

# Фоточувствительные структуры на кристаллах $\text{In}_2\text{S}_3$

© И.В. Боднар<sup>¶</sup>, В.А. Полубок, В.Ю. Рудь\*, Ю.В. Рудь<sup>+</sup>

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220072 Минск, Белоруссия

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

<sup>+</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 5 марта 2003 г. Принята к печати 7 марта 2003 г.)

Методом направленной кристаллизации расплава выращены кристаллы соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Определены состав и структура полученных кристаллов и их электрофизические характеристики. На основе выращенных кристаллов впервые созданы фоточувствительные структуры и измерены спектральные зависимости квантовой эффективности фотопреобразования ячеек  $\text{H}_2\text{O}/\text{In}_2\text{S}_3$ . Обсуждается характер межзонного поглощения и оценены энергии прямых и непрямых оптических переходов для кристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Указана возможность применения кристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$  в широкодиапазонных (1.5–3.5 эВ) фотопреобразователях неполяризованного излучения, в том числе в разработках солнечных элементов.

## 1. Введение

Сложные полупроводниковые фазы, образующиеся на границах соединений  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{C}^{\text{VI}}-\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ , становятся объектом быстро расширяющихся исследований в связи с возможностями использования их в полупроводниковой опто- и фотоэлектронике [1,2]. Теоретические исследования процессов взаимодействия в таких системах указывают на возможности существования в них целого ряда областей стабильности с образованием позиционно-упорядоченных фаз, содержащих стехиометрические вакансии [3,4]. Сведения о бинарных фазах  $\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ , входящих в квазибинарный разрез  $\text{A}_2^{\text{I}}\text{C}^{\text{VI}}-\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ , пока весьма ограничены [2,5,6]. В связи с необходимостью анализа взаимодействий в рассматриваемых системах расширение исследований указанных фаз становится весьма актуальным.

Данная работа посвящена изучению физических свойств одного из таких соединений —  $\text{In}_2\text{S}_3$  и созданию фоточувствительных структур на их основе.

## 2. Экспериментальная часть

Кристаллы бинарного соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  выращивали методом направленной кристаллизации расплава (горизонтальный вариант метода Бриджмена). Металлический индий марки В4 (в кварцевой лодочке) и сера — В5 находились в разных частях вакуумированной кварцевой ампулы. Серу брали с избытком по отношению к стехиометрии, необходимым для создания давления паров над образовавшимся расплавом в 1.5–2.0 атм. Ампулу размещали в двухзонной горизонтальной печи с независимо регулируемым зонами. Температуру зоны с индием поддерживали в диапазоне 1380–1400 К, температуру зоны, где находилась сера, повышали со скоростью 50 К/ч до 700 К, выдерживали 2 ч для протекания

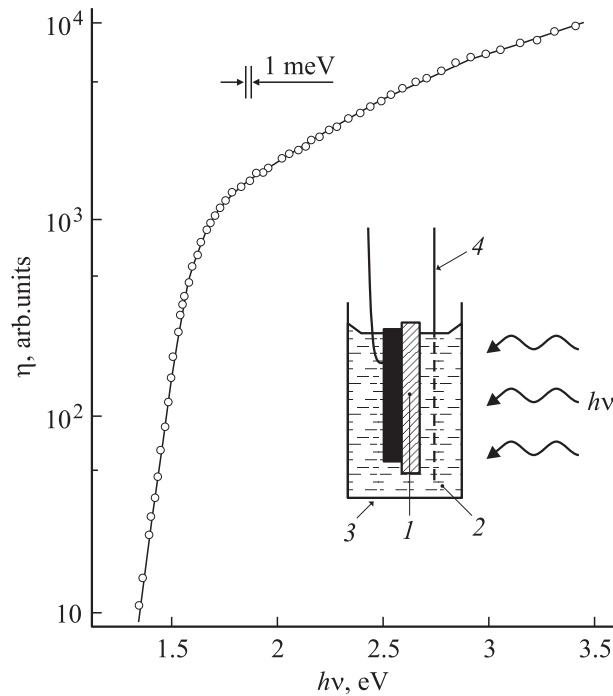
химической реакции между индием и серой. Для более полного протекания указанной реакции температуру этой зоны повышали с той же скоростью до  $\sim 780$  К и повторной выдержкой 1 ч. После этого проводили направленную кристаллизацию путем понижения температуры расплава со скоростью  $\sim 5$  К/ч до 1050 К, и при этой температуре осуществляли гомогенизирующий отжиг образовавшегося вещества в течение 100 ч. Полученные кристаллы были крупноблочными с размером отдельных блоков  $(20-25) \times 10 \times 5$  мм<sup>3</sup>. Состав выращенных кристаллов определяли с помощью химического анализа по методикам, предложенным в работах [7,8]. Содержание элементов в выращенных кристаллах  $[\text{In}] : [\text{S}] = 39.75 : 60.25$  ат% согласуется с заданным составом в исходной шихте  $[\text{In}] : [\text{S}] = 40.00 : 60.00$  ат%. Согласно полученным данным, состав выращенных кристаллов соответствует формульному  $[\text{In}] : [\text{S}] = 2 : 3$ .

