

Фоточувствительность структур на пятикомпонентных твердых растворах изоэлектронного ряда германия

© 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 1 октября 2003 г. Принята к печати 2 октября 2003 г.)

Исследована температурная зависимость удельного сопротивления и спектр оптического поглощения монокристаллов $(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_{0.6}(\text{3GaAs})_{0.4}$. Определена энергия активации донорных центров и ширина запрещенной зоны монокристаллов твердого раствора. Созданы фоточувствительные структуры нескольких типов: барьеры Шоттки, сварные структуры и фотоэлектрохимические ячейки. На полученных структурах обнаружено выпрямление и фотовольтаический эффект. Обсуждаются также выявленные особенности процессов фоточувствительности в структурах и возможности их практического применения в качестве фотопреобразователей.

В основе образования полупроводниковых твердых растворов лежит изо- или гетеровалентное замещение атомов, которое широко реализуется в полупроводниковой электронике для получения веществ с необходимыми фундаментальными свойствами [1]. В последние годы наибольшее распространение в разработках полупроводниковых лазеров и фотопреобразователей получили изоэлектронные твердые растворы соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ [1–3].

Наряду с бинарными фазами развиваются также исследования межатомного взаимодействия и в более сложных по составу системах, включающих наряду с бинарными — тройные и более сложные соединения [1,4,5]. В частности, выполненные еще до изучения твердых растворов между бинарными соединениями $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ пионерские исследования химического взаимодействия в системе $(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_x(\text{3GaAs})_{1-x}$ привели к выращиванию первых монокристаллов пятикомпонентных однофазных твердых растворов, включающих до ~40 мол% GaAs [4]. Такие растворы в своем роде уникальны, поскольку содержат максимальное количество элементов, размещенных в Периодической системе элементов в одном ряду с германием. Эта особенность автоматически обеспечила выполнение необходимого для получения равновесных твердых растворов условия близости ионных радиусов образующих тетраэдрическую фазу атомов [2]. До настоящего времени гетеровалентные твердые растворы на основе бинарных соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ оставались практически неизученными [6]. Данная статья посвящена экспериментальным исследованиям физических свойств монокристаллов раствора $(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_x(\text{3GaAs})_{1-x}$ ($x = 0.6$) и созданию первых фоточувствительных структур на их основе.

При получении фоточувствительных структур применялись гомогенные кристаллы твердого раствора $(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_x(\text{3GaAs})_{1-x}$, выращенные методом газотранспортных реакций [4]. Максимальные размеры выращенных монокристаллических пластин составляли ~5 × 5 × 1 мм³ с наиболее развитой постростовой

зеркальной гранью (111). Согласно проведенным исследованиям рентгеновской дифракции, монокристаллы твердого раствора $(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_{0.6}(\text{3GaAs})_{0.4}$ имеют кубическую гранецентрированную решетку с пространственной симметрией $F43m$ и параметром элементарной ячейки $a = 5.6054 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ при $T = 300 \text{ K}$, что, исходя из закона Вегарда [4], соответствует $x = 0.6$. По знаку термоэдс все полученные монокристаллы $(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_{0.6}(\text{3GaAs})_{0.4}$ имеют электронный тип проводимости. Для кристаллов твердого раствора с $x = 0.6$ характерно высокое удельное сопротивление $\rho = 10^8 - 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при $T = 300 \text{ K}$, которое в случае арсенида галлия достигается только за счет примесного легирования [2]. С ростом температуры в интервале 300–400 K их удельное сопротивление обычно следует закону Аррениуса (рис. 1)

$$\rho = \rho_0 \exp(E/kT), \quad (1)$$

в котором энергия активации уровней $E = 0.50 - 0.53 \text{ эВ}$ может быть связана с термализацией электронов с глубокого донорного уровня в зону проводимости в предположении сильной компенсации [7].

