

$\sim 3.5$  кбар (II область) происходит резкое изменение угла наклона зависимости  $R(P) \operatorname{tg} \varphi_2 = 2.8 \cdot 10^{-4}$ . Можно предположить, что изменение холл-фактора  $R$  с давлением обусловлено изменением ширины запрещенной зоны  $\varepsilon_g$ . В этом приближении оценки барической зависимости  $\varepsilon_g$  на I и II участках приводят к значениям  $\partial \varepsilon_{g1} / \partial P = -3 \cdot 10^{-5}$ ,  $\partial \varepsilon_{g2} / \partial P = -8 \cdot 10^{-5}$  эВ/бар. Значение барического коэффициента ширины запрещенной зоны на участке I близко к характерному значению коэффициента прямой зоны во многих представителях слоистых кристаллов группы  $A^{III}B^{VI}$  (GaSe; GaS и др.). Отличающееся более чем в 2 раза значение  $\partial \varepsilon_{g2} / \partial P$  на II участке позволяет связать его с изменением ширины не прямой зоны селенида индия. Воспользовавшись представлениями, приведенными в [5] о селениде индия как о кристалле с прямой шириной запрещенной зоны, можно качественно объяснить барические зависимости  $R(P)$ ,  $\sigma(P)$  и зависимость подвижности  $U(P)$ , приведенную на рис. 2, для чистого и легированного Sn кристаллов. Так, согласно [5], дно не прямой зоны (точка  $M$  зоны Бриллюэна) располагается на 10—15 мэВ выше прямой зоны (точка  $\Gamma$ ). С ростом давления на I участке ответственным за изменение концентрации является изменение ширины прямой запрещенной зоны. При достижении давления  $\sim 3.5$  кбар происходит наполнение не прямой зоны на прямую, и скорость изменения концентрации на II участке определяется скоростью изменения ширины не прямой запрещенной зоны. Излом на зависимости подвижности от давления для чистых кристаллов можно объяснить различием величин эффективных масс носителей в прямой и не прямой зонах. Согласно [5], эффективная масса носителей в не прямой зоне выше, чем в прямой.

В отличие от специально не легированных кристаллов электропроводность, концентрация и подвижность (рис. 2) носителей кристаллов, легированных оловом, практически не изменялись с давлением вплоть до 10 кбар. Такое поведение понятно с учетом примесного характера проводимости.

Авторы благодарны Р. А. Сулейманову за обсуждение результатов работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] S. Jandl, J. L. Brebner. Can J. Phys., 54, 2425 (1974).
- [2] Э. Ю. Салаев, К. Р. Аллахвердиев, Ш. Г. Гасымов, Т. Г. Мамедов, М. А. Низаметдинова. ДАН Аз. Респуб., 36, 28 (1982).
- [3] К. Р. Аллахвердиев, Ш. Г. Гасымов, Т. Г. Мамедов, М. А. Низаметдинова, Э. Ю. Салаев. ФТП, 17, 203 (1983).
- [4] В. М. Каминский, З. Д. Ковалюк. Изв. АН СССР. Неорганические материалы.
- [5] Г. Л. Беленький, М. О. Годжаев, Э. Ю. Салаев, Е. Т. Алиев. ЖЭТФ, 91, 1886 (1986).

Редактор В. В. Чалдышев

ФТП, том 26, вып. 11, 1992

### ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОДОВ ШОТТКИ $\text{In-p-CuInSe}_2$

М. А. Магомедов, В. Д. Прочухан, Ю. В. Рудь

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

(Получено 5.05.1992. Принято к печати 7.05.1992)

Диселенид меди и индия  $\text{CuInSe}_2$  — одно из наиболее перспективных соединений класса I—III—VI<sub>2</sub>, практическое применение которого в качестве солнечных элементов является вопросом времени и сдерживается проблемами тех-

