

©1994 г.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ CuAlSe_2 И ДИОДНЫХ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

И.В.Боднарь, В.Ю.Рудь,† Ю.В.Рудь†

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220069, Минск, Беларусь

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

(Получена 30 марта 1994 г. Принята к печати 4 апреля 1994 г.)

Приведены результаты комплексного исследования спектральных зависимостей оптического поглощения и фотолюминесценции однородных монокристаллов $p\text{-CuAlSe}_2$, а также фоточувствительности поверхностно-барьерных структур и гетеропереходов на их основе. Обнаружена и исследована анизотропия пропускания, фотоактивного поглощения и излучательных переходов. Установлено соответствие наблюдаемой анизотропии оптических процессов с правилами отбора.

Лиселенид меди и алюминия CuAlSe_2 относится к широкозонным полупроводникам типа $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ с решеткой халькопирита D_{2d}^{12} и благодаря наличию прямых межзонных переходов с энергией $E_g \simeq 2.68$ эВ при комнатной температуре считается перспективным материалом для создания люминесцентных источников света на синюю область [1,2]. Однако решение указанной проблемы тормозится большими технологическими трудностями получения совершенных монокристаллов $(\text{CuAl})\text{C}_2^{\text{VI}}$ и, особенно, управления их оптоэлектронными свойствами. До сих пор широко изучались только спектры отражения и фотолюминесценции в тесной связи с применением разнообразных технологий, что привело к обнаружению экситонного излучения в эпитаксиальных слоях CuAlSe_2 [3-7]. В данной работе представлены результаты комплексного изучения оптоэлектронных явлений в однородных объемных кристаллах $p\text{-CuAlSe}_2$ и диодных структурах на их основе. Особое внимание при этом уделено проявлению анизотропии в различных оптоэлектронных эффектах.

Исследовались однородные монокристаллы p -типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho = (10^4 - 10^6)$ Ом·см при $T = 300$ К. Кристаллы имели решетку халькопирита с параметрами, совпадающими в пределах точности с имеющимися в литературе [2]. Для исследований

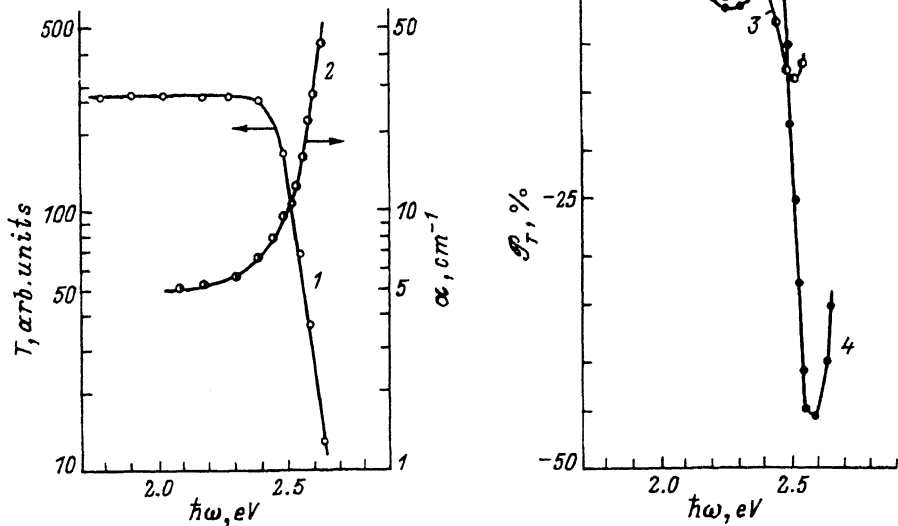


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициентов оптического пропускания T (1) и поглощения α (2), а также линейного дихроизма оптического пропускания P_T (3, 4) монокристаллов $p\text{-CuAlSe}_2$. $T = 300$ К. Ориентация пластин (100). d , мкм: 1, 2 и 4 — 110, 3 — 1100.