На монокристаллических подложках твердого раствора $(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_{0.6}(\text{3GaAs})_{0.4}$ со средними размерами ~2 × 2 × 0.2 мм³ при $T = 300 \text{ K}$ также выполнены измерения спектров оптического пропускания, по которым находился коэффициент оптического поглощения из соотношения [8].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1 - R_0)^2}{2T_0} + \sqrt{\left[\frac{(1 - R_0)^2}{2T_0} \right]^2 + R_0^2} \right), \quad (2)$$

где d — толщина пластины, коэффициент отражения $R_0 = 0.3$.

Типичная спектральная зависимость $\alpha(\hbar\omega)$ монокристаллов твердого раствора n -типа проводимости приведена на рис. 2 (кривая 1). Из рис. 2 видно, что быстрый рост α наступает при энергии $\hbar\omega \geq 1.17 \text{ эВ}$,

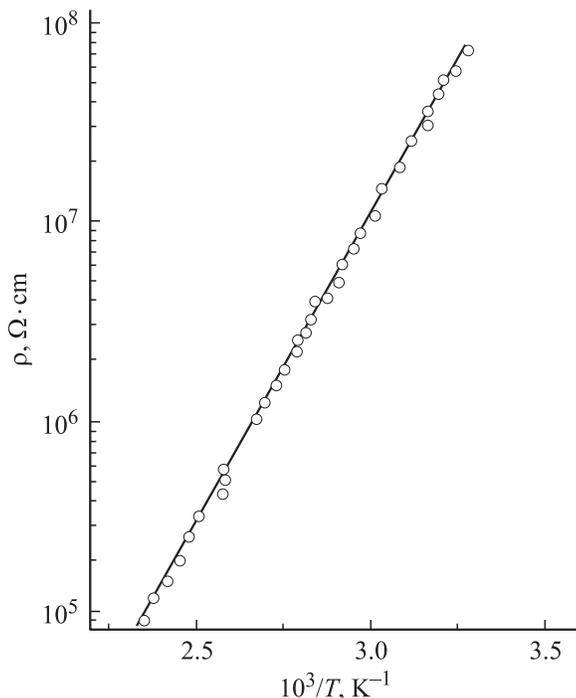


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристалла $(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_{0.6}(\text{3GaAs})_{0.4}$ (образец 2).

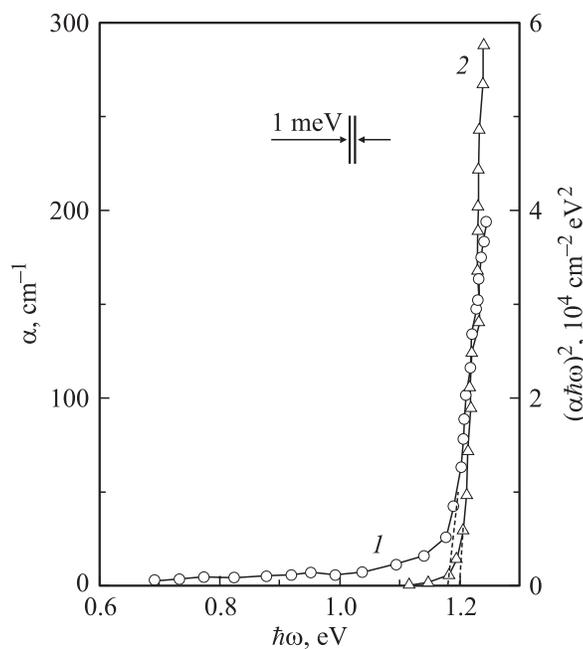


Рис. 2. Зависимости коэффициента оптического поглощения α (1) и величины $(\alpha\hbar\omega)^2$ (2) от энергии падающих фотонов для монокристалла $n\text{-(Cu}_2\text{GaSe}_3)_{0.6}(\text{3GaAs})_{0.4}$ при $T = 300 \text{ K}$.

значение которой может использоваться в качестве предварительной оценки ширины запрещенной зоны E_g твердого раствора $(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_{0.6}(\text{3GaAs})_{0.4}$. В координатах $(\alpha\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ (рис. 2, кривая 2) наблюдается пря-

молинейный участок. Экстраполяция этой зависимости к $(\alpha\hbar\omega) \rightarrow 0$ позволяет, согласно [9], определить ширину запрещенной зоны $E_g \approx 1.20 \text{ эВ}$ при $T = 300 \text{ K}$.

