

Получение и свойства барьеров Шоттки In/HgGa₂S₄

© В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь, М.С. Охмер†, Р.Г. Шунеманн‡

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

*Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

†Wright Laboratory, Wright-Patterson AFB,
Ohio 45433, USA

‡Lockheed Sanders, Nashua,
New Hampshire 03061, USA

(Получена 17 марта 1999 г. Принята к печати 31 марта 1999 г.)

Получены выпрямляющие фоточувствительные барьеры Шоттки In/HgGa₂S₄. Фоточувствительность лучших структур достигает 200 В/Вт и при освещении со стороны барьерного контакта наблюдается в спектральной области 0.8–3.8 эВ при $T = 300$ К. Установлено и анализируется соответствие спектров фоточувствительности барьеров Шоттки и фотолюминесценции использованных при их создании кристаллов. Сделан вывод о возможностях применения барьеров Шоттки для контроля оптического качества монокристаллов HgGa₂S₄ в качестве широкополосных фотодетекторов.

К числу важнейших итогов фундаментальных исследований многокомпонентных алмазоподобных полупроводников [1,2] следует отнести обнаружение среди них новых нелинейных сред с рекордными значениями нелинейной поляризуемости [2–5]. Изменения атомного состава таких материалов могут привести к дальнейшему повышению эффективности преобразования излучений [6], тогда как уровень оптического поглощения в области их прозрачности все еще сдерживает широкое использование новых материалов в нелинейной оптике. К таким полупроводникам относится и малоизученное тройное соединение HgGa₂S₄ с решеткой титогаллата [7,8]. Этот материал перспективен для преобразования излучения CO₂-лазера с эффективностью до 60%, регистрации излучений в полосе прозрачности атмосферы 10–12 мкм и визуализации спектров быстро протекающих процессов в диапазоне 8–12 мкм [9,10]. В данной работе представлены результаты первых исследований физических свойств монокристаллов HgGa₂S₄, позволившие получить первые фоточувствительные структуры на их основе и продемонстрировать новые возможности фотоэлектрической спектроскопии в диагностике совершенства этого вещества.

1. Монокристаллы HgGa₂S₄ выращивались фирмой Lockheed Sanders (USA) методом направленной кристаллизации близкого к стехиометрии тройного соединения расплава в горизонтально расположенной лодочке из стеклоуглерода. В процессе медленного направленного охлаждения расплава со скоростями 0.1–0.3°С/ч аксиальный градиент температуры составляет 1–3°С/см, что обеспечило эффективное подавление трещинообразования, массопереноса и нарушений состава твердой фазы. Полученные слитки со средними размерами 10 × 15 × 200 мм были однородно окрашены в светло-оранжевый цвет. Параметры элементарной ячейки этих кристаллов совпадали с известными для HgGa₂S₄ [7,8].

Электрические измерения, выполненные на специально неориентированных монокристаллических пластинах показывают, что такие кристаллы имеют концентрацию свободных электронов 10^8 – 10^9 см⁻³ и удельное сопротивление 10^9 – 10^{10} Ом·см при $T = 300$ К.

2. Контакт осажденных вакуумным термическим напылением слоев чистого индия со сколотой или полированной поверхностью HgGa₂S₄ обнаруживает четкое выпрямление, причем пропускное направление в барьерах Шоттки In/HgGa₂S₄ всегда реализуется при положительной полярности внешнего смещения на полупроводнике.

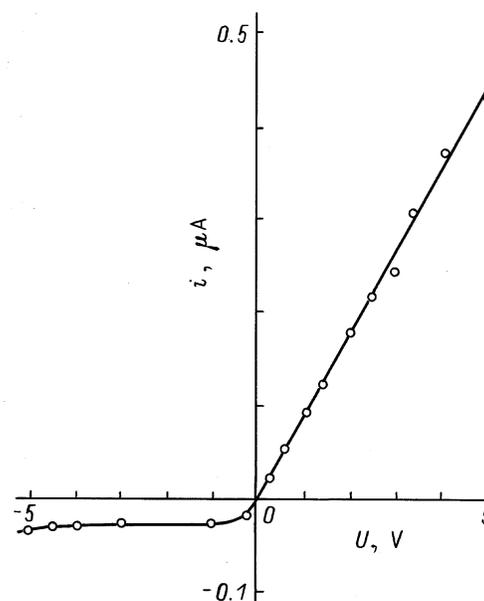


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика барьера Шоттки In/HgGa₂S₄ при $T = 300$ К. (Положительная полярность внешнего смещения отвечает HgGa₂S₄).