приготавливались пластины со средними размерами $5 \times 5 \times 1$ мм³, ориентированные в плоскостях {100} и {001}. При измерениях оптического пропускания и фоточувствительности образцы освещались широкоапертурным пучком естественного или линейно поляризованного излучения вдоль нормали к освещаемой плоскости. Стационарная фотолюминесценция возбуждалась излучением аргонового ($\lambda_{\text{ex}} = 515, 497, 488, 477$ и 458 нм) или азотного ($\lambda_{\text{ex}} = 337$ нм) лазеров, что позволяло осуществлять возбуждение с энергиями фотонов 2.41, 2.50, 2.54, 2.60, 2.71 и 3.70 эВ соответственно. Люминесцентное излучение регистрировалось вдоль нормали к плоскости, на которую падало возбуждающее излучение. Поверхность пластин полировалась механически, а в ряде случаев использовались плоскости естественных сколов. В качестве омических контактов пригодными оказались слои химически осажденной меди, к которой с помощью пайки чистым индием прикреплялись проводники. Сканирование пластин возбуждающим лучом показало, что фотонапряжение в исследованных образцах $p\text{-CuAlSe}_2$ не возникает. Это указывает на недостаточную электрическую однородность выращенных монокристаллов.

На рис. 1 показана типичная спектральная зависимость оптического пропускания T одной из пластин $p\text{-CuAlSe}_2$ в неполяризованном излучении. Во всех образцах одинаковой толщины быстрое понижение величины T наступает при энергии фотонов $\hbar\omega > 2.4$ эВ, как и для выращенных газотранспортным методом кристаллов $p\text{-CuAlSe}_2$ [4]. Следует подчеркнуть, что величина коэффициента оптического пропускания и его спектральный ход оказались хорошо воспроизводимыми для образцов, получаемых использованным нами методом направленной

кристаллизации расплава. Расчеты коэффициента оптического поглощения выполнялись по обычной формуле

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(A + \sqrt{A^2 + R^2} \right),$$

где $A = (1 - R)/2T$, d — толщина пластин 1.2, 0.5 и 0.11 мм, коэффициент отражения $R \simeq 0.30$. Как следует из рис. 1, при $\hbar\omega > 2.5$ эВ коэффициент оптического поглощения увеличивается по экспоненциальному закону, который для полученных образцов характеризуется крутизной $S_\alpha = d(\ln \alpha)/d(\hbar\omega) \simeq 12$ эВ⁻¹. Экспоненциальный рост α связан с наступлением прямых межзонных А-переходов в CuAlSe₂ [5], а достаточно низкая величина S_α , по-видимому, обусловлена влиянием электрических полей заряженных дефектов на процессы краевого поглощения. Для продвижения в области более высоких коэффициентов поглощения требуется приготовление более тонких пластин ($d \leq 1$ мкм), что оказалось затруднительным из-за их разрушения.

На ориентированных пластинах были выполнены также поляризационные измерения оптического пропускания. При освещении пластин с ориентацией (001) коэффициент T оказался изотропным и независимым от положения электрического вектора световой волны \mathbf{E} , тогда как при освещении компланарных тетрагональной оси с плоскостей, например (100), в определенной спектральной области наблюдалась зависимость T от азимутального угла между \mathbf{E} и c — закон Малюса. Максимальная амплитуда поляризационного отношения T^\perp/T^\parallel достигалась с приближением к области фундаментального поглощения в CuAlSe₂ [2]. При этом оказалось, что поляризационная разность $\Delta T = T^\parallel - T^\perp$ имеет отрицательный знак. Это находится в полном соответствии с правилами отбора для прямого перехода $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ в CuAlSe₂ [2,4], который преимущественно разрешен в поляризации $\mathbf{E} \parallel c$.

Спектральная зависимость линейного дихроизма оптического пропускания

$$\mathcal{P}_T = \frac{T^\parallel - T^\perp}{T^\parallel + T^\perp}$$

для двух пластин CuAlSe₂ с различными толщинами (рис. 1) свидетельствует о том, что его знак отрицательный, а максимум амплитуды достигается в области фундаментального поглощения. Величина дихроизма \mathcal{P}_T и его максимум смещаются в коротковолновую область с уменьшением толщины пластин.

Исследования фотolumинесценции кристаллов p -CuAlSe₂ показали, что использованный метод выращивания приводит к проявлению в таком веществе интенсивной широкой полосы в примесной области спектра. На рис. 2 представлены типичные спектральные зависимости фотolumинесценции при 300 и 77 К в зависимости от энергии фотонов возбуждающего излучения и его интенсивности. Как видно из рис. 2, в исследованной области температур спектральная зависимость фотolumинесценции состоит из широкой полосы, полуширина которой на полувысоте $\delta_{1/2} \simeq (0.33 - 0.39)$ эВ при 300 К подчиняется гауссовскому распределению. При увеличении энергии возбуждающих квантов или

