

©1994 г.

## ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СТРУКТУРАХ In/p-AgGaS<sub>2</sub>

Ю.В.Рудь,\* В.Ю.Рудь,\* И.В.Боднарь, Л.Г.Березуцкий

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 монокристаллов AgGaS<sub>2</sub> созданы фоточувствительные поверхностно-барьерные структуры. Исследована фоточувствительность структур In/p-AgGaS<sub>2</sub> в естественном и линейно поляризованном излучении, а также фотолуминесценция монокристаллов AgGaS<sub>2</sub>. Обсуждается анизотропия фоточувствительности и излучательных переходов с учетом правил отбора для межзонных переходов. Сделан вывод о возможности практических применений полученных структур в поляризационной оптоэлектронике.

Тиогаллат серебра принадлежит к широкому семейству полупроводников A<sup>I</sup>B<sup>III</sup>C<sub>2</sub><sup>VI</sup> [1,2]. Благодаря высокой нелинейной восприимчивости и прямым межзонным переходам AgGaS<sub>2</sub> является перспективным материалом для нелинейной оптики, а также для оптоэлектронных устройств коротковолнового диапазона. По мере развития физико-технологических исследований происходит непрерывное расширение работ по изучению дефектной структуры в этом полупроводнике [3-10]. Комплексные исследования излучательных процессов позволили выявить условия образования центров, ответственных за голубое, зеленое и красное излучение. Наряду с этим следует отметить несколько работ по фотопроводимости кристаллов AgGaS<sub>2</sub> [5,10], свидетельствующих о наличии в этом соединении фоточувствительности, связанной с фотоактивным поглощением на уровнях дефектов, а также межзонными переходами. Несмотря на одно из самых высоких значений естественной тетрагональной деформации решетки халькопирита у AgGaS<sub>2</sub> среди тройных полупроводников [1], какие-либо данные по анизотропии фотоактивного поглощения в этом соединении в литературе не приводились. Нет в литературе сведений и по созданию диодных структур в AgGaS<sub>2</sub> [1,2]. В настоящей работе сообщается о создании первых фоточувствительных структур на ориентированных

монокристаллах  $\text{AgGaS}_2$  и обнаружении естественной анизотропии фоточувствительности, а также излучательных переходов.

Монокристаллы  $\text{AgGaS}_2$  выращивались направленной кристаллизацией из расплава нестехиометрического состава в тиглях из стеклоуглерода, помещенных в вакуумированную ( $10^{-5}$  мм рт.ст.) кварцевую ампулу. В результате были получены монокристаллические слитки диаметром 10 мм и длиной до 80 мм, которые при освещении светом были прозрачны, не имели видимых включений и были окрашены в желто-зеленый цвет. Согласно данным рентгеновского анализа, параметры кристаллической решетки полученных кристаллов соответствовали известным [1], а их атомный состав по результатам микрозондовых рентгеноспектральных исследований отвечал формуле соединения  $\text{AgGaS}_2$  и воспроизводился при диагностике различных микрообъемов в полученных слитках.

В качестве омических контактов использовались химически осажденные слои чистой меди. По знаку термоэдс все получаемые слитки были  $p$ -типа проводимости, а удельное сопротивление их находилось в пределах от  $10^8$  до  $10^{11}$  Ом·см при 300 К.

В качестве выпрямляющего контакта, как показали наши исследования, для полученных кристаллов со сколотой или полированной механически, а затем и химически в составе 1 ч.  $\text{HNO}_3$ :1 ч.  $\text{HF}$  при комнатной температуре поверхностью, можно использовать слои металлического индия. Тот факт, что авторы [10] применили индий в качестве омического контакта, возможно, связан с отличиями в электрических свойствах кристаллов  $\text{AgGaS}_2$ , использованных в [10] и наших измерениях.

Как показывают измерения стационарных вольт-амперных характеристик, контакт  $\text{In}-p\text{-AgGaS}_2$  обнаруживает четкий эффект выпрямления ( $i_d/i_r \approx 10^2$  при  $U \approx 10$  В), причем пропускное направление отвечает отрицательной полярности внешнего напряжения на барьерном контакте.

При освещении полученных структур интегральным светом и независимо от места попадания светового зонда (диаметр  $\approx 0.1$  мм) кристалл  $p\text{-AgGaS}_2$  заряжается положительно. Фотовольтаический эффект был обусловлен разделением фотогенерированных пар в электрическом поле энергетического барьера, возникающего на контакте индия с полупроводником. Вольтовая фоточувствительность лучших структур достигает  $10^3$  В/Вт при  $T=300$  К и максимальна при их освещении со стороны барьерного контакта.

