

# Фотоэлектрические свойства структур на основе монокристаллов $\text{TlInS}_2$

© С. Иида, Н. Мамедов, В.Ю. Рудь\*, Ю.В. Рудь†

Университет Технологии.

Нагаока. Ниигата 940–21. Япония

\*Государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 24 июля 1996 г. Принята к печати 10 июня 1997 г.)

Исследован фотовольтаический эффект в гетероконтактах различного типа:  $\text{In/TlInS}_2$ ,  $\text{InSe/TlInS}_2$  и  $\text{GaSe/TlInS}_2$ . Относительная квантовая эффективность фотопреобразования этих структур изучена в зависимости от энергии падающих фотонов и плоскости поляризации линейно поляризованного света. Из измерений фоточувствительности следует, что полученные фоточувствительные структуры могут быть использованы как широкополосные и селективные фотосенсоры оптических излучений.

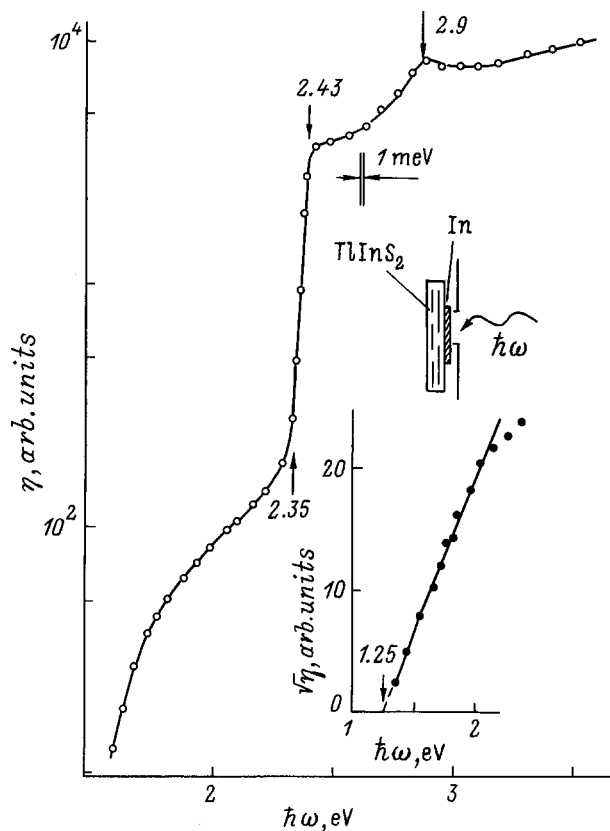
Дисульфид таллия и индия  $\text{TlInS}_2$  принадлежит к широкому классу тройных соединений, которые в нормальных условиях образуют слоистые кристаллы с моноклинной структурой (точечная группа  $C_{2h}^6$  при  $T = 300 \text{ K}$ ), испытывающие с понижением температуры последовательность структурных фазовых переходов первого и второго рода [1–3]. По своим фундаментальным свойствам этот класс материалов отнесен к сегнетоэлектрикам–полупроводникам и активно исследуется в плане выявления особенностей множества фазовых переходов, контролирующих электрические и оптические процессы в слоистых кристаллах  $\text{Ti-III-VI}_2$  [3–7]. До сих пор изучение физических свойств этих интересных объектов строится исключительно на однородных кристаллах, которые имеют высокое удельное сопротивление ( $\rho = 10^9\text{--}10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$  при  $T = 300 \text{ K}$ ) и обнаруживают только дырочную проводимость [5,7], что, естественно, сужает возможности создания на их основе фоточувствительных структур. В настоящей работе сообщается о преодолении этой проблемы на примере монокристаллов  $\text{TlInS}_2$  и рассматриваются результаты первых экспериментальных исследований спектральных зависимостей фоточувствительности таких структур.

Исходный материал  $\text{TlInS}_2$  синтезирован сплавлением стехиометрических количеств  $\text{TlS}$  и  $\text{InS}$ , помещенных в вакуумированную кварцевую ампулу. Монокристаллы получены направленной кристаллизацией расплава  $\text{TlInS}_2$  при вертикальном расположении тигля. Скорость кристаллизации составляла  $\approx 1 \text{ мм/ч}$  и определялась скоростью опускания тигля, который для обеспечения условия зарождения монокристалла имел коническое дно с углом  $\approx 30^\circ$ . Выращенные монокристаллы  $\text{TlInS}_2$  имели тетрагональную структуру с параметрами элементарной ячейки, отвечающими известным для данного соединения [7]. Для изготовления структур применялись плоскопараллельные пластины с площадью  $3 \times 3 \text{ мм}$  и толщинами  $0.1 \text{ мм}$ , которые приготавливались расщеплением слитка вдоль плоскости спайности и были однородно

окрашены в желто-оранжевый цвет. Плоскости спайности, как правило, были зеркально-гладкими, что позволило применять их при изготовлении структур без какой-либо дополнительной обработки поверхности  $\text{TlInS}_2$ .