Равновесность полученных кристаллов устанавливали с помощью рентгеновского анализа. Рентгеновские измерения проводили на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с Ni-фильтром. Проведенный анализ показал, что полученные кристаллы  $\text{In}_2\text{S}_3$  кристаллизуются в кубической структуре типа шпинели с параметром элементарной ячейки при комнатной температуре  $a = 10.774 \pm 0.005$  Å, что согласуется с данными [9,10].

Кристаллы  $\text{In}_2\text{S}_3$  по знаку термоэдс имели  $n$ -тип проводимости с удельным сопротивлением  $\rho \approx 10^3-10^5$  Ом·см при  $T = 300$  К для образцов, вырезанных из разных участков слитка. В проходящем свете при толщинах 2–4 мм пластины  $\text{In}_2\text{S}_3$  однородно окрашены в темно-вишневый цвет.

На указанных кристаллах создавались фотоэлектрохимические ячейки (ФЭХЯ), конструкция которых представлена на вставке к рис. 1. Пластина  $\text{In}_2\text{S}_3$  толщиной  $\sim 1-2$  мм и площадью  $\sim 2 \times 4$  мм<sup>2</sup> снабжалась омическим контактом  $I$ , который создавался нанесением серебряного контактола на одну из плоскостей образца. Затем омический контакт с проводником для защиты

<sup>¶</sup> E-mail: chemzav@gw.bsuir.unibel.by



**Рис. 1.** Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры  $\text{In}_2\text{S}_3$  при  $T = 300\text{ K}$ . Освещение неполяризованным излучением. На вставке — геометрия фоторегистрации и конструкция ячейки: 1 — фотоэлектрод с омическим контактом и его покрытием из диэлектрического лака, 2 — электролит, 3 — кварцевая кювета, 4 — контрэлектрод в виде сетки из платины. Частота модуляции  $\sim 24\text{ Гц}$ .

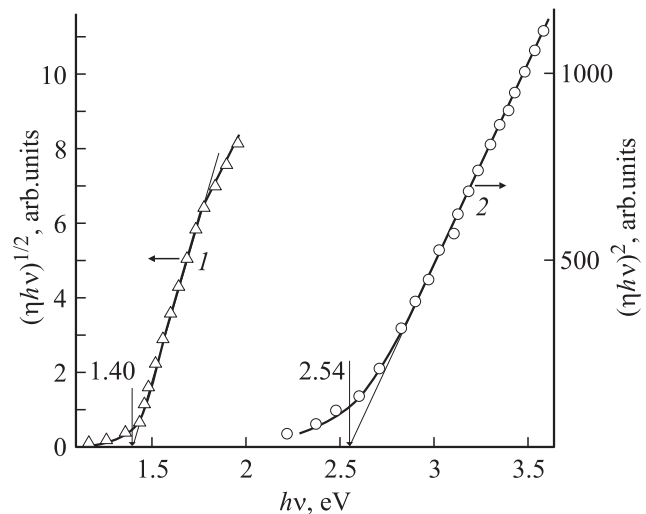
от прямого контактирования с жидким электролитом 2 покрывался диэлектрическим лаком ( $\rho \approx 10^{10}\text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), после чего фотоэлектрод помещали в кварцевую кювету 3 с электролитом 2. Напротив фотоэлектрода погружался контрэлектрод 4, выполненный в виде сетки из платиновой проволоки диаметром  $\sim 0.05\text{ мм}$ . В качестве электролита в такой ячейке обычно использовалась дистиллированная вода.

Как показали исследования стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ), созданные нами ФЭХЯ обладают диодной характеристикой и при напряжениях смещения до  $\sim 10\text{ В}$  коэффициент выпрямления ВАХ достигал обычно величины  $\sim 10^2$ . Пропускное направление для таких ячеек всегда реализуется при отрицательной полярности внешнего смещения на фотоэлектроде  $n\text{-In}_2\text{S}_3$ .

При освещении ФЭХЯ со стороны контрэлектрода возникает фотовольтаический эффект, знак которого не зависит ни от энергии падающих фотонов, ни от места локализации светового зонда (диаметром  $\sim 0.2\text{--}0.4\text{ мм}$ ) на фотоприемной плоскости ячеек. Это позволяет считать, что фотовольтаический эффект обусловлен разделением фотогенерированных пар на единственной активной области, возникающей в месте контакта свободной поверхности пластины  $\text{In}_2\text{S}_3$  с жидким электролитом.