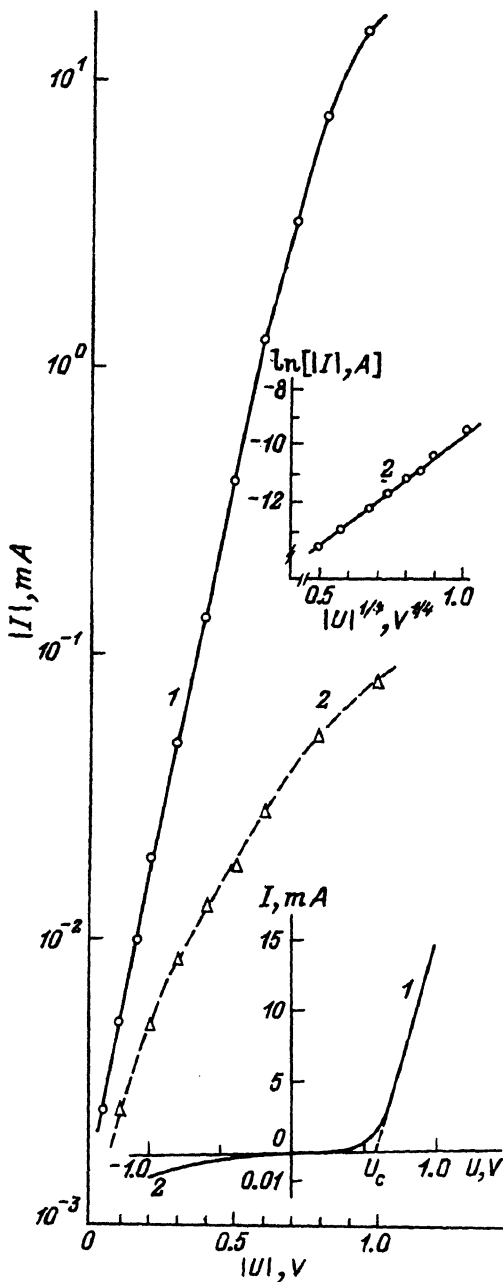
Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика структуры  $\text{In-p-CuInSe}_2$ , ветви прямая (1) и обратная (2).

нологического порядка [1]. В настоящей работе сообщается о создании и первых исследованиях фотоэлектрических явлений контактов  $\text{In-p-CuInSe}_2$ . Диоды Шоттки на основе  $\text{CuInSe}_2$  исследуются в связи с возможностью создания фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии в электрическую, фотоанализаторов и т. д.

При создании структур использовались объемные моно- и поликристаллы, выращенные в результате направленной кристаллизации близкого к стехиометрии  $\text{CuInSe}_2$  расплава [2]. Плоскопараллельные пластины вырезались из нелегированных слитков с концентрацией свободных дырок  $10^{16}$ — $10^{18}$   $\text{см}^{-3}$  и холловской подвижностью 5—50  $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при 300 К. Поверхность пластин полировалась механически, а затем обрабатывалась в смеси  $\text{Br}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1 : 3) в течение 5 мин. Структуры создавались термическим напылением в вакууме ( $10^{-5}$  мм рт. ст.) слоя металлического индия толщиной ~0.5 мкм. Средние размеры образцов были  $4 \times 4$  мм при толщинах 0.1—0.4 мм и площадях барьерного слоя до ~0.05  $\text{см}^2$ . В качестве омического контакта применялся проводник из серебра (диаметр 50 мкм), который присоединялся к кристаллам  $p\text{-CuInSe}_2$  в результате электрического разряда.

На полученных структурах проводились измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) и спектров фоточувствительности при освещении естественным излучением в условиях комнатной температуры. Спектры фоточувствительности приводились к равному числу фотонов, падающих по нормали к освещаемой поверхности структур.