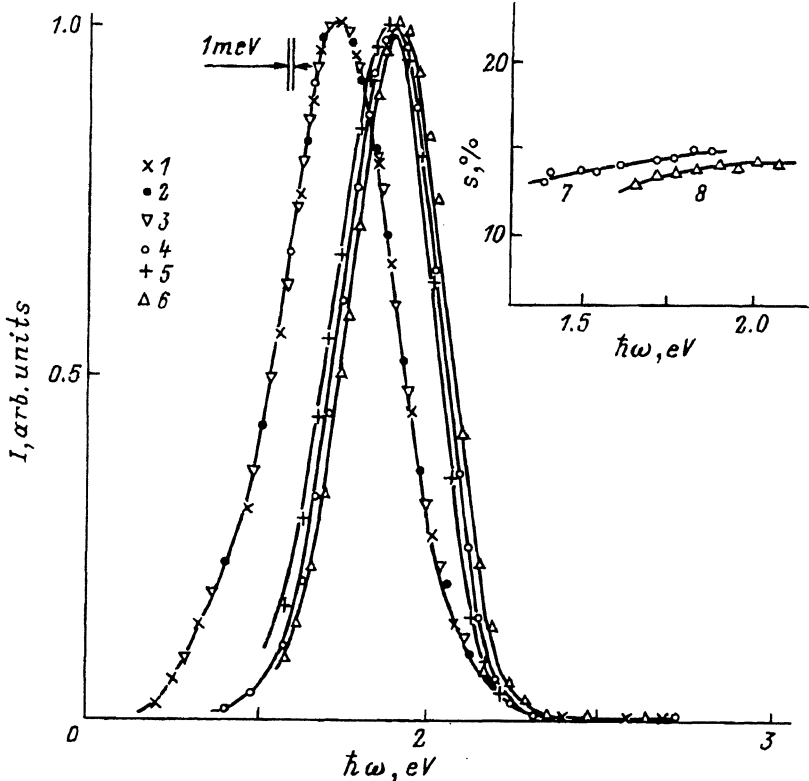


Рис. 2. Спектральные зависимости интенсивности фотолюминесценции I (1-6) и степени линейной поляризации s (7, 8 — на вставке) монокристаллов p -CuAlSe₂. Ориентация пластин (100). Энергия фотонов возбуждения $\hbar\omega_{ex}$, эВ: 1, 4, 5 — 2.71, 2 — 2.54, 3 — 2.41, 6 — 3.7. T, K : 1-3, 7 — 300, 4-6, 8 — 77.

интенсивности спектральный контур этой полосы практически не претерпевает изменений, но наблюдается смещение максимума и крыльев полосы в коротковолновую область. В отличие от данных работы [3] на исследованных нами образцах изменение энергии возбуждающих фотонов от 2.41 до 3.7 эВ не вызывало сильного смещения максимума полосы в коротковолновую область на ≈ 0.23 эВ. Следует указать, что заметное смещение максимума полосы происходит только с переходом от возбуждения аргоновым лазером к азотному. Это смещение обычно не превышает 30 мэВ. Понижение температуры от 300 до 77 К сопровождается увеличением \approx в 10 раз эффективности фотолюминесценции и смещением максимума полосы в коротковолновую область со скоростью $\approx -6 \cdot 10^{-4}$ эВ/К (при фиксированных значениях интенсивности и энергии фотонов возбуждающего излучения), что может быть связано с температурной зависимостью E_g . Важно отметить, что в полученных кристаллах при возбуждении фотолюминесценции от шлифованной поверхности и от естественных сколов, как и в случае газофазных методов выращивания [4], не удалось наблюдать краевое рекомбинационное излучение, а яркую широкополосную люминесценцию можно отнести к излучательным переходам с участием глубоких

уровней дефектов решетки. По-видимому, отмеченная выше зависимость спектрального контура полосы от интенсивности возбуждения (рис. 2) может быть свидетельством донорно-акцепторного механизма излучательных переходов.

Поляризационные измерения фотолюминесценции аналогичных полос в CuAlSe_2 уже проводились и в них сообщалось о том, что широкополосное излучение неполяризовано [8]. Для исследованных кристаллов интенсивность фотолюминесценции в исследованной области температур оказалась поляризационно-независимой только при ее анализе вдоль направления (001), но как только происходило отклонение от этого направления, степень поляризации излучения

