизводимыми и не обнаруживали каких-либо деградационных явлений после приведения кристаллов InSe и CdGa_2Se_4 в контакт. Типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразова-

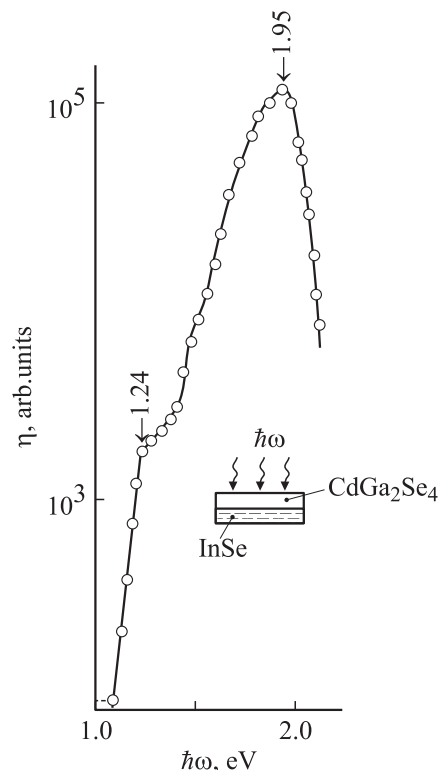


Рис. 5. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования η гетероструктур $\text{InSe}/\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ в неполяризованном свете при $T = 300 \text{ К}$. На вставке — схема структуры и геометрия ее освещения.

ния в изотипных структурах $n\text{-InSe}/n\text{-CdGa}_2\text{Se}_4$ при их освещении неполяризованным излучением со стороны широкозонной компоненты CdGa_2Se_4 представлена на рис. 5. Эти зависимости воспроизводимо демонстрируют достижение в таких гетероконтактах известного эффекта окна в отношении интенсивности падающего со стороны CdGa_2Se_4 оптического излучения [4]. Действительно, длинноволновая граница $\eta(\hbar\omega)$ по своему спектральному положению соответствует межзонным переходам в узкозонной компоненте ГС [3,7], тогда как коротковолновый спад η при $\hbar\omega > 1.95$ эВ (рис. 5) уже определяется ростом оптического поглощения в пластине CdGa_2Se_4 и соответствующим ему удалением слоя фотогенерированных неравновесных носителей заряда от активной области ГС. Преобладание фоточувствительности ГС в области их широкозонной компоненты связано с преимущественной локализацией активной области в объеме CdGa_2Se_4 , что вызвано имеющимся различием в уровне легирования компонент этих ГС. Также следует обратить внимание на детальное сходство спектров $\eta(\hbar\omega)$ ГС (рис. 5) с наблюдаемыми в поверхностно-барьерных структурах в случае их освещения со стороны пластины CdGa_2Se_4 (рис. 3, кривая 3). Это обстоятельство связано с тем, что спектры $\eta(\hbar\omega)$ в обоих типах структур определяются фотозффективным поглощением в кристалле тройного

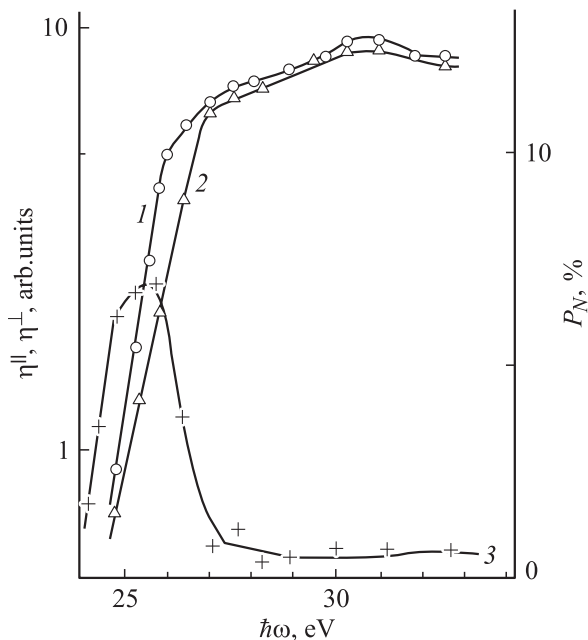


Рис. 6. Спектральные зависимости фоточувствительности (1 — $E \parallel c$, 2 — $E \perp c$) и коэффициента естественного фотоплекроизма структуры In/CdGa₂Se₄ P_N , $T = 300$ К. Освещаемая плоскость (112), образец б.

соединения CdGa₂Se₄. Максимальная вольтовая фоточувствительность ГС в связи с влиянием поглощения излучения в толще CdGa₂Se₄ смещена относительно поверхностно-барьерных структур в длинноволновую спектральную область и оказывается более низкой, чем в структурах In/CdGa₂Se₄ на этих же кристаллах (см. таблицу). По этой же причине полная ширина спектров $\eta(\hbar\omega)$ на их полувысоте δ оказывается существенно более узкой в ГС из кристаллов CdGa₂Se₄ близкого качества, чем в поверхностно-барьерных структурах.