Типичная спектральная зависимость квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$ , вычисленной как отношение фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов, для одной из полученных структур  $\text{In}/p\text{-AgGaS}_2$  в неполяризованном свете представлена на рис. 1. Как следует из рис. 1 (кривая 1), длинноволновый край фоточувствительности имеет экспоненциальный характер и ему отвечает крутизна

$$S = d(\ln \eta)/d(\hbar\omega) \approx 20 \text{ эВ}^{-1}.$$

С учетом значения ширины запрещенной зоны  $\text{AgGaS}_2$  [1,10] экспоненциальный рост фоточувствительности в полученных структурах можно отнести к прямым межзонным  $A$ -переходам, о чем свидетельствует и высокое значение крутизны  $S$ . При  $\hbar\omega > 2.55$  эВ в спектре фо-

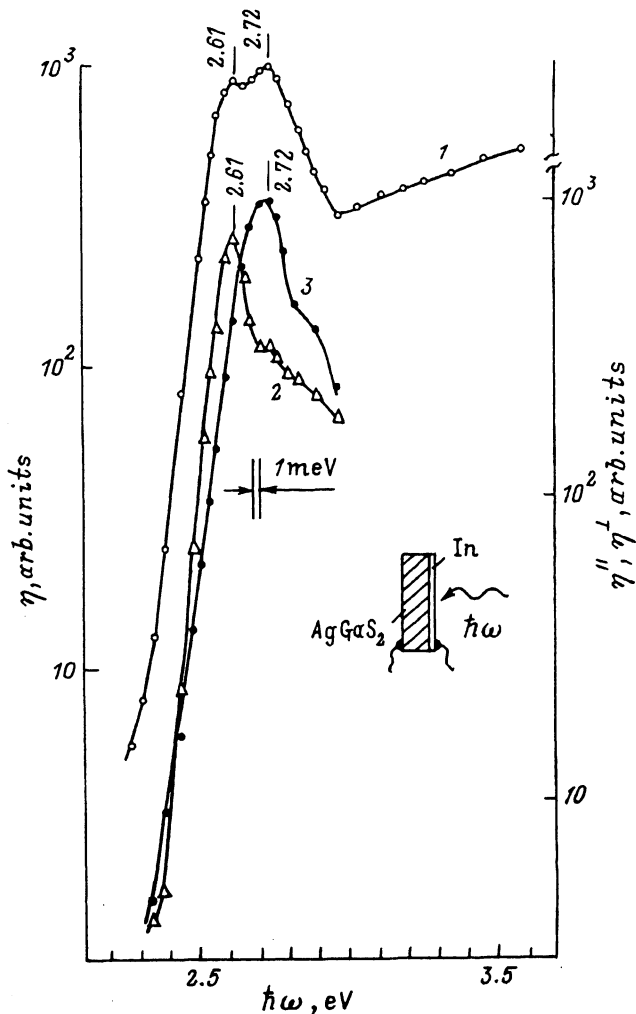


Рис. 1. Спектральные зависимости структуры In/p-AgGaS<sub>2</sub> (T=300 К. Поляризация излучения: 1 — естественное излучение, 2 — E || c, 3 — E ⊥ c).

точувствительности воспроизводимо наблюдается тонкая структура в виде двух конкурирующих максимумов  $\eta$  при энергиях  $\hbar\omega_1=2.61$  эВ и  $\hbar\omega_2=2.72$  эВ. Аналогичная структура в спектрах фотопроводимости AgGaS<sub>2</sub> обнаружена и в [10], однако энергетическое положение максимумов фотопроводимости оказалось смещенным на 60–70 мэВ в длинноволновую область относительно  $\hbar\omega_1$  и  $\hbar\omega_2$  (рис. 1). Это обстоятельство может быть обусловлено тем, что для кристаллов I-III-VI<sub>2</sub> значительную роль в спектрах фотопроводимости играют эффекты поверхностной рекомбинации [11], что как раз и могло привести к такому смещению максимумов фотопроводимости. Для полученных нами структур In/p-AgGaS<sub>2</sub>, как видно из рис. 1, в коротковолновой области при  $\hbar\omega > 2.75$  эВ имеется выраженный спад фоточувствительности.