С учетом теории фундаментального оптического поглощения в полупроводниках [9] выполнение квадратичного закона $(\alpha\hbar\omega)^2 \propto \hbar\omega$ позволяет считать, что межзонные переходы в пятикомпонентном твердом растворе, как и для бинарного соединения GaAs [2,6], являются прямыми. На рис. 3 приводится зависимость ширины запрещенной зоны от состава пятикомпонентного раствора $(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_x(\text{3GaAs})_{1-x}$. Эта зависимость практически линейная, что может быть свидетельством в пользу предположения о том, что зонная структура в пределах данной системы сохраняется неизменной и подобна характерной для образующих данную систему исходных соединений. Это касается в первую очередь арсенида галлия, поскольку данные о зонной структуре тройного соединения Cu_2GaSe_3 пока отсутствуют [6].

На однородных монокристаллах $(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_{0.6}(\text{3GaAs})_{0.4}$ предпринимались также попытки создания нескольких типов фоточувствительных структур, что при условии их успешной реализации открывало возможности привлечения фотоэлектрической спектроскопии для изучения новых полупроводниковых фаз со статистическим распределением пяти изоэлектронных с германием элементов (Cu, Ga, Ge, As и Se) в позициях решетки сфалерита.

Предварительные исследования вольт-амперных характеристик контакта монокристаллических пластин пятикомпонентного раствора с тонкими пленками некоторых металлов (In, Cu, Ag) позволили обнаружить выпрямление. Пропускное направление соответствует положительной полярности внешнего смещения на пленке In. Коэффициент выпрямления K , определенный как отношение прямого тока к обратному при внешних смещениях $U \approx 5\text{--}10 \text{ В}$, обычно невысокий и в лучших структурах $K \approx 5$ при $T = 300 \text{ K}$.

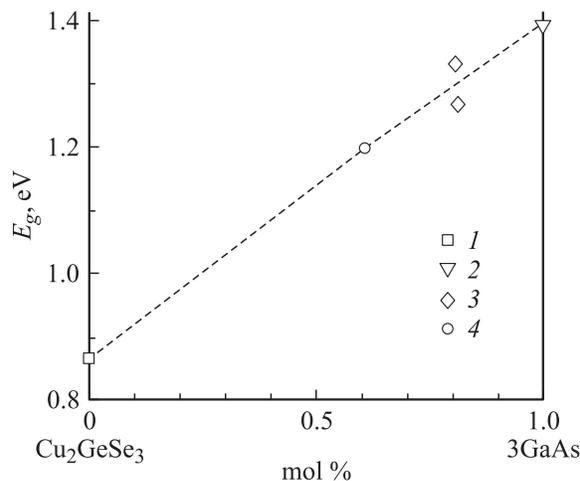


Рис. 3. Зависимость ширины запрещенной зоны от состава для системы $(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_x(\text{3GaAs})_{1-x}$ при $T = 300 \text{ K}$. Данные работ: 1, 2 — [6], 3 — [4], 4 — настоящая работа.

Наряду с осаждением тонких пленок металлов в ряде случаев удалось получить выпрямляющие структуры в результате электрического разряда между тонкими ($d \approx 0.1$ мм) проводниками из Pt или Ag вблизи поверхности пластины твердого раствора. Такой разряд приводил к образованию структур (далее — сварные структуры) с выпрямлением $K \approx 2-3$ при $T = 300$ К. Пропускное направление отвечало отрицательному внешнему смещению на кристалле твердого раствора, как и в случае барьеров Шоттки на этих же кристаллах. Можно полагать, что в результате разряда происходит изменение состава раствора в приповерхностной области кристалла, приводящее к возникновению активной области.

