

©1994 г.

## ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКОГО ГЕТЕРОКОНТАКТА $\text{InSe}/\text{CuAlS}_2$

*И.В.Боднарь, В.Ю.Рудь, Ю.В.Рудь*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 23 мая 1994 г. Принята к печати 26 мая 1994 г.)

Методом посадки на оптический контакт созданы выпрямляющие структуры с фоточувствительностью  $10^4$  В/Вт при  $T = 300$  К. Широкополосный характер фотовольтаического эффекта достигается при освещении со стороны широкозонной компоненты и наблюдается в интервале 1.1–3.7 эВ. Обсуждается анизотропия фоточувствительности структур и излучательной рекомбинации  $\text{CuAlS}_2$  на основании правил отбора для межзонных переходов. Сделан вывод о возможностях практического применения  $\text{CuAlS}_2$ .

Дисульфид меди и алюминия является наиболее широкозонным прямозонным кристаллом среди тройных соединений с решеткой халькопирита ( $E_G \approx 3.5$  эВ при  $T = 300$  К  $^{[1,2]}$ ), что позволяет отнести  $\text{CuAlS}_2$  в весьма немногочисленную группу перспективных материалов для разработки оптоэлектронных устройств коротковолнового спектрального диапазона, включая и ближнюю ультрафиолетовую область. Выполняемые до настоящего времени исследования были посвящены в основном изучению взаимосвязи условий получения кристаллов с люминесцентными свойствами  $^{[3-6]}$ , которые привели к обнаружению серии узких пиков, связанных с излучательным распадом свободных и связанных экситонов  $^{[7]}$ . Пока кристаллы  $\text{CuAlS}_2$  удается получать только  $p$ -типа проводимости  $^{[1,2]}$ , и сообщений в литературе о свойствах диодных структур на этом соединении пока еще не было.

В настоящей работе сообщается о получении первых фоточувствительных структур из кристаллов  $\text{CuAlS}_2$ , что свидетельствует о возможностях их применения в качестве фотопреобразователей для коротковолновой спектральной области.

Монокристаллы  $\text{CuAlS}_2$  были получены методом газотранспортных реакций в вакуумированной кварцевой ампуле с применением в качестве носителя иода. Фотолюминесценция возбуждалась излучением аргонового ( $\lambda_e = 0.4579$  мкм) или азотного ( $\lambda_e = 0.337$  мкм) лазеров, анализировалась монохроматором МДР-3 с решеткой 600 штрихов/мм

и детектировалась с помощью фотоэлектронного умножителя с применением синхронного детектирования. Фотолюминесценция возбуждалась от зеркально-гладких естественных плоскостей (112) и регистрировалась с той же стороны, с которой падал луч возбуждения.

Все исследованные кристаллы были *p*-типа проводимости с темновым удельным сопротивлением  $\sim 10^8$  Ом·см при  $T = 300$  К. В качестве омических и нейтральных по отношению к свещению контактов использовались индий или медь. При освещении излучением аргонового и азотного лазеров наблюдалась оранжевая фотолюминесценция, которая усиливалась на 1–2 порядка при охлаждении образцов до 77 К. При использованных длинах волн возбуждающего излучения, а также возбуждении рентгеновскими лучами полученные кристаллы обнаруживали, как и при 300 К, оранжевую люминесценцию. При зондировании сфокусированным возбуждающим пучком (диаметр  $\approx 0.2$  мм) различных областей кристалла параметры фотолюминесцентного излучения хорошо воспроизводились по интенсивности и спектральному контуру, что свидетельствует о достаточно хорошей однородности полученных кристаллов в отношении излучательных свойств. К аналогичному выводу приводят и эксперименты по измерениям фотонапряжения при зондировании различных точек образцов сфокусированным световым зондом. В этих экспериментах не удалось наблюдать фотонапряжение, что указывает и на достаточную электрическую однородность кристаллов *p*-CuAlS<sub>2</sub>.

Типичная спектральная зависимость стационарной фотолюминесценции одного из образцов CuAlS<sub>2</sub> непосредственно после получения представлена на рис. 1. Видно, что спектр фотолюминесценции таких кристаллов состоит из доминирующей широкой несимметричной длинноволновой полосы с максимумом  $\hbar\omega_1 \approx 1.9$  эВ (полная ширина полосы на полувысоте  $\delta_{1/2} \approx 570$  эВ) и более слабой узкой полосы  $\hbar\omega_2 = 3.451$  эВ ( $\delta_{1/2} \approx 25$ –30 мэВ) при 77 К. С учетом анализа природы полос фотолюминесценции CuAlS<sub>2</sub> [7] узкий пик вблизи краевого поглощения  $\hbar\omega_2$  можно приписать связанным экситонам, тогда как широкая полоса  $\hbar\omega_1$  свидетельствует о наличии в исследованных образцах дефектов решетки с глубокими уровнями, которые как раз и ответствен-

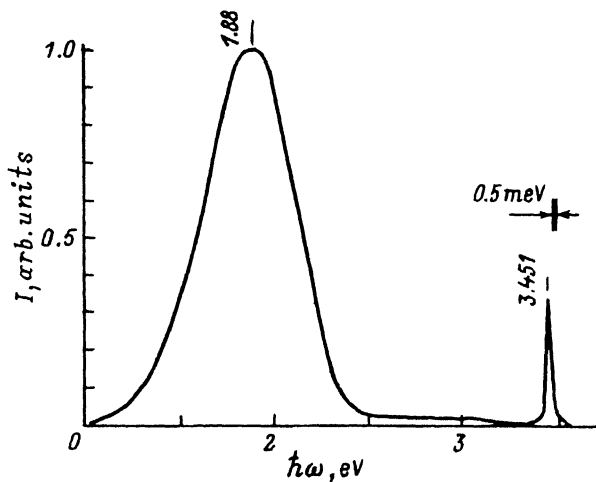


Рис. 1. Спектральная зависимость стационарной фотолюминесценции монокристалла *p*-CuAlS<sub>2</sub> ( $T = 77$  К,  $\lambda_e = 0.337$  мкм. Ориентация плоскости (112)).

ны за оранжевое излучение. Изменения длины волны и интенсивности возбуждающего излучения не сказывались на значениях  $\hbar\omega_1$  и  $\hbar\omega_2$ , но изменяли соотношение интенсивностей в пользу коротковолновой компоненты при увеличении интенсивности возбуждения, что находится в соответствии с предполагаемой природой обнаруженных полос фотолюминесценции (рис. 1).

Для получения первых фоточувствительных структур на основе монокристаллов  $\text{CuAlS}_2$  со склонностью обнаруживать только дырочный тип проводимости [1] мы применили метод посадки совершенной естественной плоскости (112) этого полупроводника на сколотую поверхность слоистого полупроводника  $n\text{-InSe}$  ( $n \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ,  $U_n \approx 30 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  при  $T = 300 \text{ К}$ ). В качестве омического контакта к указанным полупроводникам применялся металлический индий. Сама структура формировалась после снабжения каждого из кристаллов токоподводящими проводниками следующим образом. Монокристаллический слой  $n\text{-InSe}$  помещался на жесткую подложку (предметное стекло) и после этого на его зеркальную плоскость прижималась зеркальная плоскость (112)  $\text{CuAlS}_2$ . Благодаря эластичности  $\text{InSe}$  и высокому совершенству поверхности контактирующих пар уже после легких прижима и притирки коснувшихся плоскостей друг к другу обеспечивался плотный оптический контакт выбранных партнеров [8]. Для фиксации этого контакта и обеспечения его стабильности во времени кристалл  $\text{CuAlS}_2$  посредством пружины прижимался к поверхности пластины  $\text{InSe}$ , помещенной на плоской поверхности предметного стекла. Конструкция полученных структур показана на рис. 2, где также

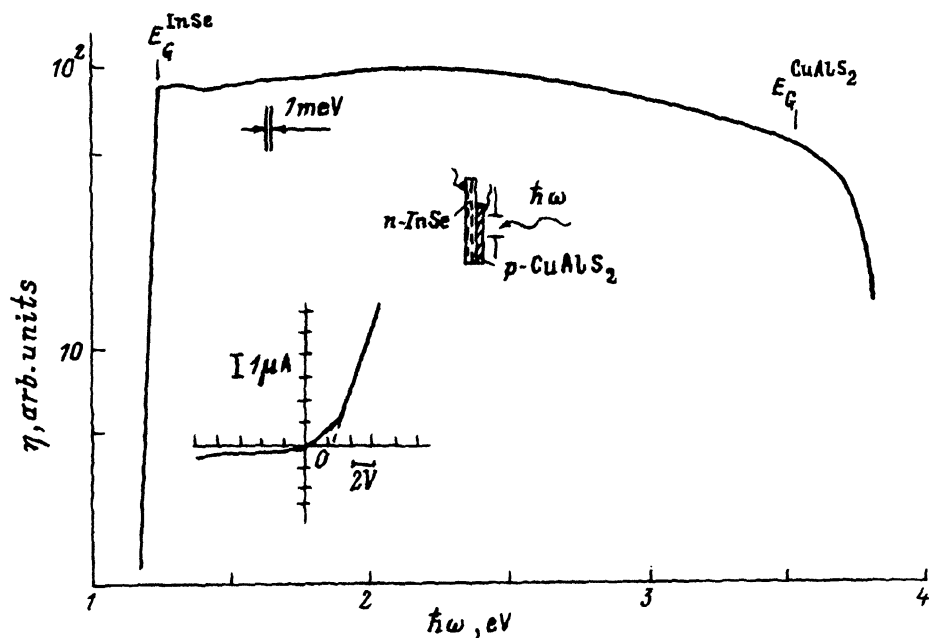


Рис. 2. Стационарная вольт-амперная характеристика и спектральная зависимость фоточувствительности гетероперехода  $n\text{-InSe}/p\text{-CuAlS}_2$  в естественном излучении ( $T = 300 \text{ К}$ . Пропускное направление отвечает минусу на  $n\text{-InSe}$ ).

приведена их типичная стационарная вольт-амперная характеристика. Как видно из рис. 2, полученные методом посадки на оптический контакт авизотипные гетероструктуры обнаружили четкий эффект выпрямления. Пропускное направление в этих структурах воспроизводимо проявляется при подаче отрицательного смещения на  $n$ -InSe, и при напряжениях  $\sim 1$  В выпрямление составляет для лучших образцов  $10^2$ – $10^3$ . Линейная аппроксимация вольт-амперных характеристик для полученных структур имеет вид  $U = U_0 + R_0 I$ , где  $U_0 = 2.0$ – $2.4$  В при  $R_0 = 10^6$ – $10^7$  Ом и  $T = 300$  К. Параметры вольт-амперных характеристик оптического контакта InSe/CuAlS<sub>2</sub> оказались хорошо воспроизводимыми и не деградировали со временем, как и сами контактирующие полупроводники.

Типичная спектральная зависимость квантовой эффективности процесса фотопреобразования  $\eta$  в структурах  $n$ -InSe/ $p$ -CuAlS<sub>2</sub> при освещении неполяризованным излучением со стороны широкозонной компоненты приведена на рис. 2. Она демонстрирует возможность реализации в таких гетероконтактах известного эффекта окна в отношении интенсивности излучения [9,10]. Действительно, длинноволновый край фотовольтаического эффекта определяется резким экспоненциальным увеличением  $\eta$  вследствие наступления прямых межзонных переходов в узкозонной компоненте этих контактов InSe. Крутизна длинноволнового края  $S \simeq 80$  эВ<sup>-1</sup> соответствует прямым оптическим переходам, а энергетическое положение ступеньки согласуется с шириной запрещенной зоны InSe [11]. Коротковолновая граница фоточувствительности (рис. 2) уже определяется процессами фундаментального поглощения в пластине CuAlS<sub>2</sub> [1,2], через наружную плоскость которой излучение поступает в активную область гетероконтакта. Тот факт, что в диапазоне энергий фотонов между ширинами запрещенных зон InSe и CuAlS<sub>2</sub> квантовая эффективность фотопреобразования слабо изменяется и поддерживается на высоком уровне, указывает на достаточное совершенство образованной в результате посадки на оптический контакт двух различных полупроводников гетерограницы в отношении процессов собирания и рекомбинации фотогенерированных носителей заряда. И это несмотря на различие в типах структур и величинах параметров кристаллической решетки, образующих гетероконтакт полупроводников [11].

Для характеристики процессов фотопреобразования в полученных структурах укажем, что их вольтовая фоточувствительность достигает  $\simeq 10^4$  В/Вт, а токовая —  $\simeq 10^{-6}$  А/Вт при  $T = 300$  К в широком спектральном диапазоне от 1.2 до 3.5 эВ. Низкое значение токовой фоточувствительности, по-видимому, ограничено высоким сопротивлением  $p$ -CuAlS<sub>2</sub>.

Поляризационные исследования свидетельствуют, что излучательная рекомбинация в кристаллах  $p$ -CuAlS<sub>2</sub> происходит преимущественно в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  в диапазоне температур 77–300 К, что отмечается и в работе [7]. Для полученных гетероконтактов в спектральном диапазоне от 2 до 3.2 эВ фоточувствительность также обнаруживает свойственную кристаллам с решеткой халькопирита зависимость квантовой эффективности  $\eta$  от ориентации электрического вектора световой волны  $\mathbf{E}$  относительно тетрагональной оси  $\mathbf{c}$  монокристалла CuAlS<sub>2</sub>. При этом в области энергий фотонов менее 3.2 эВ было установлено

но, что  $\eta^{\parallel} > \eta^{\perp}$ . Это соответствует правилам отбора для межзонных А-переходов в  $\text{CuAlS}_2$  [1] и, с другой стороны, коррелирует с характером анизотропии фотолюминесценции, что свидетельствует о выполнении для  $\text{CuAlS}_2$  закона Кирхгофа о соответствии между процессами излучения и поглощения. В области энергий фотонов выше 3.3 эВ, когда происходит выраженный коротковолновый спад квантовой эффективности фотопреобразования (рис. 2), обнаруживается смена в поляризационной зависимости fotocувствительности и  $\eta^{\perp} > \eta^{\parallel}$ . Последнее вызвано тем, что в области коротковолнового спада fotocувствительности основную роль в собирании фотогенерированных носителей уже играет процесс оптического пропускания в кристалле  $\text{CuAlS}_2$ .

Таким образом, на основании выполненных исследований можно сделать вывод о возможностях применения оптических гетероконтактов  $\text{InSe}/\text{CuAlS}_2$  в качестве широкополосных фотопреобразователей, а также устройств поляризационной оптоэлектроники.

В заключение авторы выражают признательность проф. Ш. Изомуре и проф. К. Сато за присланные отписки публикаций и проявленный интерес.

### Список литературы

- [1] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors* (Pergamon Press, Oxford, 1975).
- [2] *Topics in Appl. Physics: Electroluminescence*, ed. by J.I. Pankove (Springer-Verlag, Berlin, 1977).
- [3] S. Shirakata, K. Saiki, S. Isomura. *Abstracts ICTMC-8* (Kishinev, 1990) p. 66.
- [4] K. Sato. *Abstracts ICTMC-8* (Kishinev, 1990) p. 13.
- [5] I. Aksenov, T. Kai, K. Sato. *Abstracts ICTMC-9* (Yokonama, Jahan, 1993) p. 96.
- [6] V.I. Lipnitskii, V.A. Savchuk, B.V. Korzun, G.I. Makovetskii, G.P. Popelnuk. *Abstracts ICTMC-9* (Yokohama, Japan, 1993) p. 340.
- [7] S. Shirakata, I. Aksenov, K. Sato, S. Isomura. *Japan. J. Appl. Phys.*, **31**, L1071 (1992).
- [8] Н.Н. Константинова, М.А. Магомедов, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **26**, 588 (1992).
- [9] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1975).
- [10] Б.Л. Шарма, Р.К. Пурохит. *Полупроводниковые гетеропереходы* (М., Сов. радио, 1979).
- [11] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник* (М., 1979).

Редактор В.В. Чалдышев