Следует также отметить, что кристалл  $\text{In}_2\text{S}_3$  в таких ячейках при освещении всегда заряжается отрицательно, что коррелирует с направлением выпрямления. Максимальная вольтовая фоточувствительность в ФЭХЯ составляет  $S_u^m \approx 3000\text{--}3500\text{ В/Вт}$  при  $300\text{ K}$  и хорошо воспроизводится на фотоэлектродах, созданных на вырезанных из разных участков слитка пластинах  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Это свидетельствует о достаточной однородности кристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Какие-либо деградационные эффекты для ФЭХЯ не обнаружены. Следует также отметить, что твердотельные структуры, полученные вакуумным термическим напылением тонких слоев индия (толщиной  $\sim 0.1\text{ мкм}$ ), а также химическим осаждением меди и золота на поверхность естественного скола кристалла  $\text{In}_2\text{S}_3$ , как показали предварительные исследования, также обнаруживают фоточувствительность, однако значения  $S_u^m$  в них, как правило, на 2–3 порядка ниже, чем в случае ФЭХЯ  $\text{H}_2\text{O}/\text{In}_2\text{S}_3$ .

На рис. 1 представлена спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(h\nu)$  ячейки  $\text{H}_2\text{O}/\text{In}_2\text{S}_3$  в геометрии фоторегистрации, указанной на вставке к этому рисунку. Видно, что для таких ячеек характерна широкополосная фоточувствительность. Начиная с энергий фотонов  $h\nu \approx 1.2\text{ эВ}$  в спектрах фоточувствительности наступает экспоненциальное увеличение вплоть до энергии  $h\nu \approx 1.5\text{ эВ}$ . Увеличение  $\eta$  можно характеризовать достаточно высокой крутизной  $S = \delta \ln(\eta) / \delta h\nu \approx 18\text{--}20\text{ эВ}^{-1}$ . В области энергий фотонов  $h\nu > 1.6\text{ эВ}$  рост фоточувствительности продолжается вплоть до энергий фотонов  $\sim 3.5\text{ эВ}$ . На рис. 2 представлены результаты анализа спектра фоточувствительности на основании теории межзонного оптического поглощения в полупроводниках [11]. Видно, что длинноволновая часть спектра фоточувствительности (кривая 1) спрямляется в координатах  $(\eta h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ . Это позволяет связать эту часть спектра с непре-



**Рис. 2.** Данные рис. 1, представленные в виде зависимостей: 1 —  $(\eta h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ , 2 —  $(\eta h\nu)^2 = f(h\nu)$ .

мыми межзонными переходами. Ширина запрещенной зоны для непрямых межзонных переходов, полученная экстраполяцией  $(\eta h\nu)^{1/2} \rightarrow 0$ , может быть оценена как  $E_g^{\text{in}} \approx 1.40$  эВ при 300 К. Из рис. 2 также следует, что коротковолновая часть спектра fotocувствительности спрямляется в координатах  $(\eta h\nu)^2 = f(h\nu)$  и тогда из экстраполяции  $(\eta h\nu)^2 \rightarrow 0$  можно оценить ширину запрещенной зоны  $\text{In}_2\text{S}_3$  для прямых межзонных переходов равной  $E_g^{\text{dir}} \approx 2.54$  эВ при 300 К. Следует отметить, что наши данные не согласуются с приведенными в работах [2,5,6], что требует специальных исследований. Не исключено, что бинарное соединение  $\text{In}_2\text{S}_3$  относится к фазам переменного состава и, следовательно, неоднородность результатов по определению  $E_g$  может быть связана именно с нестехиометрией полученных фаз.

### 3. Заключение

Методом направленной кристаллизации расплава выращены кристаллы бинарного соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$ , на которых впервые установлена возможность создания fotocувствительных ФЭХЯ. Обсуждается характер межзонных переходов для  $\text{In}_2\text{S}_3$  и оценены энергии непрямых и прямых межзонных переходов. Полученные структуры представляют интерес для использования их в солнечных элементах и широкополосных фотопреобразователях естественного излучения.

### Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники* (М., Сов. радио, 1968).
- [2] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева (М., Наука, 1979).
- [3] S.B. Tsang, S.H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida. *Phys. Rev. B*, **57**, 9642 (1998).
- [4] S.H. Wei, S.B. Tsang, A. Zunger. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3199 (1998).
- [5] E. Kauer, A. Rabenau. *Z. Naturforsch. (a)*, **13**, 531 (1958).
- [6] W. Rehwald, G. Herbeke. *J. Phys. Chem. Sol.*, **26**, 1309 (1965).
- [7] Л.Г. Старобинец, Н.Н. Ищенко, Л.И. Ганаго. *Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*, **1**, 111 (1988).
- [8] П.П. Киш, С.Т. Орловский. *ЖАХ*, **17** (9), 1057 (1962).
- [9] Ф.Г. Доника, С.И. Радауцан, С.А. Семилетов, И.Г. Мустя. *Кристаллические структуры неорганических соединений* (Кишинев, Штиинца, 1974).
- [10] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порещкая, Е.В. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе* (М., Наука, 1975).
- [11] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).

Редактор Т.А. Полянская

### Photosensitive structures on $\text{In}_2\text{S}_3$ crystals

I.V. Bodnar, V.A. Polubock, V.Yu. Rud\*, Yu.V. Rud<sup>+</sup>

State Belorussian University  
of Informatics and Radioelectronics,  
220072 Minsk, Belarus

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

<sup>+</sup> Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia