

© 1994 г.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО-БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУР In/*p*-CuGaS₂

И.В.Боднарь,* В.Ю.Рудь, Ю.В.Рудь

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220600, Минск, Беларусь
Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 29 апреля 1994 г. Принята к печати 10 мая 1994 г.)

На основе выращенных газотранспортным методом монокристаллов *p*-CuGaS₂ получены фоточувствительные поверхностно-барьерные структуры In/CuGaS₂. Выполнены исследования электрических и фотоэлектрических свойств этих структур, а также фотолюминесценции однородных кристаллов. Обнаружена и исследована поляризационная фоточувствительность структур In/*p*-CuGaS₂, установлен экситонный характер особенностей длинноволнового края фоточувствительности. Показано, что поляризационная зависимость фототока находится в соответствии с правилами отбора для межзонных оптических переходов в CuGaS₂. Сделан вывод о возможностях использования полученных структур в качестве широкополосных фотопреобразователей интенсивности излучения, «слепых» по отношению к излучению с энергией фотонов менее 2.45 эВ, а также селективных фотоанализаторов коротковолнового излучения.

Дисульфид меди и галлия CuGaS₂ относится к числу наиболее перспективных среди соединений A^{IV}B^{III}C₂^{VI} материалов для оптоэлектронных устройств коротковолнового диапазона [1]. Большая ширина запрещенной зоны (2.530 эВ при 2 К [2]) и наличие прямых межзонных переходов определяют возможности создания из CuGaS₂ светодиодов зеленого цвета [1,3,4]. По этой причине, по-видимому, главный упор в изучении этого соединения был сделан на измерения спектров фотолюминесценции и электроотражения в тесной связи с условиями выращивания [4-10]. Что касается диодных структур, то в случае CuGaS₂ была использована способность соединения сохранять *p*-тип проводимости и поэтому исследователи пошли по пути создания гетероконтактов CuGaS₂/A^{IV}B^{VI}, которые не обнаружили электролюминесценцию [1,11]. В настоящей работе представлены результаты исследования фотоэлектрических свойств поверхностно-барьерных структур на основе CuGaS₂ в линейно поляризованном излучении.

Монокристаллы выращивались методом химических газотранспортных реакций с использованием иода в качестве переносчика. Методика выращивания описана в работе [12]. Состав полученных кристаллов определяли с помощью химического анализа, данные которого показали, что состав их соответствует формульному, т.е. компоненты находятся в соотношении 1:1:2. Параметры кристаллической решетки, рассчитанные по методу наименьших квадратов, составляют $a = 5.352 \pm 0.002 \text{ \AA}$ и $c = 10.48 \pm 0.01 \text{ \AA}$, что согласуется с данными [12]. Микрорентгеноспектральный зондовый анализ также подтвердил, что состав кристаллов соответствует (в пределах точности) стехиометрии соединения CuGaS_2 . Выращенные кристаллы представляли обычно набор пластинчатых и призматических кристаллов светло-оранжевого цвета с наиболее развитой зеркальной поверхностью, соответствующей плоскости (112). Кристаллы были однородно окрашены, без включений, но иногда содержали полости. В особенности, это характерно для кристаллов в виде призм вдоль направления [111].

В качестве омических контактов к кристаллам CuGaS_2 , которые получают по этому методу выращивания только p -типа проводимости, пригодными оказались химически осажденные слои меди. Удельное сопротивление этих образцов было $10^7 - 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 300 К. Попытка наблюдать фотонапряжение при освещении кристаллов сфокусированным (диаметр $< 0.2 \text{ мм}$) интегральным светом привела к выводу, что использованный метод обеспечивает получение электрически однородных образцов. Фотонапряжение возникало, как правило, при освещении контактов индия с естественной поверхностью $p\text{-CuGaS}_2$. Стацио-

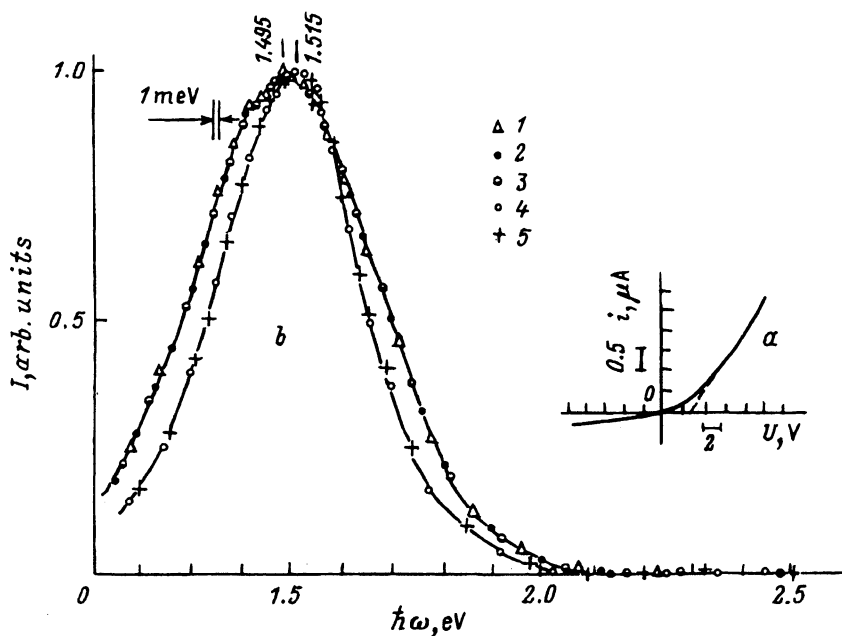


Рис. 1. *a* — стационарная вольт-амперная характеристика поверхностно-барьерной структуры $\text{In}/p\text{-CuGaS}_2$ [$T = 300 \text{ К}$. Ориентация пластины (112)]. *b* — спектральная зависимость фотолуминесценции монокристалла $p\text{-CuGaS}_2$. ($T, \text{ К}$: 1-3 — 300; 4, 5 — 77).

нарная вольт-амперная характеристика таких контактов обнаружила выпрямление, которое достигало в лучших образцах 10^2 при напряжениях смещения до 2 В при 300 К (рис. 1,а). Прямая ветвь таких структур отвечает положительной полярности внешнего смещения и следует соотношению

$$U = U_0 + R \cdot I,$$

где $U_0 = 2.0-2.3$ В, а $R = 10^5-10^7$ Ом для разных структур.

Кристаллы p -CuGaS₂ обнаруживают яркую, темно-красного цвета люминесценцию, которая при возбуждении излучением аргонового или азотного лазеров при охлаждении кристаллов от 300 до 77 К усиливается на 1.5-2.0 порядка. Типичные спектры стандартной фотolumинесценции при 300 и 77 К для одного из полученных кристаллов приведены на рис. 1,б. Видно, что излучение наблюдается только в примесной области спектра в виде широкой полосы. С понижением температуры от 300 до 77 К полуширина полосы на ее полувысоте $\delta_{1/2}$ понижается от 850 до 650 мэВ, причем ее асимметрия возрастает. Так, если при 300 К полуширина длинноволнового крыла $\delta_{1/2}^{LW} \approx 440$ мэВ, а коротковолнового $\delta_{1/2}^{SW} \approx 410$ мэВ, то при 77 К $\delta_{1/2}^{LW} \approx 360$ мэВ, тогда как $\delta_{1/2}^{SW} \approx 290$ мэВ. Изменения плотности потока L и длины возбуждающего излучения λ_e практически не отражаются на спектральном контуре и энергетическом положении максимумов, что указывает на обычный характер излучательных переходов между свободными зонами и уровнями дефектов. С учетом результатов работы [5] наблюдаемую полосу можно трактовать как следствие изменения отклонения от стехиометрического состава CuGaS₂ в процессе роста в сторону избыточного содержания галлия. Однако при этом следует подчеркнуть, что в изученных в данной работе кристаллах максимум полосы смещен на 200 мэВ в длинноволновую область, а краевое излучение настолько подавлено, что его не удается наблюдать вообще. Необходимо отметить, что при возбуждении фотolumинесценции из различных микрообъемов CuGaS₂ при сканировании их поверхности наблюдалась полная воспроизводимость интенсивности и спектрального контура фотolumинесценции при 300 и 77 К. Это обстоятельство позволяет сделать вывод о высокой однородности получаемых указанным выше методом кристаллов CuGaS₂ в отношении излучательных процессов.

Поверхностно-барьерные структуры на основе кристаллов p -CuGaS₂ с яркой люминесценцией при их освещении со стороны барьерного контакта из чистого индия обнаружили фоточувствительность по отношению к интенсивности падающего излучения. Кристалл независимо от места попадания светового зонда на структуру и энергии фотонов заряжается положительно. Вольтовая фоточувствительность этих структур достигает 10^3 В/Вт, а токовая — ≈ 5 мкА/Вт и пока ограничена высоким сопротивлением p -CuGaS₂.

Спектр фоточувствительности одной из таких структур In/ p -CuGaS₂ при 300 К в естественном излучении представлен на рис. 2. Резкий длинноволновый экспоненциальный рост фоточувствительности характеризуется высокой крутизной, ≈ 200 эВ⁻¹, характерной для прямозонных полупроводников, к которым относится и CuGaS₂ [1]. Четкие особенности на длинноволновом краю фоточувствительности при энергиях фотонов $\hbar\omega_A^{ex} = 2.453$ эВ и $\hbar\omega_{B,C}^{ex} = 2.584$ эВ с учетом [4-6] сле-

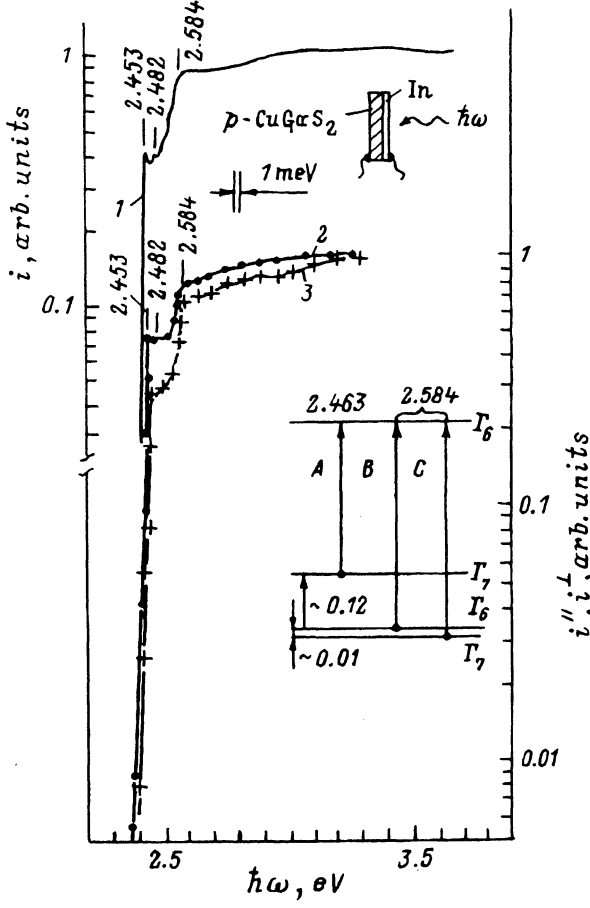


Рис. 2. Спектральные зависимости фоточувствительности структуры In/p-CuGaS₂ в естественном (1) и линейно поляризованном излучении (2,3). T = 300 К. Освещаемая плоскость (112). 2 — номинальная поляризация E || c, 3 — E ⊥ c. На вставке — схема освещения, структуры зон и правила отбора оптических переходов в центре зоны Бриллюэна [5].

дует приписать поглощению с участием экситонов, связанных с верхней Γ_7 и отщепленными кристаллическим полем валентными зонами Γ_6 и Γ_7 (рис. 2). Тогда пик при $\hbar\omega_A = 2.482$ эВ можно приписать межзонному A-переходу, поскольку разница между его энергетическим положением и $\hbar\omega_A^{ex}$ отвечает энергии связи экситона в CuGaS₂ [13]. Как и в случае электроотражения и фоточувствительности, особенность при $\hbar\omega_{B,C}^{ex} = 2.584$ эВ (рис. 2, кривая 1) оказывается неразрешенной, что обусловлено низким спин-орбитальным расщеплением этих подзон. Отсутствие выраженного коротковолнового спада фоточувствительности структур In/p-CuGaS₂ следует связывать с эффективным разделением фотогенерированных пар в электрическом поле поверхностного барьера. Следовательно, полученные структуры обладают выраженным широкополосным эффектом в отношении интенсивности излучения. С учетом энергетического положения резкой длинноволновой границы фоточувствительности можно сделать вывод о том, что полученные структуры могут найти применение в качестве широкополосных фотопреобразователей, «слепых» по отношению к излучению с энергией фотонов ниже 2.45 эВ при 300 К. Если же такие структуры освещать с противоположной барьерному контакту стороны, то легко достичь

и узкоселективный режим фотопреобразования излучения с энергией фотонов $\approx 2.45 \text{ эВ}$.

При освещении структур $\text{In}/p\text{-CuGaS}_2$ вдоль нормали к плоскости (112) обнаруживается поляризационная фоточувствительность. Поскольку тетрагональная ось с при этом некомпланарна с освещаемой плоскостью (112) этих структур, то поляризация $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ достигается лишь номинально и поэтому очевидно, что в последующем создании структур на плоскостях (100) либо (110) позволит увеличивать поляризационную фоточувствительность и обеспечить «чистую» поляризацию $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Поляризационные индикатрисы фототока структур $\text{In}/p\text{-CuGaS}_2$ следуют периодическому закону

$$i_\varphi = i^\perp \cos^2 \varphi + i^\parallel \sin^2 \varphi,$$

где i^\parallel и i^\perp фототоки, отвечающие поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ соответственно. Во всей области фоточувствительности полученных структур поляризационное отношение $i^\parallel/i^\perp > 1$, что соответствует правилам отбора для межзонного A -перехода [4]. Спектральные зависимости фоточувствительности в поляризациях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ оказываются сходными (рис. 2, кривые 2 и 3), в них присутствуют четкие экситонные особенности. В соответствии с правилами отбора фототок в области A -экситона доминирует в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, тогда как в области неразрешенной особенности B -, C -экситонов наблюдается резкое увеличение фототока в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ из-за того, что эти переходы доминируют именно в такой поляризации.

Спектральная зависимость естественного фотолюминесценции для структур $\text{In}/p\text{-CuGaS}_2$ характеризуется резким максимумом в области переходов с участием A -экситонов (рис. 3). Положительный знак соответствует правилам отбора для A -переходов, а достигнутая его величина $\approx 35\%$ в случае структур с ориентацией типа (100) должна быть выше. Резкий коротковолновый спад положительного фотолюминесценции связан с включением B - и C -переходов, которые доминируют уже в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. На рис. 3 представлена также типичная спектральная зависимость поляризационной разности фототока Δi (кривая 2), являющаяся эквивалентом поляризационной квантовой эффективности [14]. Видно, что поляризационная разность фототока также имеет вид кривой с максимумом, отвечающим прямым A -переходам. Эта закономерность типична для структур на кристаллах с решеткой халькопирита [14].

Если принять в учет, что азимутальная фоточувствительность [14]

$$\Phi \sim \mathcal{P}_N \Delta i,$$

тогда можно сделать вывод, что в диодных структурах на основе $\text{In}/p\text{-CuGaS}_2$ максимальная азимутальная фоточувствительность реализуется вблизи энергии A -перехода. Следовательно, поверхностно-барьерные структуры $\text{In}/p\text{-CuGaS}_2$ могут быть использованы в качестве коротковолновых фотоанализаторов линейно поляризованного света.

В заключение авторы считают приятным долгом выразить признательность проф. С. Изумуре за предоставленные отписки его работ по кристаллам CuGaS_2 и обсуждение проблем исследования халькопиритных соединений $A^{\text{IV}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$.

