

# Создание и фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных структур $\text{In}/p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$

© В.Ю. Рудь<sup>†</sup>, Ю.В. Рудь\*, Е.И. Теруков\*

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 21 января 2010 г. Принята к печати 2 февраля 2010 г.)

Однородные объемные монокристаллы  $p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$  с ромбической структурой выращены направленной кристаллизацией из расплава, состав которого соответствует атомному составу данного тройного соединения. Впервые созданы фоточувствительные поверхностно-барьерные структуры, основанные на получении контакта между поверхностью этих кристаллов и тонкими пленками чистого индия. Фоточувствительность полученных структур изучена в естественном и линейно поляризованном излучении. Спектры фоточувствительности структур  $\text{In}/p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$  впервые получены и использованы для определения природы и энергии межзонных переходов в кристаллах  $p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$ . На поверхностно-барьерных структурах, полученных на ориентированных монокристаллах  $p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$ , исследовано явление естественного фотоплетохроизма. Сделан вывод о том, что монокристаллы  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  могут использоваться в фотопреобразователях естественного и линейно поляризованного излучения.

## 1. Введение

Кристаллы прустита  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  до настоящего времени исследуются как оптические материалы нелинейной оптики и по этой причине нашли широкое применение в разработках преобразователей излучения инфракрасного диапазона [1–5]. Наличие анизотропии кристаллического строения  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  [6] открывает возможности обнаружения зависимости фоточувствительности структур на их основе от пространственной ориентации вектора электрического поля световой волны  $\mathbf{E}$  относительно кристаллографических осей прустита. Последнее может обеспечить регистрацию преобразованного излучения, исключив необходимость его вывода за пределы нелинейной среды, и уже тем самым исключить потери в оптическом тракте регистрации преобразованного сигнала.

В представленной работе впервые решены проблемы:

а) создания фоточувствительных структур на одном из наиболее освоенных нелинейно-оптических материалов  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  и

б) получения спектральных зависимостей фоточувствительности в естественном и линейно поляризованном излучении,

в) из анализа этих зависимостей сделаны выводы о характере межзонных переходов и правилах их отбора в  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , а также

г) определены значения ширины запрещенной зоны для непрямых и прямых переходов ( $E_g^{\text{ind}}$  и  $E_g^{\text{d}}$ ) при  $T = 300\text{ K}$ .

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

1. Монокристаллы  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  выращивались из близкого к стехиометрии расплава данного тройного соединения методом направленной кристаллизации при вертикальном расположении кварцевого тигля с внутренним диаметром  $\sim 20\text{ мм}$ .

В проходящем интегральном свете лампы накаливания слитки прустита на толщинах около 2 см имеют однородную темно-вишневую окраску и не вносят каких-либо нарушений в четкость тестового изображения, что качественно характеризует достаточно высокое оптическое качество исследованных монокристаллов  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ .

2. В процессе начальных исследований контактных явлений на гомогенных монокристаллах прустита было установлено, что контакт химически осажденных пленок меди, а также нанесенной на сколотую или шлифованную, а в последующем и химически травленную поверхность пластин  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  серебряной пасты воспроизводимо обнаруживает проявление омической зависимости между током и напряжением смещения. Такие контакты позволили исследовать температурные зависимости удельного сопротивления  $\rho(T)$  для полученных кристаллов прустита в интервале температур 300–415 К. На рис. 1 (кривая 1) приведена типичная зависимость  $\rho(T)$  одного из образцов, причем характер зависимости не обнаружил какого-либо влияния на вид кривых  $\rho(T)$  при вариации направления и амплитуды термических циклов, что позволяет сделать важный вывод об отсутствии каких-либо гистерезисных явлений в зависимостях  $\rho(T)$  и связанных с ними фазовых переходов первого рода в кристаллах прустита в пределах исследованного интервала температур. Из рис. 1 (кривая 1) также видно, что в изученном температурном диапазоне сопротивление

<sup>†</sup> E-mail: rudvas@spbstu.ru

монокристаллов прустита подчиняется типичному для алмазоподобных веществ экспоненциальному закону [7]:

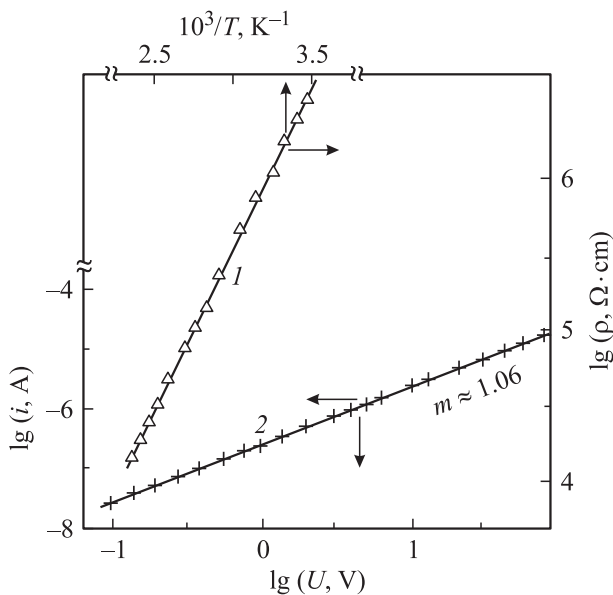
$$\rho \propto \exp(E_A/kT), \quad (1)$$

где  $E_A$  — энергия активации акцепторных дефектов,  $k$  — постоянная Больцмана. В предположении высокой степени компенсации акцепторов донорами оценка их энергии активации, согласно (1), для выращенных кристаллов прустита дала значения  $E_A \approx 0.37-0.40$  эВ.

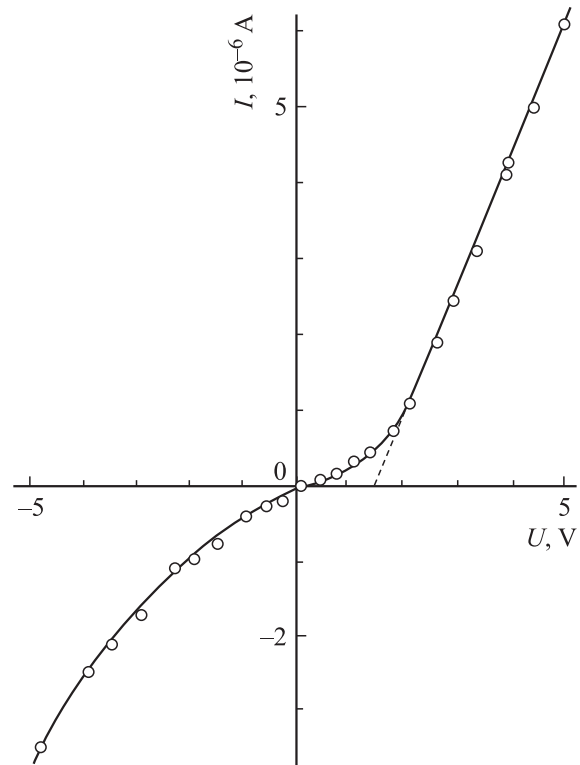
На рис. 1 также приведена типичная зависимость тока  $i$  от напряжения смещения  $U$  для кристаллов  $p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$  с омическими контактами (кривая 2). Видно, что в исследованном диапазоне напряжений смещения  $U = (-0.1)-50$  В проявляется степенной характер зависимости  $i \propto U^m$ , где показатель степени  $m$  оказался близким к единице (рис. 1, кривая 2), что обычно связывается с туннелированием носителей заряда или приписывается току, ограниченному пространственным зарядом в режиме насыщения скорости [8,9].

Для получения первых выпрямляющих структур на сколотые и шлифованные, а в последующем и химически травленные поверхности пластин  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  наносились пленки чистого индия. Пленки In толщиной  $t_1 \approx 1$  мкм осаждались на поверхность подложек в вакууме. Средние размеры полученных поверхностно-барьерных структур  $\text{In}/p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3/\text{Cu}(\text{Ag})$  достигали  $\sim 4 \times 4 \times 0.1$  мм.

Типичная стационарная вольт-амперная характеристика (ВАХ) одной из структур приведена на рис. 2. Измерения ВАХ барьеров Шоттки  $\text{In}/p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$  позволили установить, что контакт пленок In с кристаллами прустита воспроизводимо обнаруживает четкое



**Рис. 1.** Температурная зависимость удельного сопротивления  $\rho(T)$  (кривая 1) и зависимость  $\lg i = f(\lg U)$  (кривая 2) монокристалла  $p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$  при  $T = 300$  К.



**Рис. 2.** Стационарная вольт-амперная характеристика структуры  $\text{In}/p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$  при  $T = 300$  К. Пропускное направление в таких структурах отвечает положительной полярности внешнего смещения на  $p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$ .

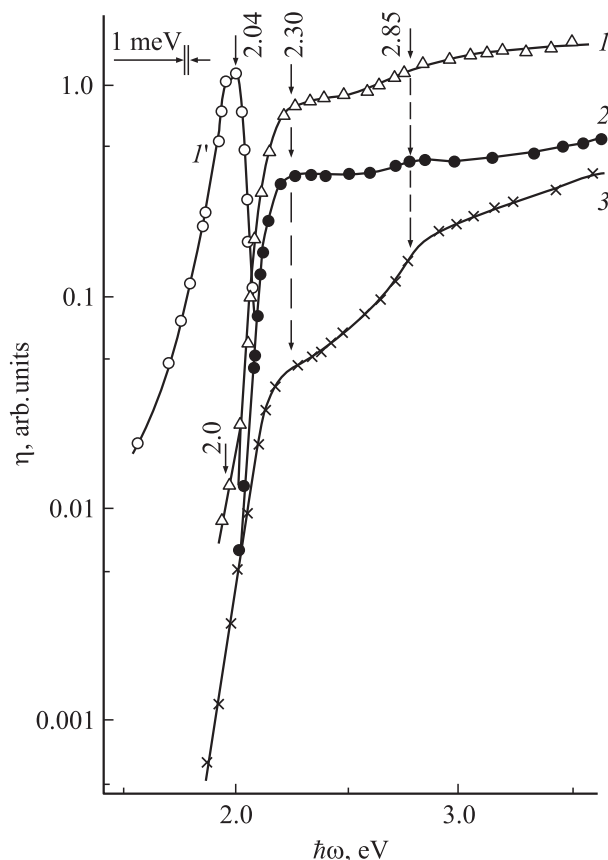
выпрямление. Пропускное направление всегда отвечает положительной полярности внешнего смещения на пластинах  $p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$  (рис. 2). Коэффициент выпрямления, определенный из отношения прямого тока к обратному при фиксированной амплитуде напряжения внешнего смещения, для лучших из впервые созданных на прустите структур не превышал 10. Оказалось, что начальные участки прямых ВАХ исследованных поверхностно-барьерных структур следуют диодному уравнению [10] с достаточно высоким значением фактора неидеальности  $\sim 10-15$  для разных структур. Это дает основания предположить, что токоперенос в созданных барьерах контролируется туннельно-рекомбинационными процессами.

3. При освещении фоточувствительных структур, созданных на монокристаллах прустита, был обнаружен фотовольтаический эффект. При этом кристаллы  $p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$  заряжаются положительно, причем изменения в геометрии освещения, энергии или состояния поляризации излучения, а также локализации светового зонда (диаметр  $\sim 0.5$  мм) вдоль поверхности структур на его знак не влияют. Все это позволяет считать, что обнаруженный фотовольтаический эффект определяется свойствами сформированной на кристаллах  $p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$  активной области. Максимальная вольтовая фоточув-

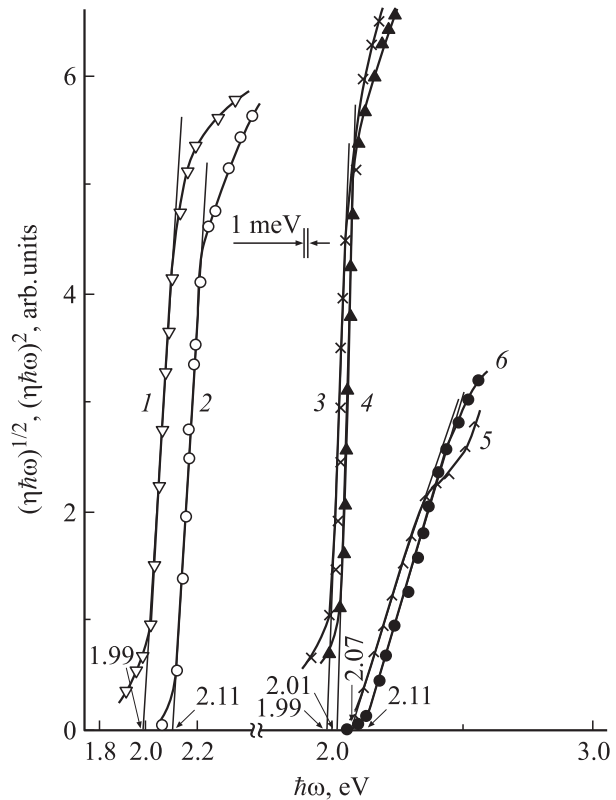
ствительность лучших структур достигает 2000 В/Вт при 300 К.

На рис. 3 представлены типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотообразования  $\eta(h\omega)$  для нескольких структур In/p-Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>, полученных на кристаллах из одного и того же слитка. При освещении со стороны барьерного контакта спектры  $\eta(h\omega)$  структур In/p-Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> имеют сходные особенности: резкий рост  $\eta$  для этих структур начинается при энергиях фотонов  $h\omega > 1.9$  эВ (рис. 3, кривые 1-3), что близко к значению определенной из спектров оптического поглощения ширины запрещенной зоны прустита [6,11]. Вблизи  $h\omega \approx 2.3$  эВ в этих спектрах наблюдается четкий перегиб и с дальнейшим ростом энергии фотонов вплоть до  $h\omega \approx 3.6$  эВ спад fotocувствительности не обнаружен. Последнее обстоятельство позволяет считать, что в полученных структурах In/p-Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> поверхностная рекомбинация практически не проявляется.

Резкий спад  $\eta$ , наблюдаемый в спектрах fotocувствительности созданных на кристаллах прустита первых



**Рис. 3.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотообразования поверхностно-барьерных структур In/p-Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> при их освещении неполяризованным излучением со стороны барьерного контакта (кривые 1-3) и со стороны подложки (кривая 1'). Номера образцов: кривые 1, 1' — 6p; 2 — 15p; 3 — 17p. Спектры смещены вдоль оси ординат для исключения наложения кривых.

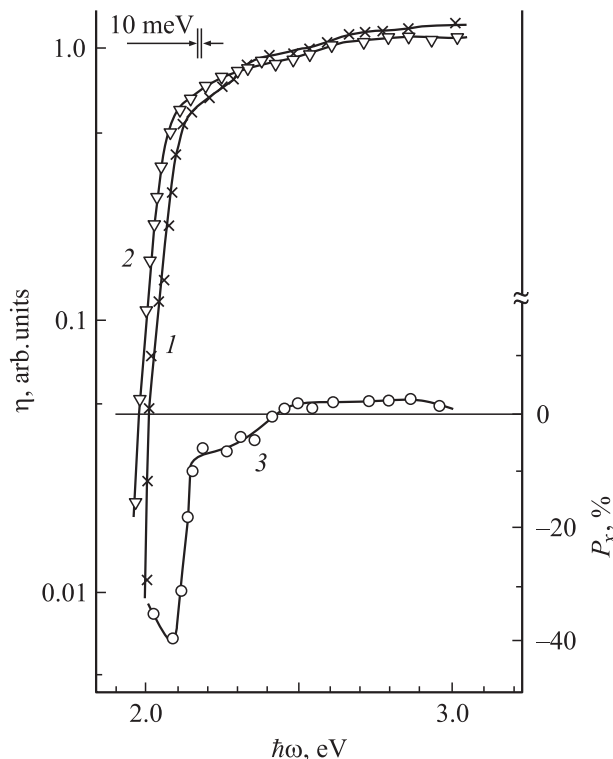


**Рис. 4.** Спектральные зависимости  $[(\eta h\omega)^{1/2} = f(h\omega)]$  — кривые 1, 3, 5 и  $(\eta h\omega)^2 = f(h\omega)$  — кривые 2, 4 и 6] в естественном (кривые 1 и 2) и линейно поляризованном излучении [ $E||Z$  — кривые 4 и 6,  $E\perp Z$  — кривые 3 и 5] при  $T = 300$  К.

структур, возникает при их освещении со стороны подложки при  $h\omega > 2.3$  эВ (рис. 3, кривая 1'). Это обстоятельство связано с быстрым возрастанием оптического поглощения в подложках p-Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> с увеличением энергии фотонов и удалением зоны фотогенерации носителей заряда в кристаллах прустита от активной области полученных структур.

Результаты впервые предпринятого анализа краевого фотоактивного поглощения в структурах In/p-Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> с позиций теории межзонного поглощения в алмазоподобных полупроводниках [10] приведены на рис. 4. Из него следует, что в спектрах краевого фотоактивного поглощения неполяризованного света для структур на специально не ориентированных подложках p-Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> в координатах  $(\eta h\omega)^{1/2} = f(h\omega)$  (кривая 1) и  $(\eta h\omega)^2 = f(h\omega)$  (кривая 2) четко выделяются протяженные прямолинейные участки, из экстраполяции которых к нулю получены значения энергии для непрямых  $E_g^{ind} \approx 1.99$  эВ и прямых  $E_g^d \approx 2.11$  эВ оптических переходов при  $T = 300$  К, что находится в качественном соответствии с данными оптических исследований монокристаллов прустита [6,11].

4. Экспериментальные данные по анизотропии фотоактивного поглощения монокристаллов Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> в литературе до сих пор отсутствовали [6,11]. Поэтому



**Рис. 5.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования поверхностно-барьерной структуры  $\text{In}/p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$  [кривая 1 —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{z}$ , кривая 2 —  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{y} (\mathbf{E} \perp \mathbf{z})$ ], сформированной на плоскости (100) подложки из прустита и коэффициента естественного фотоплекроизма  $P_x$  (кривая 3).

изготавливались параллельные главной кристаллографической оси  $c$  пластины прустита и при освещении главной кристаллографической плоскости  $yz$  вдоль нормали к ней исследовались азимутальные зависимости фототока. В результате этих исследований показано, что азимутальные зависимости фототока  $i_\varphi$  подчиняются характерному для обладающих естественной тетрагональной деформацией одноосных кристаллов  $A^{II}B^{IV}C_2^V$  закону Малюса [12,13].

Главной количественной характеристикой анизотропии фотоактивного поглощения в анизотропных полупроводниках является коэффициент естественного фотоплекроизма [13,14]:

$$P_x = \frac{\eta_z - \eta_y}{\eta_z + \eta_y} 100\%, \quad (2)$$

где  $P_x$  — коэффициент естественного фотоплекроизма (КЕФ) при освещении структур пучком ЛПИ вдоль нормали к главной кристаллографической плоскости  $yz$ , а  $\eta_z$  и  $\eta_y$  — относительные квантовые эффективности фотопреобразования при освещении структур пучком ЛПИ с поляризациями излучения  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{z}$  и  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{y}$  соответственно.

На рис. 5 (кривая 3) представлена типичная для полученных структур  $\text{In}/p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$  спектральная зави-

симость КЕФ  $P_x$ . Из нее видно, что КЕФ  $P_x$  имеет вид кривой с максимумом, локализованным вблизи значения энергии прямых межзонных переходов в кристаллах прустита, а его отрицательный знак, согласно (2), отвечает преобладанию квантовой эффективности в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{z}$  относительно  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{y}$ :  $\eta_z > \eta_y$ .

Как и в случае анализа характера межзонных переходов и определения значений соответствующих им величин ширины запрещенной зоны при освещении естественным излучением (рис. 4, кривые 1 и 2), предпринимался также и анализ поляризационно разрешенных спектров фотоактивного поглощения структур  $\text{In}/p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$  с позиций теории оптического поглощения в полупроводниках [10]. Результаты такого анализа представлены на рис. 4 (кривые 3–6). Из них вытекает, что включение в рассмотрение состояния поляризации излучения для структур на ориентированных кристаллах прустита не вносит существенных изменений в сами значения  $E_g^{\text{ind}}$  и  $E_g^{\text{d}}$ , но оно показывает, что поляризационное расщепление межзонных переходов в прустите приводит к тому, что низкоэнергетический переход доминирует в поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  и, по-видимому, определяется межзонными переходами  $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_6$  [5]. Как следует из рис. 5 (кривая 3), КЕФ в кристаллах прустита по своей абсолютной величине достигает максимума  $P_x \approx -40\%$  вблизи энергии прямых межзонных переходов, как и для тройных алмазоподобных одноосных полупроводников с решеткой халькопирита [10,11].

### 3. Заключение

На выращенных направленной кристаллизацией монокристаллах  $p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$  созданы первые фоточувствительные поверхностно-барьерные структуры с максимальной вольтовой фоточувствительностью  $S_U \approx 2 \cdot 10^3$  В/Вт при  $T = 300$  К. Исследованы электрические свойства монокристаллов и фотоэлектрические свойства первых фоточувствительных структур  $\text{In}/p\text{-Ag}_3\text{AsS}_3$  в естественном и линейно поляризованном излучении. Для фоточувствительных структур на основе ориентированных монокристаллов прустита обнаружено явление естественного фотоплекроизма. Следовательно, структуры на основе анизотропных монокристаллов прустита могут найти применение при создании широкополосных фотодетекторов неполяризованного излучения и фотоанализаторов линейно поляризованного излучения для нелинейно-оптических систем нового поколения.

Авторы признательны М.И. Гурзану за предоставление монокристаллов прустита.

### Список литературы

- [1] J.D. Feichtner, R. Johannes, Z.W. Roland. Appl. Opt., **9**, 1716 (1970).
- [2] D.V. Tseng. Appl. Phys. Lett., **21**, 382 (1972).
- [3] M.C. Ohmer, R. Pandey. MRS Bulletin, **23**, 16 (1998).

- [4] B.H. Bairamov, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'. MRS Bulletin, **23**, 41 (1998).
- [5] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Application* (Oxford, Pergamon Press, 1975).
- [6] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред. акад. А.В. Новоселовой (М., Наука, 1979).
- [7] Дж. Блекмор. *Статистика электронов в полупроводниках* (М., Мир, 1964).
- [8] E. Hernandez. Cryst. Res. Technol., **33**, 285 (1998).
- [9] Г. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [10] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов*, под ред. акад. Р.А. Сурица (М., Мир, 1984).
- [11] И.И. Головач, В.Ю. Сливка, Н.И. Довгошей, Н.Н. Сырбу, М.И. Головей, М.И. Гурзан. ФТП, **8**, 2316 (1974).
- [12] Ю.В. Рудь. Изв. вузов СССР. Физика, **29**, 68 (1986).
- [13] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **30**, 1921 (1996).
- [14] В.Ю. Рудь. Автореф. канд. дис. (Ульяновск, УлГУ, 2005).

Редактор Т.А. Полянская

## Creation and photoelectrical properties of the In/*p*-Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> surface-barrier structures

V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'\*, E.I. Terukov\*

St. Petersburg State Polytechnic University,  
195251 St. Petersburg, Russia

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

**Abstract** Homogeneous *p*-Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> bulk single crystals with rhombic structure were grown by direct crystallization from melts with atomic composition corresponding to this ternary compounds. Photosensitive surface-barrier structures based on the interface between the surfaces of these crystals and thin film of In are created for the first time. The photosensitivity of obtained structures have been studied in natural and linearly-polarized light. Photosensitivity spectra of In/*p*-Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> structures for the first time were obtained and used to determine the nature and the energy of interband transitions for Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> crystals. Also for the surface-barrier structures obtained on the oriented crystals *p*-Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> were discovered and investigated of the native photopoleochroism phenomena. It was concluded, that the *p*-Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub> single crystals can be used in the photoconverters of native and linearly-polarized optical radiations.