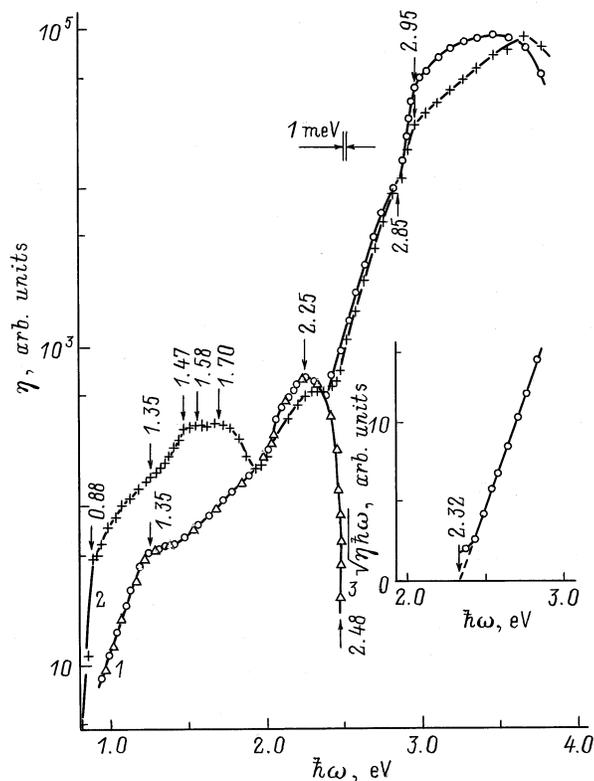


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования барьеров Шоттки In/HgGa₂S₄ при $T = 300$ К (1, 3 — образец 6, 2 — образец 10). 1, 2 — освещение со стороны барьерного контакта, 3 — со стороны HgGa₂S₄. На вставке дана зависимость $(\eta\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ для барьера Шоттки In/HgGa₂S₄ при $T = 300$ К (образец 6, освещение со стороны барьерного контакта).

На рис. 1 приведена типичная стационарная вольт-амперная характеристика одного из барьеров Шоттки In/HgGa₂S₄. Коэффициент выпрямления в лучших барьерах достигал 15, а обратный ток возрастал с напряжением по степенному закону и не превышал $(2-5) \cdot 10^{-9}$ А при $U \leq 5$ В и $T = 300$ К.

При освещении барьеров Шоттки естественным излучением генерируется фотонапряжение и полупроводник заряжается положительно, что согласуется с направлением выпрямления. Вольтовая фоточувствительность лучших барьеров Шоттки достигает 200 В/Вт при $T = 300$ К и доминирует при их освещении со стороны барьерного контакта.

Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η для полученных барьеров представлены на рис. 2. Видно, что в случае освещения со стороны барьерного контакта фоточувствительность "возникает" при энергии падающих фотонов $\hbar\omega > 0.8$ эВ и наблюдается в широкой спектральной области до ≈ 3.8 эВ (рис. 2, кривые 1 и 2). Если такие барьеры освещаются со стороны полупроводниковой пластины (рис. 2, кривая 3), то в спектрах η