указывающий, вероятно, на недостаточное совершенство созданного энергетического барьера в отношении рекомбинационных процессов. По своему энергетическому положению максимумы  $\hbar\omega_1$  и  $\hbar\omega_2$  реализуется вблизи энергии  $A$ -перехода, тогда как наблюдаемый в спектрах фоточувствительности рост фототока при  $\hbar\omega > 3$  эВ согласуется с энергией  $B$ - и  $C$ -переходов из отщепленных кристаллическим полем подзон валентной зоны [1]. С учетом обнаруживаемого при  $\hbar\omega > 3$  эВ роста фоточувствительности в структурах  $\text{In}/p\text{-AgGaS}_2$ , по-видимому, нет оснований коротковолновый спад фототока в диапазоне энергий фотонов от 2.75 до 3.0 эВ всецело приписывать рекомбинационным процессам на границе металл-полупроводник.

При освещении  $\text{In}/p\text{-AgGaS}_2$ , созданных нанесением индия на плоскости (100) или (110), в области фоточувствительности обнаружили зависимость квантовой эффективности от ориентации электрического вектора световой волны  $\mathbf{E}$  относительно тетрагональной оси с кристалла  $\text{AgGaS}_2$ . Эта зависимость следует типичному для одноосных кристаллов соотношению — обобщенному закону Малюса [12], причем в области фоточувствительности структур обнаруживалась смена знака поляризационной разности квантовой эффективности, что, вообще говоря, типично для появления в спектрах фоточувствительности разнополяризованных структур.

Спектральные зависимости фоточувствительности одной из типичных структур при освещении линейно поляризованным излучением вдоль нормали к плоскости с барьерным индиевым контактом представлены на рис. 1 (кривые 2, 3). Длинноволновый экспоненциальный край в линейно поляризованном излучении расщепляется таким образом, что  $\eta^{\parallel} > \eta^{\perp}$ . Последнее соотношение находится в соответствии с правилами отбора для межзонного прямого  $A$ -перехода [1]. Как видно из рис. 1, при переходе от естественного к линейному поляризованному излучению длинноволновый максимум фоточувствительности  $\hbar\omega_1$  доминирует в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ , тогда как коротковолновый разрешается уже в поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ . Из-за конкуренции этих переходов в спектре фоточувствительности появляется нетипичная для анизотропной среды при  $\hbar\omega_i^{(1)} \approx 2.64$  эВ фотоизотропная точка, в которой  $\eta^{\parallel} \equiv \eta^{\perp}$ . Вторая фотоизотропная точка лежит в области длинноволнового экспоненциального края при  $\hbar\omega_i^{(2)} \approx 2.41$  эВ и обусловлена различиями в его крутизне для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ .

Наблюдаемое расщепление тонкой структуры на длинноволновом крае в линейно поляризованном излучении по аналогии с бинарными аналогами II-VI тройных соединений I-III-VI<sub>2</sub> можно в принципе связывать с осуществлением переходов  $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$  и  $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$ , разрешенных в поляризациях  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  соответственно [1]. Однако, согласно [1],  $B$ - и  $C$ -переходы в спектре  $\text{AgGaS}_2$  не разрешаются из-за низкого спин-орбитального расщепления и наступают при  $\hbar\omega \approx 3.01$  эВ, что существенно выше  $\hbar\omega_2$ . В этой связи следует отметить, что для объяснения природы наблюдаемого расщепления длинноволнового края  $\eta$  требуются дальнейшие исследования.

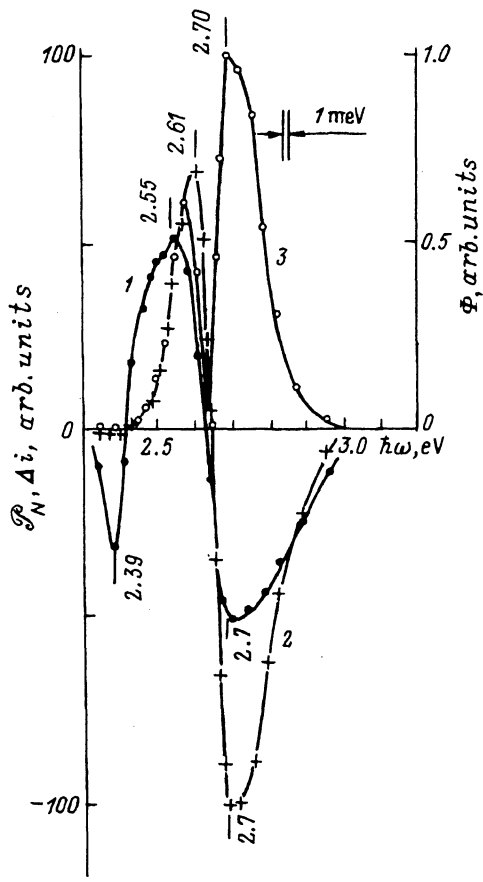


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента естественного фотоплеохроизма (1), поляризационной разности квантовой эффективности (2) и максимальной азимутальной фоточувствительности (3) структуры In/p-AgGaS<sub>2</sub> при 300 К.