Типичная темновая ВАХ одного из полученных диодов приведена на рис. 1. Пропускное направление всегда соответствует положительному знаку напряжения смещения на кристаллах  $p\text{-CuInSe}_2$ , что отвечает предсказываемой теорией Шоттки для контакта металла с полупроводником  $p$ -типа проводимости [3] и указывает на более высокое значение работы выхода элек-



тронов для  $p\text{-CuInSe}_2$ , чем для металлического индия. Как следует из рис. 1, прямые ветви ВАХ в области малых напряжений подчиняются известному соотношению

$$I = I_s \left[ \exp \left( \frac{qU}{\beta kT} \right) - 1 \right].$$

Определенный из экспоненциальных участков ВАХ (рис. 1, кривая 1) коэффициент неидеальности для полученных структур имеет значения  $\beta \approx 3-4$ , что может быть связано с влиянием промежуточного, возможно, окисного, слоя на механизм токопереноса. В обратном направлении ВАХ исследованных барьеров  $\text{In}-p\text{-CuInSe}_2$  до напряжений  $U \approx 1$  В следуют закону  $\ln I \sim \sqrt[4]{U}$  (рис. 1), что характерно для термоэмиссионного механизма токопрохождения. Как видно из рис. 1, с ростом напряжения прямого смещения  $U > 0.6$  В линейная аппроксимация ВАХ в виде  $U = U_c + r_0 I$  приводит к значениям  $U_c \approx 0.6-0.7$  В и  $r_0 = 70-1000$  Ом для различных структур при  $T = 300$  К. Как показали выполненные измерения ВАХ, контакт  $\text{In}-p\text{-CuInSe}_2$  позволяет реализовать выпрямление  $\approx 10^3$  при  $U \approx 1$  В и  $T = 300$  К в кристаллах с указанной выше концентрацией дырок.

При освещении полученных контактов  $\text{In}-p\text{-CuInSe}_2$  воспроизводимо обнаруживается фотовольтаический эффект. Главные его закономерности состоят в следующем. Независимо от места попадания светового зонда на активную область

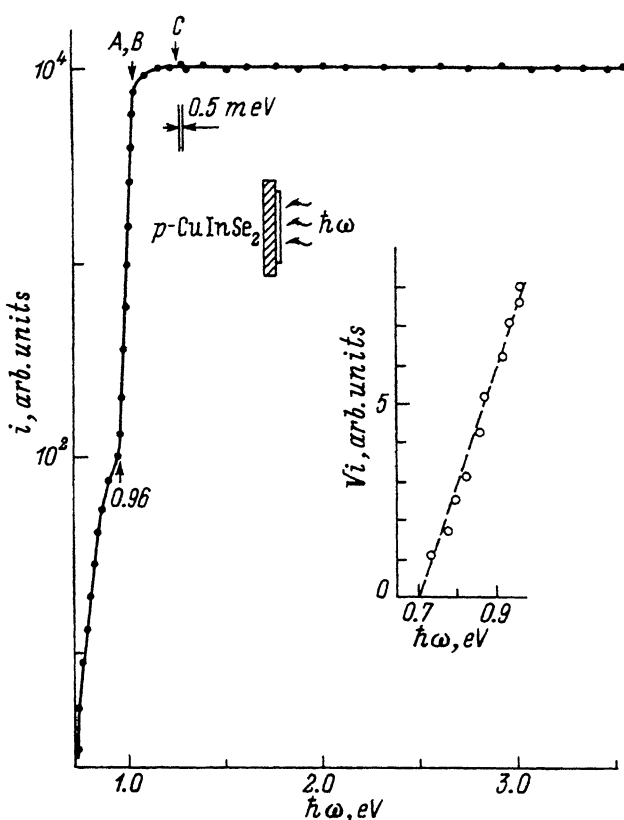


Рис. 2. Спектральная зависимость фототока короткого замыкания структуры  $\text{In}-p\text{-CuInSe}_2$  в неполяризованном излучении.  $T = 300$  К. Стрелки  $A$ ,  $B$  и  $C$  отвечают энергии межзонных переходов в  $\text{CuInSe}_2$  [2]. На вставке — геометрия освещения структуры.

