

Создание и свойства фоточувствительных структур на монокристаллах $ZnIn_2S_4$

© А.А. Вайполин, Ю.А. Николаев, 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 10 июня 2002 г. Принята к печати 17 июня 2002 г.)

Созданы и исследованы первые фоточувствительные структуры на монокристаллах тройного соединения $ZnIn_2S_4$. По результатам измерений спектров оптического поглощения кристаллов $ZnIn_2S_4$, стационарных ВАХ и фоточувствительности структур при $T = 300$ К анализируются оптоэлектронные свойства соединения и полученных структур. Сделаны выводы о возможностях практического применения поверхностно-барьерных структур и гетеропереходов из $ZnIn_2S_4$ в качестве широкополосных фотодетекторов естественного излучения.

Усложнение атомного состава алмазоподобных веществ принадлежит магистральному направлению современного полупроводникового материаловедения, обеспечивающему расширение круга полупроводниковых материалов и открытие новых физических явлений [1,2]. К числу перспективных многокомпонентных полупроводников принадлежит также многочисленный класс тройных соединений $A^{II}B_2^{III}C_4^{IV}$, начальные исследования которых уже привели к обнаружению среди них новых перспективных для применения в оптоэлектронике материалов [3–6]. Исползованные методы выращивания таких веществ позволяют получать кристаллы только *n*-типа проводимости [3]. Поэтому для практической реализации возможностей соединений $A^{II}B_2^{III}C_4^{IV}$ в оптоэлектронике в настоящий период актуальным становится формирование физических основ создания эффективных энергетических барьеров. В данной работе сообщается о получении и исследованиях фоточувствительных структур на однородных кристаллах этого класса $ZnIn_2S_4$ (ZIS).

1. Фоточувствительные структуры создавались из выращенных методом газотранспортных реакций монокристаллов ZIS. Развитый метод обеспечил получение плоско-параллельных пластин с размерами до $\approx 15 \times 15 \times 0.1$ мм³, которые в проходящем белом свете однородно окрашены в светло-оранжевый цвет. Рентгеновские дифракционные исследования монокристаллов показали, что использованный метод позволяет получать кристаллы, которые относятся к точечной группе $R\bar{3}m$ симметрии (D_{3d}^5) и имеют параметры элементарной ячейки $a_H = 3.8697 \pm 0.0006$ Å и $c_H = 37.0145 \pm 0.0057$ Å ($a_R = 12.539$ Å, $\alpha_R = 17^\circ 45'$) при $T = 300$ К. Приведенные параметры согласуются с литературными данными [3,7]. Уровень совершенства полученных кристаллов позволил значительно поднять точность определения значений a_H и c_H по отноше-

нию к данным [7]. В отсутствие легирования кристаллы ZIS имеют темное удельное сопротивление $\rho \cong 10^8 - 10^9$ Ом · см при $T = 300$ К.

2. Исследования контактных явлений на достаточно высокоомных кристаллах ZIS привели к наблюдению эффекта выпрямления в поверхностно-барьерных структурах, созданных вакуумным напылением полупрозрачных слоев чистого In на поверхность свежего скола пластин ZIS со средними размерами $10 \times 10 \times 0.1$ мм³. На рис. 1 приведена типичная стационарная вольт-амперная характеристика (ВАХ) одной из структур In/ZIS при $T = 300$ К. Пропускному направлению во всех полученных структурах соответствовал отрицательный потенциал внешнего смещения на барьерном контакте. Прямая ветвь ВАХ полученных структур при напряжениях смещения $U > 5$ В обычно следует соотношению

$$I = \frac{U - U_0}{R_0},$$

где напряжение отсечки $U_0 \approx 5$ В, а остаточное сопротивление $R_0 \cong 10^7 - 10^8$ Ом при $T = 300$ К. Обратный ток этих структур в темноте описывается степенным законом $I_r \propto U_r^{0.4}$, что можно связать с несовершенством периферии структур. При освещении структур In/ZIS интегральным светом от лампы накаливания (≈ 100 Вт) прямой и обратный ток увеличиваются в $\approx 10^3$ раз, тогда как вид ВАХ существенных изменений не претерпевает.