Спектральная зависимость коэффициента естественного фотоплеохроизма для структур In/p-AgGaS<sub>2</sub>

$$P_N = \left( \frac{\eta_{\parallel} - \eta_{\perp}}{\eta_{\parallel} + \eta_{\perp}} \right) 100\%,$$

приведенная на рис. 2 (кривая 1), характеризуется двумя точками инверсии знака. Длинноволновый положительный фотоплеохроизм достигает максимального значения при  $\hbar\omega = 2.55$  эВ, а его знак согласуется с правилами отбора для A-перехода [1]. Резкий коротковолновый спад положительного фотоплеохроизма с инверсией его знака на отрицательный свидетельствует о включении сильных переходов, разрешенных в поляризации  $E \perp c$ , как и для B-перехода [1]. Из рис. 2 (кривая 2) видно, что амплитуды максимумов положительного и отрицательного фотоплеохроизма близки между собой. Это свидетельствует о близости вероятностей разнополяризованных переходов. В таком случае энергию B-C-переходов можно по аналогии с фотопреохроизмом в соединениях II-VI определить из положения максимума отрицательного фотоплеохроизма [13,14], что отличается от результата [1]. На рис. 2 приведена также спектральная зависимость поляризационной

разности  $\Delta\eta$ . В ней, как и в случае  $\mathcal{P}_N(\hbar\omega)$ , обнаруживается инверсия знака, а максимумы положительной и отрицательной компоненты по своему энергетическому положению соответствуют  $\hbar\omega_1$  и  $\hbar\omega_2$ .

Максимальная азимутальная фоточувствительность структур In/p-AgGaS<sub>2</sub>, определенная согласно соотношению [1<sup>2</sup>]

$$\Phi \sim \mathcal{P}_N \cdot \Delta\eta,$$

также представлена на рис. 2 (кривая 3). Из нее следует, что полученные структуры характеризуются двумя максимумами (2.55 и 2.70 эВ) в спектральной зависимости  $\Phi$ . Селективный характер максимальной азимутальной фоточувствительности в структурах In/p-AgGaS<sub>2</sub> обеспечивается наличием разнополяризованных структур  $\hbar\omega_1$  и  $\hbar\omega_2$  в области фундаментального поглощения AgGaS<sub>2</sub>.

При возбуждении излучением аргонового лазера  $\lambda_e=0.457$  мкм при температуре жидкого азота в кристаллах p-AgGaS<sub>2</sub>, на которых создавались поверхностно-барьерные структуры, наблюдалась яркая зеленая люминесценция. Как и в [2], попытка наблюдать электролюминесценцию в структурах In/p-AgGaS<sub>2</sub> была неудачной, что обусловлено высоким сопротивлением кристаллов. На рис. 3 приведена спектральная зависимость интенсивности фотолюминесценции при  $T=77$  К. В спектре проявляется известная полоса при  $\hbar\omega_m \approx 2.45$  эВ, которую можно с учетом [4] связывать с вакансиями в подрешетке Ag, тогда как широкие полосы при энергиях фотонов 1.62 и 1.32 эВ наблюдаются впервые и могут быть отнесены к присутствию в исследованных кристаллах центров с глубокими уровнями. Снижение уровня возбуждения на порядок практически не отражается на спектральном контуре фотолюминесценции.

Анализ поляризации коротковолновой составляющей в спектрах фотолюминесценции с максимумом при  $\hbar\omega=2.45$  эВ ( $T=77$  К) показал, что она преимущественно поляризована  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ . Спектральный контур фотолюминесценции при  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ , а также положение максимумов

