

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $A^I B^{III} C^{VI}_2$

Гременок В.Ф.

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,  
220072, ул. П.Бровки, 17, Минск, Беларусь

## Введение

Полупроводниковые соединения  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для создания на их основе оптоэлектронных приборов [1,2]. Они образуются путем замещения двух атомов второй группы на один атом первой и третьей группы Периодической системы химических элементов [1]. Исследования показывают, что их физические свойства зависят от условий получения. Переход к изучению тройных и более сложных аналогов значительно расширяет возможности полупроводникового материаловедения. В настоящей работе изложены результаты исследования фотоэлектрических характеристик барьеров Шоттки и гетеропереходов на основе лазерно-осажденных пленок соединений  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  (где  $A^I$  - Cu, Ag;  $B^{III}$  - Ga, In;  $C^{VI}$  - S, Se, Te) и их твердых растворов с целью выяснения возможности создания приемников естественного излучения в широкой спектральной области.

## Результаты и обсуждение

В качестве мишеней для напыления пленок использовались кристаллы, синтезированные направленной кристаллизацией из расплава [3-5]. Для синтеза использовали элементарные компоненты полупроводниковой степени чистоты. Выращенные кристаллы были крупноблочными (диаметром 12 мм и длиной 40 мм) и гомогенными, что было установлено рентгеновскими исследованиями.

Напыление пленок соединений  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  и их твердых растворов проводилось в вакууме  $10^{-5}$  Торр с помощью промышленного лазера, работающего в режиме свободной генерации ( $\lambda = 1.06$  мкм,  $t_{\text{имп.}} = 10^{-3}$  с,  $E_{\text{имп.}} = 150 \div 180$  Дж) [5]. Подложками служили химически очищенные стекла, температуру которых поддерживали на уровне 470 - 490 °С. Толщина полученных пленок на активной площади  $2 \text{ см}^2$  составляла 0.7 - 1.0 мкм.

Состав тонких пленок определялся с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа и воспроизводился при диагностике различных участков пленок (в пределах погрешности метода  $\pm 5$  %). Проведенные рентгеновские исследования показали, что на дифрактограммах как кристаллов, так и пленок всегда присутствовала система линий, соответствующая структуре халькопирита.

Для создания барьеров Шоттки (поверхностно-барьерные структуры) был использован метод вакуумного термического напыления тонких пленок металлического индия ( $d \approx 0.5$  мкм) площадью  $2 \times 2 \text{ мм}^2$  на наружную поверхность пленочных образцов соединений  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  и их твердых растворов (Рис. 1). Поверхность лазерно-осажденных пленок перед нанесением индия какой-либо химической обработке не подвергалась, а сами слои ни во время осаждения, ни в последующем нагреву выше комнатных температур не подвергались.

Исследования показали, что поверхностно-барьерные структуры на основе пленок твердых растворов  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ ,  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$  и  $\text{CuInTe}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  воспроизводимо обнаруживают эффект выпрямления (отношение прямого тока к обратному  $\leq 10$  при напряжении смещения  $U = 1 - 2$  В) и пропускное направление при этом отвечало положительной полярности внешнего смещения на пленках. При освещении структур со стороны барьера металл/полупроводник, а также со стороны пленок твердых растворов барьерный контакт

всегда заряжался отрицательно, что отвечает направлению выпрямления, и знак заряда не изменялся во всей области фоточувствительности полученных структур при любой геометрии освещения. Фоточувствительность, как правило, доминировала при освещении структур со стороны барьерного контакта. Установлено, что для лучших структур на основе пленок  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  ( $X = 0.6$ ) максимальная абсолютная токовая фоточувствительность достигала 3.0 мА/Вт, а для барьеров Шоттки на основе  $\text{CuInTe}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  с содержанием теллура в области 30 – 50 мол.% эта величина составляла 1.0 мА/Вт.

Исследованы спектральные зависимости относительной квантовой эффективности  $\eta(h\nu)$  для барьеров Шоттки в зависимости от атомного состава пленок при комнатной температуре. Необходимо отметить, что полученные спектральные зависимости фототока короткого замыкания, который был пропорционален плотности потока падающего излучения, пересчитывались на равное число падающих фотонов и поэтому фактически отражают относительную квантовую эффективность процессов фотопреобразования естественного излучения с помощью таких барьерных структур. При сканировании поверхности контакта фотоэлектрические параметры хорошо воспроизводились от точки к точке, что позволяет считать полученные пленки твердых растворов достаточно однородными (диаметр светового зонда 0.2 - 0.4 мм). Установлено, что длинноволновый край фоточувствительности в барьерах на основе пленок твердых растворов, как и позиционно-упорядоченных соединений  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  экспоненциальный и формируется в области межзонного поглощения материалом пленки, а его крутизна  $S = \delta(\ln\eta)/\delta(h\nu)$  находится на уровнях 20 - 50 эВ<sup>-1</sup> в разных структурах, что характерно для прямых межзонных переходов [1]. С увеличением содержания галлия и серебра в пленках  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  и  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$  наблюдается тенденция к смещению длинноволнового края фоточувствительности в коротковолновую спектральную область, что соответствует образованию твердых растворов (Рис. 1). Для структур на основе  $\text{CuInTe}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  это смещение проявляется незначительно, что обусловлено малым влиянием на оптическую ширину запрещенной зоны этих соединений эффекта позиционного замещения атомов теллура на селен.

Установлено, что с дальнейшим увеличением энергии падающих фотонов для всех исследуемых структур наблюдается рост фоточувствительности, что свидетельствует о подавлении поверхностной рекомбинации пленок. Одновременно этот факт указывает на то, что разработанные режимы импульсной лазерной технологии позволяет получать пленки твердых растворов соединений  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  с достаточно совершенной (с точки зрения поверхностной рекомбинации носителей) наружной поверхностью, не прибегая к какой-либо дополнительной обработке. Полная ширина спектров  $\eta(h\nu)$  на полувысоте  $\delta_{1/2}$  указывает на широкополосный характер фотопреобразования в спектральном диапазоне 0.8 – 2.5 мкм.

Для получения фоточувствительных структур изучены возможности метода посадки на оптический контакт с наружной поверхностью лазерно-осажденных пленок естественных сколов слоистых полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  ( $n\text{-InSe}$  и  $n\text{-GaSe}$ ) с гладкими поверхностями площадью  $5 \times 5$  мм<sup>2</sup> и толщинами 0.2 - 0.05 мм. Изотипные гетероконтакты  $n\text{-AgInSe}_2/n\text{-A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  и гетеропереходы  $p\text{-CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2/n\text{-InSe}$  обнаруживали четкое выпрямление, и пропускное направление отвечало отрицательной полярности внешнего смещения на пластинах  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Установлено, что величина остаточного сопротивления  $R_0$  для исследуемых гетероструктур составляла  $10^5 - 10^7$  Ом и определяется электрическими свойствами соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ . При освещении структур как со стороны пластин  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ , так и со стороны стеклянной подложки возникало фотонапряжение, знак, которого не зависел ни от энергии падающих фотонов, ни от места попадания светового зонда (диаметр пятна  $\approx 0.2$  мм) на поверхность структур и геометрии освещения. При этом пленки соединений

$A^I B^{III} C^{VI}_2$  всегда имели положительный знак, что соответствовало направлению выпрямления исследуемых структур.

Проведен сравнительный анализ спектральных зависимостей относительной квантовой эффективности  $\eta(h\nu)$  различных типов гетеропереходов в обеих геометриях освещения. Установлено, что максимум  $\eta(h\nu)$  для гетеропереходов  $AgInSe_2/A^{III}B^{VI}$  наблюдается в области фундаментального поглощения полупроводников  $InSe$  и  $GaSe$ , что может быть связано с тем, что активная область в созданных структурах локализована в основном в их высокоомном соединении  $n-A^{III}B^{VI}$ . Длинноволновый край фоточувствительности гетеропереходов при освещении неполяризованным светом в обеих геометриях освещения экспоненциальный и ему отвечает высокая крутизна  $S = 30 - 70 \text{ эВ}^{-1}$ , характерная для прямых межзонных переходов в кристаллах  $A^{III}B^{VI}$  [7].

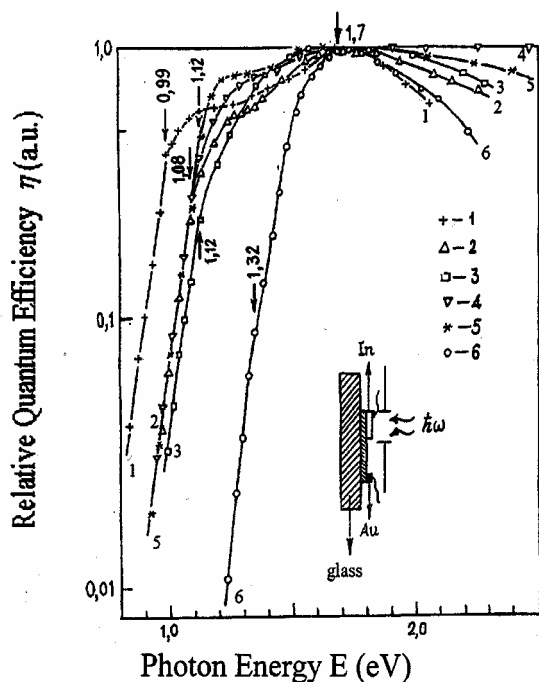


Рис. 1. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности барьеров Шоттки  $In/p-CuIn_xGa_{1-x}Se_2$  в зависимости от состава при  $T = 300$  в естественном излучении,  $X$ , моль %: 1 - 1.0, 2 - 0.9, 3 - 0.8, 4 - 0.7, 5 - 0.4, 6 - 0.0.