Наконец, при приведении в контакт естественной зеркальной плоскости пластинок твердого раствора с жидким электролитом (дистиллированная вода) также наблюдалось выпрямление с максимальным значением $K \approx 10$ и такой же полярностью пропускного напряжения, как и предыдущих структурах. Остаточное сопротивление (сопротивление базы) в барьерах Шоттки, сварных структурах и фотоэлектрохимических ячейках на твердых растворах $(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_{0.6}(\text{3GaAs})_{0.4}$ оказалось достаточно близким и находилось в пределах $R_0 \approx (1-5) \cdot 10^8$ Ом при $T = 300$ К. По-видимому, это обусловлено тем обстоятельством, что величина R_0 в столь разных по природе структурах определяется в основном электрическими свойствами кристаллов твердого раствора. Обратные ветви стационарных вольт-амперных характеристик в созданных структурах имели вид зависимости $I \propto U^\gamma$, где показатель степени $\gamma \approx 1.1-2$ и растет с увеличением напряжения смещения. Отмеченная особенность обратных характеристик может быть обусловлена несовершенствами периферии первых структур на этих кристаллах.

При освещении различных типов структур неполяризованным излучением наблюдается фотовольтаический эффект, который максимально выражен при освещении структур со стороны барьерного контакта. Максимальная вольтовая фоточувствительность наблюдалась в случае барьеров Шоттки $\text{In}/(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_{0.6}(\text{3GaAs})_{0.4}$ и составила $S_V^m \approx 10^2$ В/Вт при $T = 300$ К. Важно указать также, что знак фотонапряжения в полученных на этих кристаллах структурах в области максимальной фоточувствительности соответствует направлению выпрямления.

На рис. 4 в качестве примера даны типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности преобразования $\eta = f(\hbar\omega)$ каждого из созданных типов структур. Видно, что барьеры Шоттки, сварные структуры и фотоэлектрохимические ячейки обладают фоточувствительностью в широкой спектральной области от 1 до 3.5 эВ. Спектральные зависимости $\eta(\hbar\omega)$ в столь разных по природе структурах оказались весьма близкими. Это может служить основанием для предположения о том, что спектры фоточувствительности определяются процессами взаимодействия падающего

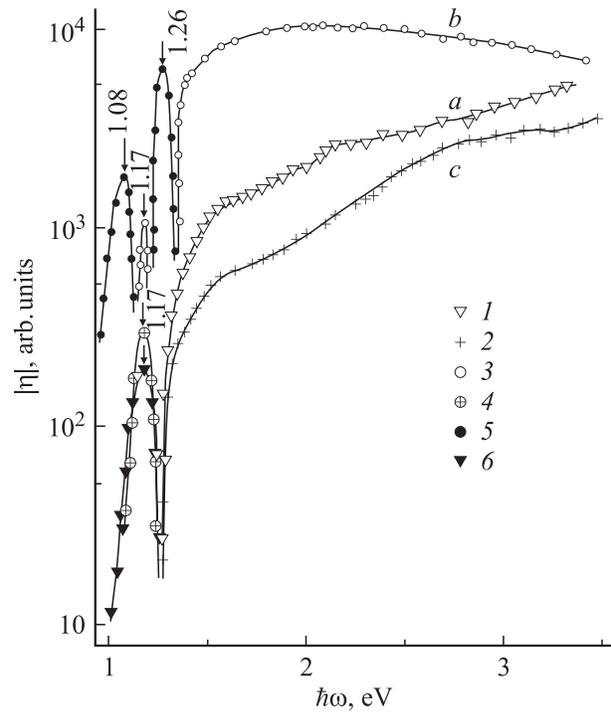


Рис. 4. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ для поверхностно-барьерной структуры $\text{In}/n-(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_{0.6}(\text{3GaAs})_{0.4}$ (*a*), сварной структуры (*b*) и фотоэлектрохимической ячейки $\text{H}_2\text{O}/n-(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_{0.6}(\text{3GaAs})_{0.4}$ (*c*) в неполяризованном свете при $T = 300$ К. Освещение структур со стороны барьерного контакта. Знак фотонапряжения на кристалле для данных 1–3 соответствует плюсу, а для 4–6 — минусу.

излучения с кристаллами пятикомпонентного твердого раствора.