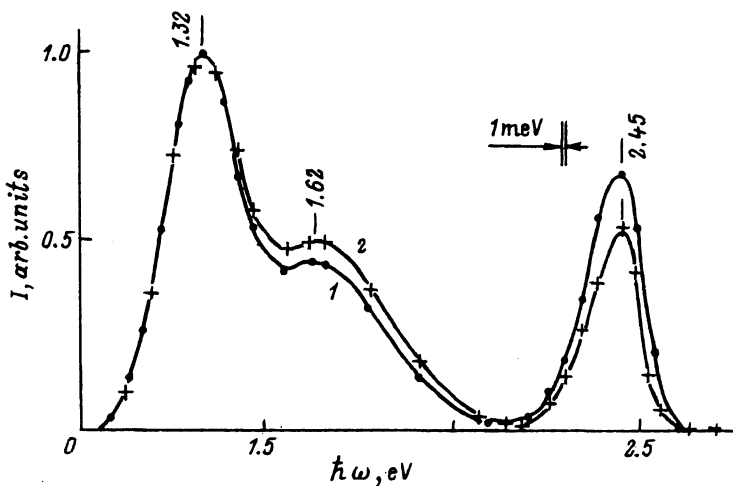


Рис. 3. Спектральная зависимость фотолюминесценции монокристалла p-AgGaS<sub>2</sub>. ( $T=77$  К.  $\lambda_e=0.457$  мкм.  $L$ , отн. ед.: 1 —  $L_0$ , 2 —  $0.1L_0$ , где  $L$  — плотность возбуждающего излучения).

разнополяризованных полос оказывается практически одинаковым, а степень линейной поляризации

$$\delta S = \left( \frac{I^{\parallel} - I^{\perp}}{I^{\parallel} + I^{\perp}} \right) 100\%$$

в пределах коротковолновой полосы излучения имеет положительный знак и находится на уровне  $\approx 20\%$ . Следовательно, знак степени поляризации фотолюминесценции соответствует правилам отбора для межзонного А-перехода. Это обстоятельство позволяет считать, что волновые функции определяющих это излучение уровней связаны с ближайшими свободными зонами.

Таким образом, на основании выполненных исследований можно сделать вывод, что структуры In/AgGaS<sub>2</sub> могут быть использованы в качестве фотопреобразователей интенсивности излучения, нечувствительных к излучению с энергией фотонов менее 2.45 эВ. Учет обнаруженной анизотропии квантовой эффективности фотопреобразования и излучательных переходов дает также основания считать соединение AgGaS<sub>2</sub> перспективным для создания устройств поляризационной оптоэлектроники коротковолнового диапазона.

В заключении авторы выражают признательность проф. К. Масумото и д-ру Я. Нода за полезную дискуссию и предоставленные отсылки публикаций в области исследований широкозонных соединений I-II-VI<sub>2</sub>.

#### Список литературы

- [1] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications* (Pergamon-Press, N.Y., 1975).
- [2] S. Wagner. *Topics in Applied Physics*, v. 17. *Electroluminescence*, ed by J.I. Pankove (Springer-Verlag, N.Y., 1977) p. 171.
- [3] B. Tell, H.M. Kasper. *Phys. Rev. B*, **4**, 4455 (1971).
- [4] Y. Noda, T. Kurasawa, H. Watanada, Y. Furukawa, K. Masumoto. *Non-Stoichiometry in Semiconductors*, ed by K.J. Bachmann, H.-L. Hwang, C. Schwab (Elsevier Science Publishers B.V., The Netherlands., 1992) p. 63.
- [5] J.P. Leyris, J.P. Aicardi. *Phys. St. Sol. (a)*, **92**, 279 (1985).
- [6] Y. Noda, T. Kurasawa, N. Sugai, Y. Furukawa. *J. Cryst. Growth*, **99**, 757 (1990).
- [7] Y. Noda, T. Kurasawa, N. Sugai, Y. Furukawa. *J. Cryst. Growth*, **115**, 802 (1991).
- [8] K. Masumoto, K. Mochizuki. *Proc. Sth. Int. Conf. Ternary and Miltinary compounds* (Kishinev, 1990) v. 1, p. 93 (1992).
- [9] E. Niwa, K. Mochizuki, K. Masumoto. Abstracts ICTMC-9 (Yokohama, Japan, 1993) p. 331.
- [10] T. Kurasawa, Y. Noda, Y. Furukawa, K. Masumoto. Abstracts ICTMC-9 (Yokohama, Japan, 1993) p. 138.
- [11] А.А. Абдурахимов, А.А. Вайполин, З.А. Паримбеков, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. *ЖПС*, **38**, 814 (1983).
- [12] Ю.В. Рудь. *Изв. Вузов СССР. Физика*, № 8, 68 (1986).
- [13] Ю.В. Рудь. В кн.: *Физика и техническое применение полупроводников A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>* (Вильнюс, 1983) т. 3, с. 159.
- [14] А.А. Абдурахимов, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **16**, 959 (1982).

Редактор В.В. Чалдышев