Для поверхностно-барьерных структур In/ZIS впервые установлен фотовольтаический эффект, который обычно

Фотозлектрические свойства структур на основе кристаллов $ZnIn_2S_4$ ($T = 300$ К)

Тип структуры	$\hbar\omega^m$, эВ	S , эВ ⁻¹	δ , эВ	S_u^m , В/Вт
In/ZIS	3.05–3.28	11	0.85	10
<i>n</i> -InSe/ZIS	2.3	20	0.50	1
<i>p</i> -GaSe/ZIS	2.4	10	0.43	50

[¶] E-mail: rudvas@spbstanu.ru

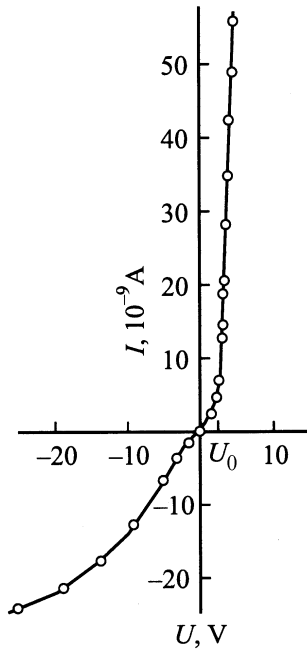


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика поверхностно-барьерной структуры In/ZIS при $T = 300$ К. (Пропускному направлению соответствует положительная полярность внешнего смещения на кристалле ZIS).

доминировал при их освещении со стороны барьерного контакта. Знак фотонапряжения не зависел от энергии падающих фотонов и места попадания светового зонда на фоточувствительную поверхность таких структур. Фотонапряжение всегда имело положительную полярность на кристалле подложки, что согласуется с направлением выпрямления в созданных структурах In/ZIS. При освещении структур со стороны барьера излучением GaN-светодиода (≈ 10 мВт) фотонапряжение в лучших структурах достигало 20 мВ и было существенно выше, чем при освещении лампой накаливания более высокой мощности. Максимальная вольтовая фоточувствительность для полученных структур, как видно из таблицы, составляет $S_u^m \approx 10$ В/Вт при их освещении со стороны барьерного контакта. Типичные спектральные зависимости фотопреобразования η для нескольких структур In/ZIS приведены на рис. 2, а параметры одной из лучших структур даны в таблице. При освещении этих структур со стороны барьерного контакта (рис. 2, кривые 1, 3 и 4) фоточувствительность наблюдается в широком спектральном диапазоне от 0.8 до 3.8 эВ. С переходом к освещению структур со стороны кристалла подложки ($d = 0.1$ – 0.3 мм; рис. 2 кривая 2) в спектре η при $\hbar\omega > 2.5$ эВ возникает резкий коротковолновый спад, который связан с быстрым увеличением поглощения излучения в кристалле подложки, из-за чего его энергетическое положение определяется толщиной подложки. С ростом d коротковолновый спад η смещается в длинноволновую область спектра в связи с удалени-

ем слоя фотогенерированных носителей от активной области поверхностно-барьерной структуры. Длинноволновая часть спектральных зависимостей, как видно из рис. 2 (кривые 1–4), практически не зависит от геометрии освещения структур из-за того, что поглощение излучения носит объемный характер. В координатах $(\eta\hbar\omega)^{1/2}$ спектральные зависимости спрямляются (рис. 3), причем при экстраполяции $(\eta\hbar\omega)^{1/2}$ к нулю в каждой из структур, как правило, имеются две различающиеся энергии отсечки: $\phi_1 \approx 0.8$ – 1.1 эВ и $\phi_2 \approx 1.5$ – 1.8 эВ. Наблюдение закона Фаулера в спектрах фоточувствительности полученных поверхностно-барьерных структур In/ZIS связано с фотоэмиссией носителей заряда из металла в полупроводник, и поэтому полученные отсечки ϕ_1 и ϕ_2 можно принять за высоту потенциальных барьеров. Тот факт, что величины ϕ_1 и ϕ_2 меняются для различных структур в указанном