Основные закономерности спектров фоточувствительности состоят в следующем. Максимальная фоточувствительность в созданных структурах достигается в глубине фундаментального поглощения твердого раствора ($x = 0.6$). При этом для поверхностно-барьерной структуры и фотоэлектрохимической ячейки на основе твердого раствора, как видно из рис. 4 (кривые *a* и *c*), фоточувствительность с ростом энергии фотонов при $\hbar\omega > E_g$ продолжает увеличиваться. Последнее обстоятельство может быть свидетельством того, что созданные барьеры позволяют эффективно подавлять поверхностную рекомбинацию фотогенерированных пар. В то же время обращает на себя внимание тот факт, что в спектре $\eta(\hbar\omega)$ для сварной структуры (кривая *b*) при $\hbar\omega > 2.3$ эВ рост фоточувствительности не только прекращается, но и, напротив, происходит ее понижение. Таким образом, в плане обеспечения высокой эффективности собирания фотогенерированных пар сварные структуры уступают поверхностно-барьерным и фотоэлектрохимическим ячейкам.

Второй важной особенностью спектров $\eta(\hbar\omega)$ полупроводниковых структур является инверсия знака фототока при $\hbar\omega < E_g$ по отношению к наблюдаемому в области $\hbar\omega > E_g$ (рис. 4). Наряду с этим аномалии обнаружены и на люкс-вольтовых характеристиках. Эти аномалии очень ярко проявляются вблизи энергий $\hbar\omega \simeq 1.24$ эВ и состоят в том, что фотонапряжение с ростом интенсивности света не выходит на насыщение, а, напротив, снижается. В некоторых структурах особенности в виде чередующихся разнополярных максимумов фототока, как, например, это представлено на рис. 4 (кривая *b*), распространяются на весь спектральный диапазон фоточувствительности вплоть до $\hbar\omega \simeq 3.6$ эВ. Не исключено, что перечисленные выше аномалии спектров $\eta(\hbar\omega)$ могут свидетельствовать о проявлении в пятикомпонентных твердых растворах эффектов самоорганизации. Очевидно, что для понимания обнаруженных аномалий фоточувствительности структур требуются дополнительные исследования в данном направлении.

Таким образом, установлены возможности создания фоточувствительных структур на основе пятикомпонентных твердых растворов элементов изоэлектронного ряда германия, которые могут найти применение в широкозонных фотопреобразователях и, в том числе, в солнечных элементах. Однако в последнем случае предстоит решить проблему легирования с учетом возможных процессов самоорганизации, вероятность которых в многокомпонентных фазах может сильно возрасти.

Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. *Химия алмазоподобных полупроводников* (Л., Изд-во ЛГУ, 1963).
- [2] О. Маделунг. *Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп* (М., Мир, 1967).
- [3] Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, N.N. Ledentsov. *Semiconductor heterostructures*. In: *Ioffe Institute. 1918–1998* (St. Petersburg, Ioffe Inst., 1998).
- [4] Г.К. Аверкиева, Г.В. Бердичевский, А.А. Вайполин, Н.А. Горюнова, В.Д. Прочухан. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **4**, 1064 (1968).
- [5] А.А. Вайполин. ФТТ, **31**, 165 (1989).
- [6] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой (М., Наука, 1979).
- [7] Дж. Блекмор. *Статистика электронов в полупроводниках* (М., Мир, 1964).
- [8] H.Y. Fan, M.O. Becker. *Proc. Conf. of Semicond. Mater.* (N.Y., Academic Press, 1951).
- [9] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1973).

Редактор Т.А. Полянская

Photosensitivity of the five components solid solution based on the isoelectronic with germanium elements

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

Abstract The temperature dependence of the specific resistance and spectrum of optical absorption of $(\text{Cu}_2\text{GaSe}_3)_{0.6}(\text{3GaAs})_{0.4}$ single crystals were studied. The activation energy of donor centers and band gap single crystals of solid solutions was found. For the first time photosensitive structures of several types were obtained. The rectification and photovoltaic effects were established. Peculiarities of the photosensitivity process and possibilities of applications structures obtained as photoconvertors are being discussed.