поверхностно-барьерных структур и длины волны излучения из области их фоточувствительности полупроводник всегда заряжается положительно. Фото-напряжение холостого хода  $U_{oc}$  с ростом мощности падающего излучения  $P$  следует логарифмическому закону, тогда как фототок короткого замыкания  $i \sim \sim P$ . Фоточувствительность, как правило, выше при освещении структур со стороны барьерного контакта, и для лучших диодов в диапазоне слабых световых потоков ( $U_{oc} \sim P$ ) вольтовая фоточувствительность достигает  $S_U \approx 10^3$  В/Вт, а токовая фоточувствительность во всем изученном диапазоне потоков составляет  $S_i \approx 30$  мА/Вт при  $T = 300$  К в области фундаментального поглощения  $\text{CuInSe}_2$ . Какой-либо деградации фотовольтаического эффекта для исследованных барьеров не обнаружено.

Типичная спектральная зависимость фототока короткого замыкания структуры  $\text{In-p-CuInSe}_2$  при ее освещении неполяризованным излучением со стороны барьерного контакта приведена на рис. 2. Как следует из рис. 2, потенциальный барьер на границе металлического индия с поверхностью кристалла  $p\text{-CuInSe}_2$  позволяет обеспечить широкополосный фотовольтаический эффект. Здесь следует указать, что при освещении таких структур с противоположной барьерному контакту плоскости фотовольтаический эффект обнаруживает четкую коротковолновую границу ( $i \approx 0$ ) вблизи  $\hbar\omega \approx 1$  эВ, что отвечает значению ширины запрещенной зоны  $\text{CuInSe}_2$  [2, 4]. В таком случае коротковолновая граница фоточувствительности обусловлена поглощением излучения в приповерхностной области  $p\text{-CuInSe}_2$ , которая удалена от активной области самой структуры на расстояния, превышающие длину диффузионного смещения фотоэлектронов. Спектральный контур фототока короткого замыкания полученных структур при  $\hbar\omega < 0.95$  эВ, как видно из рис. 2, следует известному закону Фаулера ( $\sqrt{i} \sim \sim \hbar\omega$ ). Это позволяет связать длинноволновую фоточувствительность барьеров с фотоэмиссией, причем определенная экстраполяцией  $\sqrt{i} \rightarrow 0$  высота барьера для различных структур лежит в интервале 0.6—0.7 эВ. Следует отметить соответствие высоты барьера, определенной из спектров фототока, и значения  $U_c$  в ВАХ этих же структур, что указывает на достаточное совершенство изученных диодов.

С увеличением энергии фотонов при  $\hbar\omega > 0.95$  эВ фототок короткого замыкания в поверхностно-барьерных структурах резко возрастает по экспоненциальному закону (рис. 2), характеризуемому крутизной  $S \approx 40\text{—}50$  эВ<sup>-1</sup>, что отвечает прямым межзонным переходам в  $\text{CuInSe}_2$  [2, 4]. Экспоненциальный рост фототока завершается вблизи  $\hbar\omega \approx 1.03$  эВ, что согласуется с значением энергии прямых межзонных А-переходов в диселениде меди и индия. Из рис. 2 также видно, что при  $\hbar\omega > 1$  эВ фототок структур вплоть до  $\hbar\omega \approx 1.3$  эВ возрастает по характерному для прямых разрешенных переходов квадратичному закону, а далее сохраняется практически постоянным в широкой области энергий падающих фотонов.

Следует отметить, что спектральный контур фототока полученных структур находится в качественном соответствии с спектральным контуром коэффициента оптического поглощения  $\text{CuInSe}_2$ , что указывает на постоянство квантовой эффективности фотопреобразования. Выполненные исследования также показывают, что диоды Шоттки на основе  $\text{CuInSe}_2$  могут быть использованы в качестве широкополосных фотодетекторов естественного излучения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Copper indium diselenide for photovoltaic applications (ed. by T. J. Coutts, L. L. Kazmerski). 640, Amsterdam (1986).  
 [2] Y. L. Shay, J. H. Wernick. Ternary chalcopyrite Semiconductors, 244. Oxford (1975).