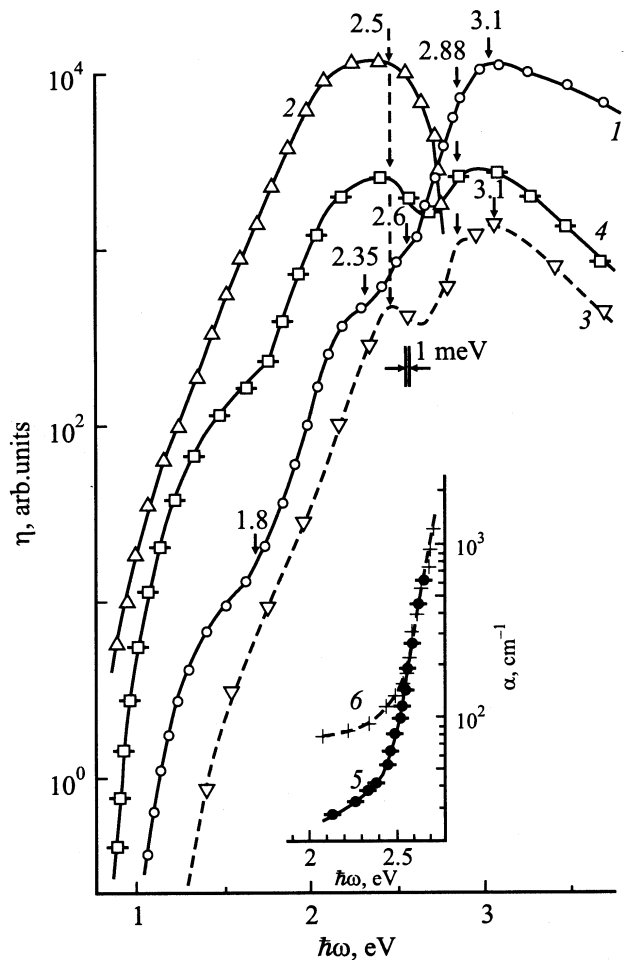


Рис. 2. Спектральные зависимости квантовой эффективности η поверхностно-барьерных структур In/ZIS (кривые 1–4) и коэффициента оптического поглощения α кристаллов ZIS (см. вставку, кривые 5, 6) при $T = 300$ К. Геометрия освещения: со стороны барьера — 1, 3 и 4, со стороны кристалла ZIS — 2. Номера образцов: 1 и 2 — № 5, 3 — № 7, 4 — № 8, 5 и 6 — № 10. Толщина пластин d , мм: 1–4 — 0.15, 5 — 0.155, 6 — 0.045. Кривые 1–4 смещены вдоль оси ординат.