возникает резкая коротковолновая граница и вблизи $\hbar\omega = 2.48$ эВ фотоответ практически исчезает при толщинах пластин 0.1–0.2 мм. Это обстоятельство показывает, что при $\hbar\omega > 2.3$ эВ быстро возрастает оптическое поглощение в HgGa₂S₄, область фотогенерации носителей локализуется в тонком приповерхностном слое, а из-за малой длины диффузионного смещения фотоэлектроны уже перестают попадать в активную область барьера Шоттки и поэтому фоточувствительность исчезает. Важно подчеркнуть, что при $\hbar\omega < 2.25$ эВ спектры η практически не зависят от геометрии освещения полученных барьеров (рис. 2, кривые 1 и 2), что свидетельствует об объемном характере фотопроводности, а наблюдаемые различия в величине длинноволновой фоточувствительности и деталях спектров η в области $\hbar\omega < 2.3$ эВ следует воспринимать прежде всего как проявление зависимости концентрации и природы точечных дефектов решетки от технологических условий получения монокристаллов HgGa₂S₄ (рис. 2). Очевидно также, что измерения фоточувствительности барьеров Шоттки могут найти применение для корректировки технологического процесса и, соответственно, повышения оптического качества монокристаллов в области их прозрачности.

Для всех полученных барьеров Шоттки In/HgGa₂S₄ на месте типичного для случая освещения со стороны подложки коротковолнового спада η при переходе к освещению со стороны барьерного контакта барьеров (рис. 2, кривые 1 и 2) возникает резкий рост фоточувствительности при $\hbar\omega > 2.3$ эВ. В диапазоне от 2.3 до 2.8 эВ этот рост близок к корневому закону, о чем свидетельствует спрямление спектров фоточувствительности в координатах $(\eta\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ (см. вставка к рис. 2). Экстраполяция этой зависимости $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ дает значение энергии $B_1 = 2.32$ эВ, которое с учетом [10,11] может быть сопоставлено непрямым оптическим переходам в HgGa₂S₄. При $\hbar\omega > 2.85$ эВ рост фоточувствительности становится близким к экспоненциальному и его можно характеризовать крутизной $s = \partial(\ln \eta) / \partial(\hbar\omega) \cong 12$ эВ⁻¹, что с учетом [12] дает основания сопоставить его с наступлением прямых межзонных переходов с энергией $E_2 \cong 2.85$ эВ, которая близка к приводимой в литературе оценке ширины запрещенной зоны HgGa₂S₄ [13]. Рост η в области $\hbar\omega > E_2$ вплоть до 3.5 эВ (рис. 2, кривые 1 и 2) позволяет сделать вывод о достаточной эффективности полученных барьеров Шоттки в отношении собирания фотогенерированных на поверхности полупроводника пар.

3. На рис. 3 приведены типичные спектры фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов HgGa₂S₄, на основе которых создавались барьеры Шоттки. Фотолюминесценция возбуждалась сфокусированным сильно поглощаемым в HgGa₂S₄ излучением He–Cd-лазера $\{\hbar\omega_{exc} = 2.88$ эВ, $P = 10^{18} - 10^{19}$ кв/(см² · с) $\}$. Спектры ФЛ корректировались на пропускание излучения оптическим трактом и спектральную чувствительность фотодетектора, разрешение установки было не ниже 1 мэВ.

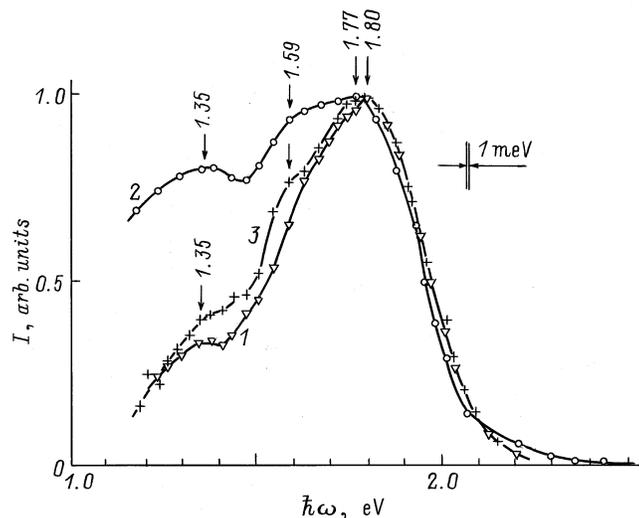


Рис. 3. Спектральные зависимости стационарной фотолуминесценции монокристаллов HgGa₂S₄ при $T = 77$ К. (Энергия фотонов возбуждения $\hbar\omega_{\text{exc}} = 2.88$ эВ. 1, 2 — образец 6, 3 — образец 10. Интенсивность накачки P/P_0 : 1, 3 — 1, 2 — 0.1).