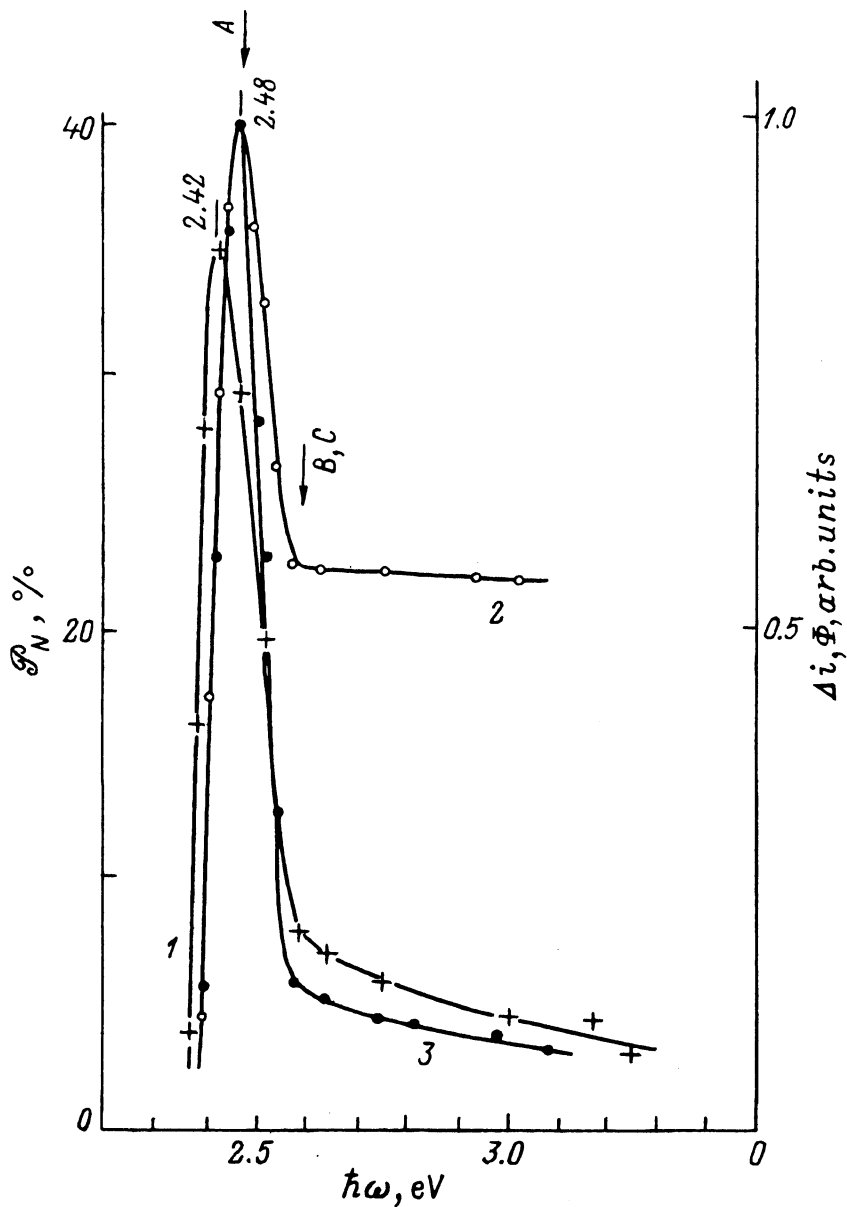


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента естественного фотоплекроизма (1), поляризационной разности фототока $\Delta i = i^{\parallel} - i^{\perp}$ (2) и азимктальной фоточувствительности (3) структуры $\text{In}/p\text{-CuGaS}_2$. $T = 300$ К. Освещаемая плоскость (112). Стрелки А, В, С указывают энергию переходов [5].

- [1] S. Wagner. *Topics in Applied Physics*, v. 17. *Electroluminescence*, ed. by J.I.Pankova (Springer-Verlag, N.Y., 1977) p. 171.
- [2] B. Tell, J.L. Shay, H.M. Kasper. *Phys. Rev. B*, **4**, 2463 (1971).
- [3] S. Wagner. *J. Appl. Phys.*, **45**, 246 (1974).
- [4] S. Shikakata, K. Marakami, S. Isomura. *Japan. J. Appl. Phys.*, **27**, 1780 (1988).
- [5] S. Shirakata, K. Marakami, S. Isomura. *Japan. J. Appl. Phys.*, **28**, 1728 (1989).
- [6] S. Shirakata, S. Isomura. *J. Appl. Phys.*, **70**, 7051 (1988).
- [7] S. Shirakata, S. Isomura. *Japan. J. Appl. Phys.*, **30**, 1666 (1991).
- [8] T. Miyazahi, S. Shirakata, S. Isomura. *Japan. J. Appl. Phys.*, L1850 (1991).
- [9] S. Shirakata, K. Saiki, S. Isomura. *J. Appl. Phys.*, **68**, 291 (1988).
- [10] S. Shirakata, T. Miyazahi, S. Isomura. *Mater. Sci. Forum*, **117**, 489 (1993).
- [11] T. Matsumoto, H. Nakanishi, T. Ishida. *Japan. J. Appl. Phys.*, **26**, L1263 (1987).
- [12] I.V. Bodnar, I.T. Bodnar, A.A. Vaipolin. *Cryst. Rev. Techn.*, **19**, 1553 (1984).
- [13] B. Tell, H.M. Kasper. *Phys. Rev. B*, **7**, 740 (1973).
- [14] Ю.В. Рудь. *Изв. вузов СССР. Физика*, **29**, 68 (1986).

Редактор В.В.Чалдышев