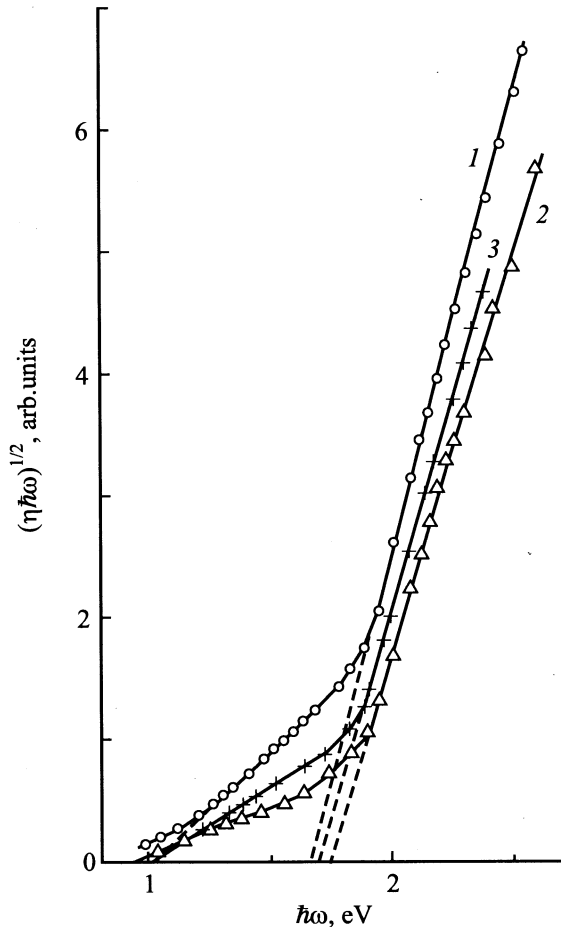


Рис. 3. Зависимости $(\eta\hbar\omega)^{1/2}$ от энергии кванта $\hbar\omega$ для структур In/ZIS при $T = 300$ К. Освещение со стороны барьера. Номера образцов: 1 — № 5, 2 — № 9, 3 — № 17.

выше диапазоне, по-видимому, может быть обусловлен возможным влиянием состояния поверхности пластин ZIS и технологии создания структур на параметры получаемых барьеров. С другой стороны, наличие двух различающихся по высоте барьеров может указывать на то обстоятельство, что особенности эмиссии фотогенерированных носителей обусловлены сложным энергетическим спектром этого кристалла. С ростом энергии фотонов эмиссия определяется сперва нижним энергетическим уровнем в кристалле ZIS, а затем и более высоким.

Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения α кристаллов ZIS, на которых создавались фоточувствительные структуры, представлены на рис. 2 (кривые 5 и 6). Из них видно, что экспоненциальный рост α в кристаллах ZIS начинается при $\hbar\omega > 2.5$ эВ в соответствии с энергетическим положением коротковолнового спада в спектрах структур In/ZIS (рис. 2, кривые 2–4). Это позволяет однозначно связать спад η при $\hbar\omega > 2.5$ эВ с ростом оптического поглощения в кристалле ZIS вследствие наступления межзонного поглощения.

По величине S кристаллы ZIS оказываются близкими к псевдопрямоугольным соединениям $A^{II}B^{IV}C_2^V$ [8,9]. Экстраполяция участка резкого увеличения в спектре α кристаллов ZIS позволяет оценить энергию этих переходов $E' \cong 2.6$ эВ. Сходство ZIS с соединениями $A^{II}B^{IV}C_2^V$ проявилось и в спектральных зависимостях η . Оно состоит в том, что при освещении структур In/ZIS со стороны барьерного контакта, как и в случае структур Cu/ZnSiP₂ [10], в спектре η вблизи $\hbar\omega \cong 2.5$ эВ наблюдается падение фоточувствительности, которое может быть связано с ростом влияния поверхностной рекомбинации носителей заряда при $\hbar\omega > 2.5$ эВ (рис. 2, кривые 3 и 4). Тот факт, что среди полученных структур встречались и такие, у которых вместо коротковолнового спада η наблюдается рост фоточувствительности с перегибом в области E' и последующий экспоненциальный рост η (рис. 2, кривая 1), по-видимому, может отражать повышение качества энергетического барьера и соответственно обеспечивать подавление поверхностной рекомбинации.

Экспоненциальный рост фоточувствительности структур при $\hbar\omega > 2.7$ эВ и излом при $\hbar\omega \cong 2.88$ эВ (рис. 2, кривые 1, 2 и 4) можно связать с наступлением межзонных переходов в ZIS. Следует отметить, что энергия излома $\hbar\omega = 2.88$ эВ в спектрах η совпадает с шириной запрещенной зоны ZIS, E_1 полученной из спектров оптического поглощения [3]. Рост фоточувствительности структур In/ZIS при $\hbar\omega > 2.88$ эВ с образованием абсолютного максимума при $E_2 = 3.1$ эВ может свидетельствовать о сложной зонной структуре ZIS, которая пока практически не изучена [11–13].

Следует специально подчеркнуть также тот факт, что отношение фоточувствительности при $\hbar\omega \cong 3.1$ эВ к фоточувствительности при $\hbar\omega \cong 2.5$ эВ для изученных структур In/ZIS меняется в пределах от 2 до 0.8, что может быть обусловлено изменениями в концентрации и составе ансамбля дефектов решетки. Это позволяет предложить использование спектров фоточувствительности структур In/ZIS для диагностики технологии кристаллов ZIS.

3. Наряду с поверхностно-барьерными структурами в работе была изучена также возможность получения на кристаллах ZIS гетероперехода (ГП). В основу был положен метод посадки полупроводников на оптический контакт [14]. Это связано с высоким совершенством плоскостей (0001), которые легко получают расщеплением пластин ZIS. В качестве второй компоненты для ГП использовались кристаллы InSe ($n = 2 \cdot 10^{17}$ см⁻³) и GaSe ($p = 3 \cdot 10^{16}$ см⁻³), которые из-за выраженной слоистости также легко расщепляются и образуют зеркальные плоскости естественного скола. Простым наложением пластин ZIS на пластины n -InSe и p -GaSe получены гетеропереходные структуры, которые можно было освещать как со стороны широкозонной компоненты ZIS, так и со стороны пластин InSe и GaSe.

Стационарные вольт-амперные характеристики показывают, что гетеропереходы n -InSe/ZIS и p -GaSe/ZIS

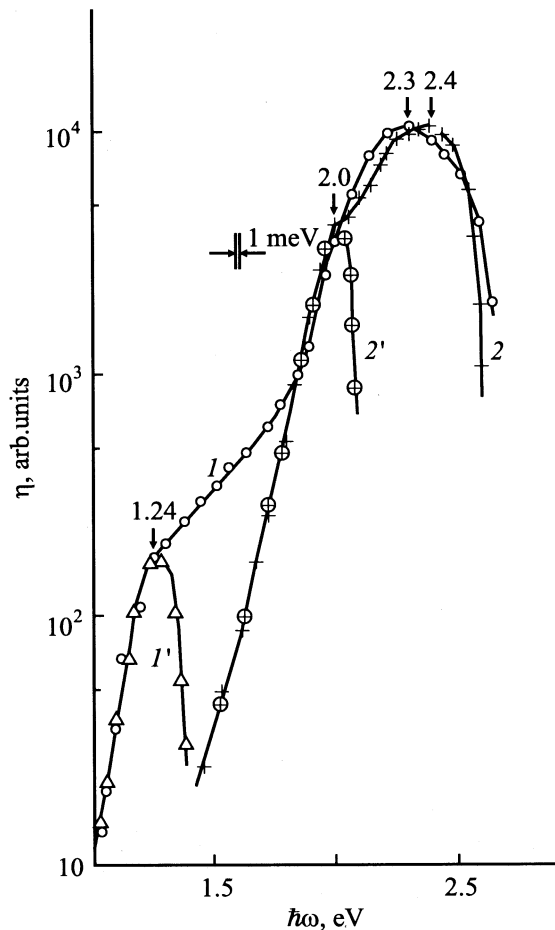


Рис. 4. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η гетеропереходов n -InSe/ZIS (1 и $1'$), p -GaSe/ZIS (2 и $2'$). ($T = 300$ К, геометрия освещения гетеропереходов: со стороны ZIS — кривые 1 и 2 , со стороны InSe — кривая $1'$ и GaSe — кривая $2'$).

воспроизводимо обнаруживают невысокое выпрямление (отношение прямого тока к обратному току при $U = 20$ В находится на уровне $\approx 2-4$ для разных ГП), причем пропускное направление в них отвечает минусу внешнего смещения на InSe в структурах n -InSe/ZIS и плюсу на GaSe в структурах p -GaSe/ZIS. Фоточувствительность таких ГП превалирует при освещении со стороны ZIS, а знак фотонапряжения не зависит от геометрии освещения ГП и отвечает направлению выпрямления. Остаточное сопротивление обоих ГП близко к измеренному на поверхностно-барьерных структурах.

Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования для типичных гетеропереходов приведены на рис. 4. Некоторые параметры типичных ГП указаны в таблице.

Главные особенности спектров η впервые созданных ГП состоят в следующем. Фоточувствительность каждого из ГП наблюдается в спектральной области, которая с длинноволновой стороны ограничена межзонным поглощением в узкозонной компоненте ГП. Длинноволновый

экспоненциальный край η , из которого определена его крутизна $S = \delta(\ln \eta) / \delta(\hbar\omega)$, и изломы в спектрах фоточувствительности при освещении ГП со стороны ZIS (рис. 4, кривые 1 и 2), а также коротковолновый спад η при освещении ГП со стороны пластин $A^{III}B^{VI}$ (рис. 4, кривые $1'$ и $2'$) соответствуют межзонному поглощению в кристаллах InSe и GaSe соответственно [7]. Спектральный диапазон фоточувствительности ГП сужается с ростом ширины запрещенной зоны кристалла $A^{III}B^{VI}$, однако максимумы фоточувствительности $\hbar\omega^m$ в этих ГП близки, поскольку определяются поглощением в одном и том же кристалле ZIS, тогда как некоторые различия в спектральном положении коротковолновой границы обусловлены различной толщиной используемых в ГП пластин ZIS. Обращает на себя внимание близость ширины полосы фоточувствительности на ее полувысоте δ для ГП с разными компонентами $A^{III}B^{VI}$ (см. таблицу). Это связано с тем, что в обоих ГП фоточувствительность доминирует в области резкого увеличения поглощения в ZIS (рис. 2, кривые 5 и 6). Обращает на себя внимание снижение вклада в фоточувствительность ГП оптического поглощения в узкозонной компоненте InSe в ГП InSe/ZIS (рис. 4, кривая 1) по сравнению с ГП GaSe/ZIS (рис. 4, кривая 2). Эти различия вызваны более высоким уровнем легирования InSe относительно GaSe, из-за чего активная область в ГП InSe/ZIS большей своей частью смещена в ZIS, нежели в ГП GaSe/ZIS.

Таким образом, монокристаллы тройного соединения $ZnIn_2S_4$ могут быть использованы в разработках фоточувствительных структур на широкий спектральный диапазон $1-3.5$ эВ, а результаты исследований спектров фоточувствительности поверхностно-барьерных структур и гетеропереходов могут использоваться в мониторинге совершенства монокристаллов ZIS.

Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники* (М., Сов. радио, 1968).
- [2] В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. ФТП, **12**, 209 (1978).
- [3] А.Н. Георгобиани, С.И. Радауцан, Н.М. Тигиняну. ФТП, **19**, 193 (1985).
- [4] А.А. Лебедев, П.Н. Метлинский, Ю.В. Рудь, В.Г. Тырзыу. ФТП, **11**, 1038 (1977).
- [5] А.В. Лунев, П.Н. Метлинский, Ю.В. Рудь, В.Г. Тырзыу, Ю.К. Ундалов. ЖПС, **43**, 312 (1985).
- [6] Р.Н. Бекимбетов, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. ФТП, **21**, 1051 (1987).
- [7] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1978).
- [8] Ю.А. Валов, А.А. Лебедев, К. Овезов, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. Письма ЖТФ, **2** (22), 1042 (1976).
- [9] A. Shileika. Surf. Sci., **37**, 730 (1973).
- [10] А.А. Лебедев, К. Овезов, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. Письма ЖТФ, **1** (4), 195 (1975).
- [11] В.Л. Панютин, Б.Э. Понедельников, А.Э. Розенсон, В.И. Чижииков. ФТП, **14**, 1000 (1981).

- [12] V.I. Chizhikov, V.L. Panyutin, B.E. Ponedelnikov, A.F. Rosen-son. *J. de Phys.*, **42**, 1003 (1981).
- [13] В.И. Чижиков. Автореф. докт. дис. (Краснодар, Кубанский ГУ, 2001).
- [14] I.V. Bodnar, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'. *Cryst. Res. Technol.*, **31**, 261 (1996).

Редактор Л.В. Беляков

Fabrication and properties of photosensitive structures of $ZnIn_2S_4$ single crystal

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

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

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

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

Abstract The first photosensitive structure of $ZnIn_2S_4$ triple compound single crystal has been produced and studied. The optoelectrical properties of the compound and obtained structure are analysed using the measurements results of optical absorption spectra $ZnIn_2S_4$ crystal and current-voltage characteristics. The conclusion on the application perspectives of the surface-barrier structures and $ZnIn_2S_4$ -heterojunctions as natural radiation photoconverters has been drawn.