Спектры ФЛ всех выращенных монокристаллов при 77 К включают, как правило, несколько конкурирующих широких полос. Большая ширина полос ФЛ указывает на неэлементарность наблюдаемых излучательных переходов. Соотношение интенсивностей в максимумах полос ФЛ для исследованных нами кристаллов изменялось от образца к образцу (рис. 3, кривые 1 и 2), что коррелирует с изменениями в спектрах η барьеров Шоттки на этих же образцах. Энергетическое положение максимумов ФЛ, указанное на рис. 3, попадает в область прозрачности HgGa₂S₄ существенно ниже E_1 и поэтому может быть приписано излучательным переходам с участием уровней дефектов решетки.

С понижением уровня накачки (рис. 3, кривые 1 и 3) возрастает вклад длинноволновых составляющих фотолуминесценции и происходит смещение длинноволнового крыла полос ФЛ в длинноволновую спектральную область. Эти обстоятельства дают основания связать обнаруженную фотолуминесценцию с донорно-акцепторной рекомбинацией.

Таким образом, полученные на основе монокристаллов HgGa₂S₄ барьеры Шоттки могут найти применение в качестве фотодетекторов естественного, а с учетом высокого тетрагонального сжатия кристаллической решетки [4] также и линейно поляризованного излучения [14] на спектральный диапазон 2.9–3.6 эВ, причем они "слепые" по отношению к излучению с энергией фотонов $\hbar\omega < 2.7$ эВ. Одновременно следует также подчеркнуть, что исследования спектров фоточувствительности барьеров Шоттки могут быть использованы для экспрессивной диагностики оптического качества монокристаллов HgGa₂S₄ в области их прозрачности

($\hbar\omega < 2.3$ эВ) и, следовательно, совершенствования технологии получения этого перспективного для нелинейной оптики вещества.

Авторы признательны А.А. Вайполину за проведение рентгеновских исследований монокристаллов HgGa₂S₄.

Список литературы

- [1] N.A. Goryunova. *Crystal and Chemistry of Diamond-Like Semiconductors* (Chapman and Hall, London, 1965).
- [2] В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. ФТП, **12**, 209 (1978).
- [3] Н.А. Горюнова, А.А. Гринберг, С.М. Рывкин, И.М. Фишман, Г.П. Шпеньков, И.Д. Ярошецкий. ФТП, **2**, 1525 (1968).
- [4] G.C. Bhar. Jpn. J. Appl. Phys., **32**, 653 (1993).
- [5] M.C. Ohmer, R. Pandey. MRS Bulletin, **23**, 16 (1998).
- [6] B.F. Levine. Phys. Rev. B, **7**, 2600 (1973).
- [7] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, Z. Anorg. Allgem. Chem., **279**, 241 (1955).
- [8] J.A. Beun, R. Nitsche, M. Lichtensteiger. Physika, **26**, 647 (1960).
- [9] С.А. Комаров, А.Н. Мелешко, А.Н. Плешанов, В.С. Соломатин. Письма в ЖТФ, **6**(14), 870 (1980).
- [10] P.G. Schunemann, T.M. Pollak. MRS Bulletin, **23**, 23 (1998).
- [11] J.J. Pankove. *Optical Processes in Semiconductors* (Prentice-Hall, New Jersey, 1971).
- [12] А.А. Абдурахимов, А.В. Лунев, Ю.В. Рудь, В.Е. Скорюкин, Ю.К. Ундалов. Изв. вузов СССР. Физика, N 7, 7 (1985).
- [13] *Физико-технические свойства полупроводниковых веществ* (М., Наука, 1978).
- [14] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **30**, 1921 (1996).

Редактор В.В. Чалдышев

Creation and properties of In/HgGa₂S₄ Shottky barriers

V.Yu. Rud'^{*}, Yu.V. Rud', M.C. Ohmer[†], P.G. Shunemann[‡]

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

^{*}St. Petersburg State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

[†]Wright Laboratory, Wright-Patterson AFB,
Ohio 45433, USA

[‡]Lockheed Sanders, Nashua,
New Hampshire 03061, USA