3. Для поверхностно-барьерных структур на основе ориентированных в плоскости (112) были выполнены также первые поляризационные исследования их фоточувствительности. Как видно из рис. 6 (кривые 1 и 2), фоточувствительность поверхностно-барьерных структур In/CdGa₂Se₄ обнаруживает свойственную анизотропным кристаллам тройных полупроводников зависимость квантовой эффективности фотопреобразования η от ориентации вектора электрического поля световой волны E относительно тетрагональной оси c монокристаллов CdGa₂Se₄ [7,9,10]. Поляризационные индикатрисы η этих структур при освещении плоскости (112) и фиксированной энергии падающих фотонов вблизи ширины запрещенной зоны CdGa₂Se₄ следуют закону Малюса, причем всегда $\eta^{\parallel} > \eta^{\perp}$, где индексы „ \parallel “ и „ \perp “ указывают ориентацию E относительно c . Типичная спектральная зависимость коэффициента естественного фотоплекроизма для структур In/CdGa₂Se₄, вычислен-

ного согласно соотношению [9,10]

$$P_N = (\eta^{\parallel} - \eta^{\perp}) / (\eta^{\parallel} + \eta^{\perp}), \quad (2)$$

приведена на рис. 6 (кривая 3). Максимальное значение коэффициента естественного фотоплекроизма реализуется в окрестности прямых межзонных А-переходов в кристаллах CdGa₂Se₄ и его положительный знак находится в соответствии с правилами отбора для этих переходов [11,12]. Подчеркнем, что достигнутое в наших измерениях максимальное значение $P_N^m \cong 12\%$ вблизи E_G CdGa₂Se₄ [1] при создании структур на компланарной тетрагональной оси на пластинах CdGa₂Se₄ может быть повышено, поскольку в структурах на пластинах CdGa₂Se₄ с ориентацией (112) случай $E \parallel c$ реализован только частично. Важным представляется также тот факт, что в области $\hbar\omega > E_G$, когда включаются разрешенные оптические переходы из отщепленных подзон валентной зоны [1,2], для созданных структур In/CdGa₂Se₄ (рис. 6, кривая 3) не обнаруживается инверсия знака P_N на отрицательный, т.е. $\eta^{\parallel} > \eta^{\perp}$. Последнее свидетельствует о том, что влияние поверхностей рекомбинации в лучших из полученных структур In/CdGa₂Se₄ удалось существенно подавить [9].

Таким образом, проведенные исследования демонстрируют возможности использования монокристаллов CdGa₂Se₄ для создания широкодиапазонных фотопреобразователей как естественного, так и линейно поляризованного оптических излучений. Естественный фотоплекроизм структур на основе монокристаллов CdGa₂Se₄ оказывается селективным и определяется межзонными А-переходами в этом полупроводнике, как и в случае тройных соединений A^{II}B^{IV}C^V и A^IB^{III}C₂^{VI} [9,10].

Список литературы

- [1] А.Н. Георгобиани, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. ФТП, **19**, 193 (1985).
- [2] В.Н. Bairamov, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'. MRS Bulletin, **23**, 41 (1998).
- [3] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой (М., Наука, 1975).
- [4] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1975).
- [5] R. Vacewicz. Phys. Lett., **79A**, 121 (1979).
- [6] J.L. Shay, J.W. Wernick. *Ternary chalcopyrite semiconductors* (N. Y., Pergamon Press, 1975).
- [7] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **28**, 2129 (1994).
- [8] Н.Н. Константинова, М.А. Магомедов, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **26**, 588 (1992).
- [9] Ю.В. Рудь. Изв. вузов. Физика, **29** (8), 68 (1986).
- [10] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **33**, 513 (1999).
- [11] Ф.М. Гашидзе, Э.Ш. Керимова. Препринт № 21 ИФ АН АзССР (Баку, 1980).
- [12] В.Л. Панюгин, Б.Э. Понедельников, А.Э. Розенсон, В.И. Чижиков, Изв. вузов. Физика, **22** (8), 57 (1979).

Редактор Л.В. Беляков

The photosensitive structures on CdGa_2Se_4 single crystals

A.A. Vaipolin, Yu.A. Nikolaev, I.K. Polushina,
V.Yu. Rud'*, Yu.V. Rud', E.I. Terukov, N. Fernelius†

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russian

* St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russian

† Air Force Wright Lab.,
Wright Patterson AFB, OH, USA

Abstract The first photosensitive structures on CdGa_2Se_4 single crystals were produced: In/ CdGa_2Se_4 surface-barrier structures and InSe/ CdGa_2Se_4 heterostructures. The current-voltage characteristics and spectra of the quantum efficiency of obtained structures were studied. The polarization photosensitivity of the In/ CdGa_2Se_4 structures was found. The processes of the photosensitivity of the structures with the account of the photoactive absorption in CdGa_2Se_4 crystals both in fundamental and in doped material spectra were discussed. The authors draw the conclusion about possible practical applications of CdGa_2Se_4 single crystals as a photoconverter of the natural and linearly polarized optical irradiation.