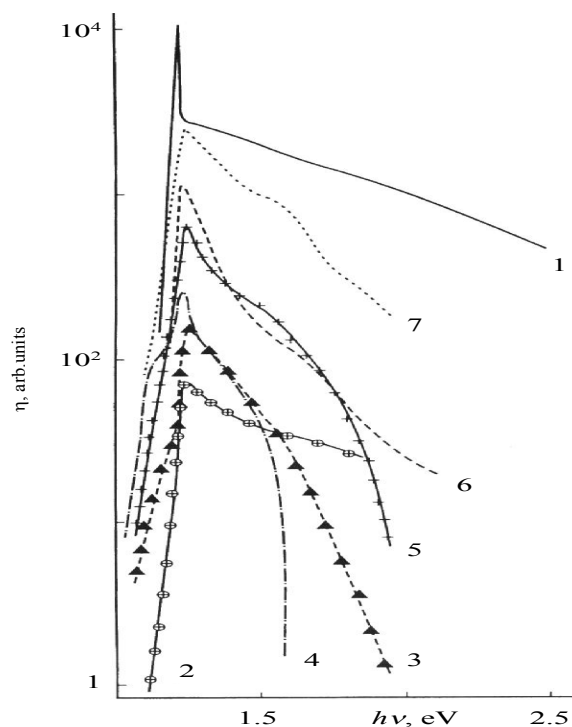


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности гетеропереходов  $CuIn_xGa_{1-x}Te_2/InSe$  при  $T = 300$  К в естественном излучении. (Геометрия освещения: 1 - со стороны  $InSe$ , 2-7 - со стороны  $CuIn_xGa_{1-x}Te_2$ ,  $X$ , моль %: 2 - 1.0, 3 - 0.27, 4 - 0.5, 5 - 0.6, 6 - 0.87, 7 - 0.0).

Исследования спектральных зависимостей  $\eta(h\nu)$  гетеропереходов  $CuIn_xGa_{1-x}Te_2/InSe$  показали, что при освещении со стороны  $InSe$  независимо от состава твердого раствора спектры оказываются сходными, причем длинноволновый край и его спектральное положение определяется прямыми межзонными переходами в  $InSe$ , а узкоселективный максимум фоточувствительности обусловлен поглощением излучения в пленке твердого раствора (рис. 2). При освещении структур со стороны  $CuIn_xGa_{1-x}Te_2$  максимум фоточувствительности смещается на 2 – 3 мэВ в коротковолновую область и располагается

при 1.22 – 1.24 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоне InSe. Обращает также на себя внимание возрастание ширины полос фоточувствительности гетеропереходов при их освещении со стороны более тонкой, чем InSe, пленки  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ , что опять-таки обусловлено снижением влияния поглощения излучения в слое InSe. Наконец, при освещении со стороны пленок твердого раствора в спектрах  $\eta$  в окрестности 1.5 эВ возникает более резкий, чем при освещении со стороны InSe, спад фоточувствительности. что вероятно, вызвано влиянием поглощения уже в пленке твердого раствора [7-9]. В целом из сопоставления спектров фоточувствительности полученных гетеропереходов можно сделать вывод о близости ширины запрещенной зоны в тонких пленках твердых растворов  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$  и кристаллов InSe. По-видимому, именно по указанной причине мы не обнаружили существенных различий в спектрах  $\eta$  ( $h\omega$ ) для двух рассмотренных геометрий освещения гетеропехода.

Обнаружено, что поляризационные индикатрисы фототока исследуемых поверхностно-барьерных структур и гетеропереходов при нормальном падении линейно-поляризованного излучения представляют собой прямые. Установленная нечувствительность фототока к положению плоскости поляризации излучения может быть связана как с поликристаллической структурой лазерно-осажденных пленок, указывая одновременно на отсутствие в них ярко выраженной текстуры, так и тем, что излучение поступает в среду  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  вдоль ее изотропного направления.

## Выводы

Данные фотоэлектрических исследований различного типа структур позволяет указать на возможность применения лазерно-осажденных пленок твердых растворов соединений  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  для создания широкополосных и узкоселективных фотоприемников естественного излучения. Одновременно показана возможность использования перемещения оптического контакта слоистых полупроводников для оценки качества слоев твердых растворов соединений  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ , как материалов для солнечных преобразователей.

## Список литературы

- [1] J. L. Shay and J. H. Wernick. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications Pergamon Press, New York. (1975).
- [2] U. Rau and H. W. Schock. Applied Physics A **69**, 131 (1999).
- [3] V. F. Gremenok, I. A. Victorov, I. V. Bodnar, A. E. Hill, R. D. Tomlinson and M. V. Yakushev. Materials Letters **35**, 130 (1998).
- [4] I. V. Bodnar, N. S. Orlova. Cryst. Res. Technol. **21**, 1091 (1986).
- [5] V. F. Gremenok, E. P. Zaretskaya and I. V. Bodnar. Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 90 (1993).
- [6] Т. Вальтер, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь, Г. В. Шок. ФТП **31**, 806 (1997).
- [7] M. Leon, R. Diaz, F. Rueda and M. Berger. Solar Energy Materials and Solar Cells **26**, 295 (1992).
- [8] Физико-химические свойства полупроводниковых материалов. Наука, М. (1978).
- [9] C. Rincon, S. M. Wasin, G. Marin and G. Sanches-Perez. J. Appl. Phys. **32**, 4550 (1997).