$$s = \frac{I^{\parallel} - I^{\perp}}{I^{\parallel} + I^{\perp}}$$

становилась отличной от нуля. Поляризационные индикатрисы фотолюминесценции, как и оптического пропускания, следовали при этом закону Малюса, а в пределах полос поляризационные отношения $I^{\parallel}/I^{\perp} > 0$. Знак поляризационной разности интенсивностей фотолюминесценции $p\text{-CuAlSe}_2$ оказался в полном соответствии с симметрией кристалла, и, следовательно, обнаруженная анизотропия рекомбинационного излучения определяется естественной тетрагональной деформацией кристаллов с решеткой халькопирита. Степень линейной поляризации s фотолюминесценции CuAlSe_2 в пределах полосы остается практически постоянной (рис. 2), а ее положительный знак отвечает правилам отбора для межзонного A -перехода и это позволяет считать, что волновые функции уровней дефектов, ответственных за наблюдаемое излучение, имеют симметрию ближайших свободных зон. Наблюдаемое соответствие анизотропии оптического пропускания и фотолюминесценции также позволяет сделать вывод о выполнении в случае CuAlSe_2 закона Кирхгофа о соответствии между процессами поглощения и излучения. Величины степени поляризации излучения в CuAlSe_2 находятся в соответствии с наблюдавшимися ранее для кристаллов другого соединения этого класса AgInS_2 в области примесного излучения [9]. Следует также отметить, что на кристаллах CuAlSe_2 нами обнаружена рентгенолюминесценция, закономерности которой аналогичны описанной выше фотолюминесценции.

В связи с трудностями получения тонких образцов для обеспечения возможности проведения исследований в глубине фундаментального поглощения были предприняты попытки создания диодных структур на основе монокристаллов $p\text{-CuAlSe}_2$ и исследования фотоотклика таких структур (рис. 3). С этой целью изготовлялись поверхностьнобарьерные структуры In-p-CuAlSe_2 и гетеропереходы $n\text{-InSe-p-CuAlSe}_2$.

При комнатной температуре структуры In-p-CuAlSe_2 обнаруживают фоточувствительность к интенсивности излучения в широкой спектральной области от 1.2 до 3.5 эВ. При освещении со стороны слоя индия фоточувствительность больше, чем с обратной стороны структуры, и кристалл $p\text{-CuAlSe}_2$ всегда заряжается положительно. При $\hbar\omega < 2.5$ эВ фотоактивное поглощение лежит в области прозрачности CuAlSe_2 , по-видимому, обусловлено уровнями дефектов и не зависит от геометрии освещения. Резкий экспоненциальный рост фоточувствительности η при $\hbar\omega > 2.5$ эВ согласуется с данными по оптическо-

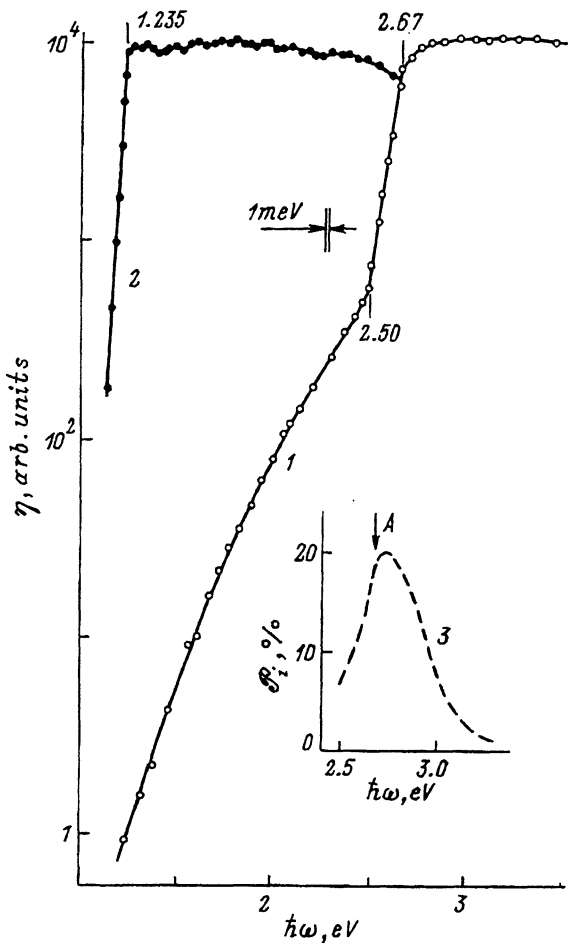


Рис. 3. Спектральные зависимости фоточувствительности для структур In-CuAlSe_2 (1) и InSe-CuAlSe_2 (2), а также коэффициента естественного фотохроизма (3 — на вставке) структуры In-CuAlSe_2 . $T = 300 \text{ K}$. Фоточувствительность определялась как отношение фототока к числу падающих фотонов. На вставке стрелкой A показана энергия перехода $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7$. 1, 3 — облучение со стороны In , 2 — со стороны CuAlSe_2 .

му поглощению (рис. 1) и ему отвечает близкое значение крутизны $S_i \approx 13 \text{ эВ}^{-1}$ (300 K). Четкий излом в спектрах при $\hbar\omega = 2.67 \text{ эВ}$ совпадает с значением ширины запрещенной зоны E_g (300 K) для CuAlSe_2 [1] и поэтому его можно отнести к A -переходу. В области энергий фотонов $\hbar\omega > 2.7 \text{ эВ}$ фоточувствительность структур In-p-CuAlSe_2 сохраняется практически неизменной в результате эффективного разделения фотоносителей.

Поляризационные измерения фоточувствительности структур In-p-CuAlSe_2 обнаружили проявление в них естественного фотохроизма [10] при освещении плоскостей, содержащих ось c . Структуры, созданные на основе пластин с ориентацией (001), обладают фоточувстви-

тельностью только в отношении интенсивности излучения. Как следует из вставки к рис. 3, естественный фотоплетохроизм

$$P_i = \frac{\eta^{\parallel} - \eta^{\perp}}{\eta^{\parallel} + \eta^{\perp}}$$

в структуре In-*p*-CuAlSe₂ в соответствии с правилами отбора для А-перехода [2] имеет положительный знак и его максимум локализован вблизи энергетического положения этого перехода, как и в случае известных энергетических барьеров на прямозонных кристаллах с решеткой халькопирита. Коротковолновый спад P_i в области $\hbar\omega > 2.8$ эВ в соответствии с моделью энергетического спектра CuAlSe₂ определяется включением В- и С-переходов, которые преобладают в поляризации $E \perp c$ [4]. Невысокие значения коэффициента фотоплетохроизма в полученных структурах могут быть обусловлены недостаточным совершенством кристаллов и дальнейшие исследования позволят вернуться к более обстоятельному обсуждению этого вопроса.

Еще один тип энергетического барьера впервые был реализован наложением свежесколотой плоскости *n*-InSe на механически полированные плоскости *p*-CuAlSe₂. На рис. 3 приведена спектральная зависимость fotocувствительности одной из таких структур при ее освещении со стороны *p*-CuAlSe₂. Как видно, такие структуры обладают практически постоянной fotocувствительностью между ширинами запрещенных зон контактирующих полупроводников, причем вольтовая fotocувствительность составляет $\approx 10^3$ В/Вт и токовая $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ мА/Вт. Длинноволновый экспоненциальный край fotocувствительности таких структур определяется межзонным поглощением в узкозонной компоненте. Спектральный диапазон fotocувствительности структур *n*-InSe-*p*-CuAlSe₂ удовлетворяет требованиям солнечной фотоэнергетики и позволяет отнести эту систему к числу перспективных для создания широкополосных фотопреобразователей.

Список литературы

- [1] M. Bettini. Sol. St. Commun., **13**, 599 (1973).
- [2] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications* (N.Y., Pergamon, 1975).
- [3] S. Chichibu, M. Shichikura, J. Ino, S. Matsumoto. J. Appl. Phys., **70**, 1648 (1991).
- [4] S. Shirakata, S. Chichibu, S. Matsumoto, S. Isomura. Jpn. J. Appl. Phys., **32**, L167 (1993).
- [5] S. Chichibu, S. Matsumoto, S. Shirakata, S. Isomura, H. Higuchi. Appl. Phys. Lett., **62**, 3306 (1993).
- [6] S. Chichibu, A. Iwai, S. Matsumoto, H. Higuchi. J. Cryst. Growth, **126**, 635 (1993).
- [7] S. Chichibu, S. Shirakata, R. Sudo, M. Uchida, Y. Harada, S. Matsumoto, H. Higuchi, S. Isomura. *Abstracts ICTMC-9* (Japan, Yokohama, 1993) p. 91.
- [8] N. Yamamoto. Japan. J. Appl. Phys., **15**, 1909 (1976).
- [9] А.А. Абдурахимов, З.А. Паримбеков, Ю.В. Рудь. Укр. физ. журн., **28**, 121 (1983).
- [10] Ю.В. Рудь. Изв. вузов СССР. Физика, **29**, 68 (1986).

Редактор Т.А. Полянская

Optoelectronic Phenomena in CuAlSe_2 Single Crystals and Diode Structures on Their Base

I. V. Bodnar', V. Yu. Rud',[†] and Yu. V. Rud'[†]

Belorussian State University on Informatics and Radioelectronics, 220069, Minsk, Belorussia

[†] A.F. Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021, St. Petersburg, Russia
