

Фоточувствительные структуры на монокристаллах ZnIn_2Se_4

© А.А. Вайполин, Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков

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

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

(Получена 15 июля 2002 г. Принята к печати 22 июля 2002 г.)

Впервые получены фоточувствительные поверхностно-барьерные и гомопереходные структуры на монокристаллах $n\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$. Исследованы и обсуждаются спектральные зависимости квантовой эффективности фотопреобразования полученных структур. Сделан вывод о перспективности практического применения разработанных структур.

Активные исследования физических свойств тройных полупроводников $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$, к числу которых принадлежат и ZnIn_2Se_4 , связаны с их высокой фоточувствительностью, эффективной люминесценцией и уникальными нелинейно-оптическими свойствами [1–3], что открывает перспективы привлечения новых веществ в современную оптоэлектронику. Настоящая работа принадлежит к этому направлению и посвящена решению проблем создания фоточувствительных структур на монокристаллах ZnIn_2Se_4 .

Монокристаллы ZnIn_2Se_4 выращивались в вакуумированных ($\sim 10^{-5}$ мм рт.ст.) кварцевых ампулах методом химических транспортных реакций с использованием кристаллического йода в качестве транспортирующего агента. Полученные кристаллы представляли собой пластинки толщиной $\sim 0.1\text{--}0.2$ мм при площади $\sim 3 \times 3$ мм². Темновое удельное сопротивление этих кристаллов достигало $\rho \approx 10^5\text{--}10^6$ Ом·см, концентрация свободных электронов составляла $n \approx 10^{15}$ см⁻³ при температуре $T = 300$ К. Среди кристаллов одной партии встречались также вытянутые призмы с характерной для тройных соединений с решеткой халькопирита естественной огранкой [4]. Согласно данным [5,6], соединение ZnIn_2Se_4 кристаллизуется в структуре тиагаллата (дефектного халькопирита) с симметрией $I4(S_4^2)$. Проведенные нами рентгеновские дифрактометрические измерения также определили у полученных кристаллов тетрагональную решетку с параметрами элементарной ячейки $a = (5.709 \pm 0.002)$ Å и $c = (11.454 \pm 0.05)$ Å. Более точные по сравнению с [5] измерения параметров решетки ZnIn_2Se_4 , как видно, обнаружили небольшое тетрагональное растяжение решетки, которое относительно редко встречается у кристаллов тройных соединений с тетраэдрической координацией атомов и структурами типа халькопирита и тиагаллата [6].

Характерной морфологической особенностью кристаллов ZnIn_2Se_4 является преимущественное развитие грани (112), что типично и для кристаллов других тройных соединений, выращенных из нестехиометрических растворов-расплавов или газовой фазы. В целом огранка выращенных кристаллов ZnIn_2Se_4 (как пластинчатых, так и призматических) оказалась аналогич-

ной наблюдаемой в кристаллах со структурой халькопирита, например, соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$. Форма этих кристаллов подробно описана в [4]. Такая форма не соответствует точечной группе симметрии структуры тиагаллата, что прямо противоречит закону кристаллографии о соответствии огранки кристалла его симметрии. Явление может быть связано с динамикой связей при относительно высокой температуре выращивания кристаллов и возникающим при этом отличием реальной конфигурации тетраэдрических связей от идеальной [7].

Следует подчеркнуть, что параметры решетки ZnIn_2Se_4 , определенные с высокой точностью, позволяют отнести его к полупроводникам с рястянутой вдоль направления [001] решеткой, характеризуемой тетрагональной деформацией $\tau = 1 - c/2a \approx -0.3\%$, тогда как до сих пор считалось, что естественная деформация решетки ZnIn_2Se_4 отсутствует [5,6]. Обнаружение самого факта $\tau \neq 0$ весьма важно, так как позволяет отнести данное соединение к веществам с выраженной анизотропией физических свойств.