[3] C. R. Growell, S. M. Sze. Sol. St. Electron., 9, 1035 (1966).

[4] G. A. Medvedkin, Yu. V. Rud, M. A. Tairov. Phys. St. Sol. B, 144, 809 (1987).

Редактор Л. В. Шаронова

ФТП, том 26, вып. 11, 1992

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $p$ -ZnSe

А. Н. Краснов, Ю. Ф. Ваксман, Ю. Н. Пуртов

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова, 270000, Одесса, Украина  
(Получено 7.05.1992. Принято к печати 15.05.1992)

Являясь прямозонным полупроводником и имея большую ширину запрещенной зоны, селенид цинка (ZnSe) перспективен для создания различных оптоэлектронных приборов, работающих в видимой области спектра. Наибольший интерес представляет разработка инжекционных  $p$ - $n$ -переходов, излучающих в «синей» (~460 нм) области длин волн. Практическое применение данного материала в основном ограничено отсутствием технологий изготовления высокопроводящих кристаллов, обладающих дырочной проводимостью, что связано с эффектами компенсации вводимой акцепторной примеси [1]. Трудноосуществимым на данном этапе является и создание монокристаллов селенида цинка с воспроизводимыми свойствами, что обусловлено недостатком информации о природе собственных и примесных дефектов. В частности, открытым остается вопрос о структуре электрически активных центров, определяющих дырочную проводимость указанного материала. В связи с вышеизложенным нами проведено изучение эффекта Холла в монокристаллах  $p$ -ZnSe.

Для получения селенида цинка с дырочной проводимостью осуществлялась обработка свежеразращенных высокоомных (удельное сопротивление  $\rho \sim 10^{12}$  Ом·см) кристаллов в расплаве селена при 950 °С в течение 80 ч с последующим легированием литием. О фотолюминесцентных (ФЛ) свойствах кристаллов, отожженных в расплаве селена, нами сообщалось в [2]. Спектр ФЛ кристаллов ZnSe, отожженных в расплаве селена и легированных Li, характеризовался лишь полосой экситонного излучения [3]. В качестве омических контактов использовалось золото. Величина  $\rho$  определялась методом Ван-дер-Пау.

В зависимости от времени легирования образцов значение  $\rho$  изменялось от 1 до  $10^6$  Ом·см. По данным измерения знака термоэдс и ЭДС Холла кристаллы обладали дырочной проводимостью. При изучении распределения потенциала по объему кристалла выяснено, что электрические свойства практически однородны до глубины ~200 мкм. Указанный факт облегчает интерпретацию полученных результатов. На рис. 1 представлены температурные зависимости концентрации свободных дырок  $p$  ( $T$ ) в монокристаллах ZnSe, отожженных в расплаве селена и легированных Li. При временах отжига менее 5 ч образцы характеризуются наличием трех энергетических уровней:  $E_v + 0.6$ ,  $E_v + 0.2$  и  $E_v + 0.12$  эВ. При этом величина  $\rho$  составила  $10^5$ — $10^3$  Ом·см. В работе [4] указанные уровни связываются с наличием в  $p$ -ZnSe двухзарядных вакансий селена ( $V_{Se}^{2+}$ ), вакансий цинка ( $V_{Zn}$ ) и ассоциатов ( $V_{Zn}V_{Se}$ ) соответственно.

Легирование кристаллов в течение ~6 ч приводит к уменьшению  $\rho$  до 1 Ом·см и появлению дополнительного уровня акцепторов  $E_v + 0.04$  эВ. В известной авторам литературе нет данных по наблюдению и идентификации такого уровня. Последующий отжиг приводит к возрастанию удельного сопротивления и исчез-