Для создания фоточувствительных структур на кристаллах ZnIn_2Se_4 , которые до сих пор удается получать только n -типа проводимости [1,8,9], в работе изучались контактные явления и естественное легирование. На основании этих исследований было обнаружено, что фотовольтаический эффект достигается: 1) при термическом напылении слоев чистого индия на зеркальную поверхность в плоскости (112) и 2) при изменении отклонения от стехиометрии в приповерхностной области кристаллов. Полученные структуры имеют выпрямление $\sim 2\text{--}5$ при напряжениях $U \approx 5$ В, причем пропускное направление в них всегда отвечает отрицательной полярности внешнего смещения на кристалле ZnIn_2Se_4 . Знак фотонапряжения не зависит от геометрии освещения структур и энергии фотонов $\hbar\omega$, согласуясь с полярностью выпрямления. Фоточувствительность структур больше при освещении со стороны барьерного контакта или легированного приповерхностного слоя ZnIn_2Se_4 . Максимальная вольтовая фоточувствительность, достигнутая на лучших структурах $\text{In}/n\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ и $(n' - n)\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$, соответствует $S_U^m \approx 10$ В/Вт при $T = 300$ К.

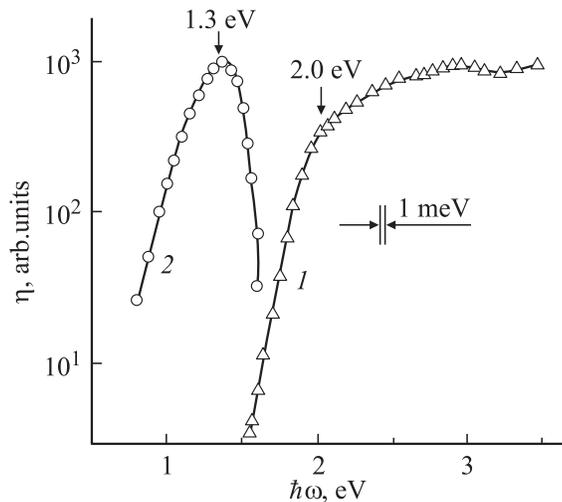


Рис. 1. Спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры $(n' - n)\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$. $T = 300$ К. Образец 7. Геометрия освещения: 1 — со стороны n' -области, 2 — с обратной стороны кристалла $n\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$.

Типичный спектр относительной квантовой эффективности η изотипного гомоперехода $(n' - n)\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ при освещении со стороны легированного слоя приведен на рис. 1.

Следует подчеркнуть, что созданные на таких же кристаллах структуры $\text{In}/\text{ZnIn}_2\text{Se}_4$ обнаруживают аналогичные спектральные зависимости фоточувствительности $\eta(\hbar\omega)$. Особенностью таких структур является то, что положение области резкого увеличения фоточувствительности вблизи энергии фотона $\hbar\omega \approx 1.5$ эВ согласуется с началом фундаментального поглощения в кристаллах ZnIn_2Se_4 [1,10]. Отсутствие снижения η в глубине фундаментального поглощения вплоть до 3.6 эВ свидетельствует о высокой эффективности процессов сбора фотогенерированных электронно-дырочных пар. На рис. 2 представлены результаты графического анализа спектра фоточувствительности полученных структур на основании теории межзонного поглощения в полупроводниках [11]. Из рисунка видно, что длинноволновая часть спектров фотоактивного поглощения в диапазоне $\hbar\omega = 1.7\text{--}2.1$ эВ хорошо аппроксимируется характерной для непрямых межзонных оптических переходов зависимостью $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$, экстраполяция которой $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ позволяет определить ширину запрещенной зоны для непрямых оптических переходов $E_G^{\text{in}} \approx 1.61$ эВ. В высокоэнергетической области для обоих видов структур спектры $\eta(\hbar\omega)$ в диапазоне 2.2–2.8 эВ аппроксимируются типичным для межзонных прямых оптических переходов законом $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$, экстраполяция $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ позволяет оценить ширину запрещенной зоны для прямых оптических переходов $E_G^{\text{d}} \approx 2.1$ эВ при $T = 300$ К.

Отметим, что оценка E_G^{in} из спектров фоточувствительности структур на кристаллах ZnIn_2Se_4 совпала

с оценкой этой величины из спектров коэффициента оптического поглощения α [1,8]. Что касается аппроксимации высокоэнергетической части кривых $\eta(\hbar\omega)$, то результат относительно характера переходов также соответствует анализу $\alpha(\hbar\omega)$ [8], однако величина E_G^{d} из спектров $\eta(\hbar\omega)$ оказалась выше полученной из $\alpha(\hbar\omega)$. Причина этого различия может быть обусловлена трудностями в приготовлении тонких образцов ZnIn_2Se_4 , а также погрешностями измерений $\alpha(\hbar\omega)$ в области сильного поглощения, сопровождающего наступление прямых оптических переходов.

Освещение поверхностно-барьерных структур и гомопереходов из ZnIn_2Se_4 с обратной стороны кристалла вызывает трансформацию спектров фоточувствительности, состоящую в появлении коротковолнового спада, который соответствует началу резкого возрастания η при освещении со стороны энергетического барьера (рис. 1, кривая 1). Коротковолновый спад η обусловлен снижением по мере роста энергии фотонов толщины слоя, где генерируются фотоносители, и возникающим при этом его удалении от активной области структур.

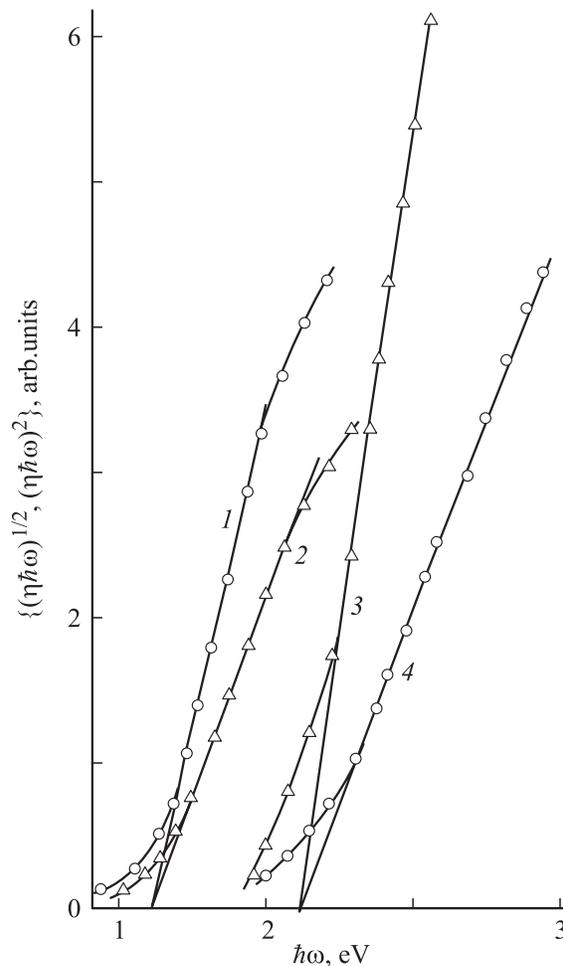


Рис. 2. Зависимости $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (1, 2) и $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (3, 4) для структур $\text{In}/n\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$, образец 5, (1, 3) и $(n' - n)\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$, образец 6, (2, 4) при $T = 300$ К.

Таким образом, получены поверхностно-барьерные и гомопереходные фоточувствительные структуры на основе монокристаллов $n\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$, которые могут найти применение в качестве фотодетекторов естественного излучения на спектральную область от 0.6 до 3.6 эВ. С учетом обнаруженной естественной деформации элементарной ячейки ZnIn_2Se_4 следует отметить возможность применения полученных структур в качестве фотодетекторов линейно поляризованного излучения.

Список литературы

- [1] А.Н. Гергобиани, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. ФТП, **19**, 193 (1985).
- [2] А.Н. Гергобиани, В.С. Дону, З.П. Плюхина, В.И. Павленко, И.М. Тигиняну. ФТП, **17**, 1524 (1983).
- [3] V.F. Levine, C.G. Bethea, N.M. Kasper. J. Quant. Electron., **QE-10**, 904 (1972).
- [4] *Полупроводники $A^2B^4C_2^5$* под ред. Ю.А. Валова, Н.А. Горюновой (М., Сов. радио, 1968).
- [5] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger. Z. Anorg. Allgem. Chem., **279**, 241 (1955).
- [6] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1975).
- [7] А.А. Вайполин. ФТТ, **32**, 2086 (1990).
- [8] Н.М. Мехтиев, З.З. Гусейнов, Э.Ю. Салаев. ФТП, **18**, 1088 (1984).
- [9] Н.М. Мехтиев. Автореф. докт. дис. (Баку, ИФ АН Азербайджана, 1991).
- [10] R. Tzykorko, J. Filipowcz. Jap. J. Appl. Phys., **49**, Suppl. 19-3, 153 (1980).
- [11] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).

Редактор Л.В. Шаронова

Photosensitive structures on ZnIn_2Se_4 single crystals

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

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

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