В основу получения фоточувствительных структур был положен широко применяемый для новых материалов и, особенно, на стадии, когда еще не определены пути управления их физическими свойствами, метод образования контакта с металлами или полупроводниками иного атомного состава. В случае  $\text{TlInS}_2$ , как показали наши первые исследования контактных явлений, фоточувствительный барьер образуется приведением этих пластин в прямой оптический контакт с аналогичной по совершенству плоскостью спайности слоистых полупроводников  $\text{InSe}$  ( $\rho_{\perp} = 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ,  $n \approx 10^{13}\text{--}10^{14} \text{ см}^{-3}$ )  $n$ -типа проводимости, а также вакуумным термическим напылением чистого индия. Конструкция полученных структур, обладающих выраженным фотовольтаическим эффектом, а также геометрия их освещения неполяризованным излучением представлена на рис. 1–3 у соответствующих типичных спектральных зависимостей относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$  этих структур.

1. Наблюдаемый в полученных поверхностно-барьерных структурах  $\text{In/TlInS}_2$  фотовольтаический эффект характеризуется положительной полярностью фотонапряжения на полупроводнике, которая не зависит от энергии падающих фотонов и локализации светового зонда на поверхности структуры. Это обстоятельство позволяет считать, что разделение фотогенерированных носителей заряда происходит только активной областью этих структур, возникающей на границе металл–полупроводник. Как видно из рис. 1, при освещении со стороны барьерного контакта фоточувствительность наблюдается в широком спектральном диапазоне от 1.5 до 3.5 эВ. Длинноволновый участок спектральных зависимостей  $\eta(\hbar\omega)$  при  $\hbar\omega < 2.1 \text{ эВ}$  следует Фаулеровскому закону  $\eta \sim (\hbar\omega - \Phi)^2$  и поэтому его можно объяснить фото-



**Рис. 1.** Спектральная зависимость  $\eta$  поверхностно-барьерной структуры  $In/TlInS_2$  при  $T = 300$  К.

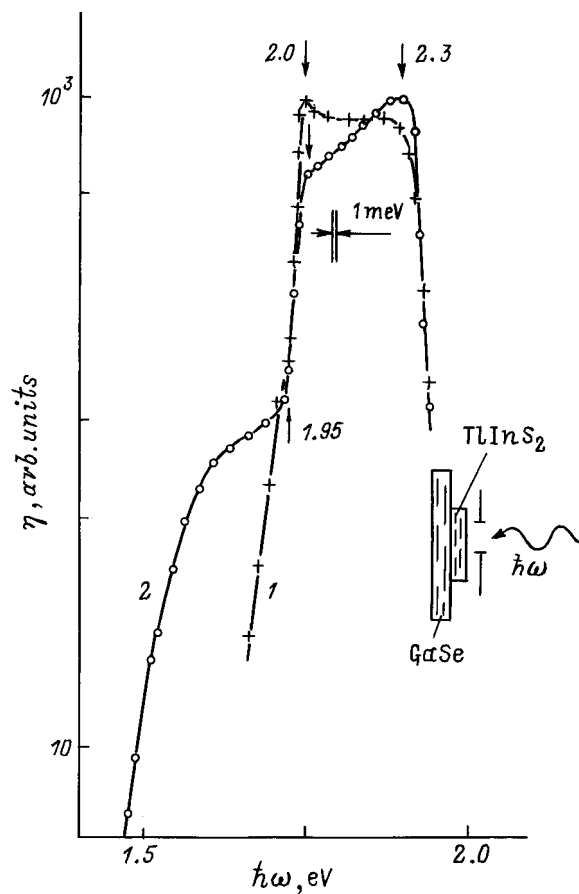
эмиссией (рис. 1). Определенная из этих зависимостей высоте барьера  $\Phi$  лежала в пределах 1.2–1.3 эВ для различных структур  $In/TlInS_2$ .

В коротковолновой области спектров  $\eta(\hbar\omega)$  поверхностно-барьерных структур при  $\hbar\omega > 2.35$  эВ наблюдается резкий экспоненциальный рост фоточувствительности. Этому росту можно сопоставить крутизму  $s = d(\ln \eta)/d(\hbar\omega) \approx 35$  эВ<sup>-1</sup>. Экспоненциальный рост квантовой эффективности, как видно из рис. 1, при  $\hbar\omega \approx 2.43$  эВ завершается образованием четкой ступеньки, энергетическое положение которой хорошо согласуется с приводимым в литературе значением ширины запрещенной зоны  $TlInS_2$  [7]. Следует подчеркнуть, что энергетическое положение ступеньки достаточно хорошо воспроизводится также в спектральных зависимостях  $\eta(\hbar\omega)$  всех полученных нами структур  $In/TlInS_2$  и поэтому может быть связано с проявлением межзонных оптических переходов в  $TlInS_2$ , которые на основании полученных высоких значений крутизны с учетом [8] можно квалифицировать как прямые. В пользу этого предположения свидетельствует и то обстоятельство, что при освещении поверхностно-барьерных структур со стороны пластин  $TlInS_2$  в спектрах фоточувствительности при  $\hbar\omega > 2.38$  эВ наблюдалась резкая коротковолновая граница фоточувствительности  $\eta \rightarrow 0$ , обусловленная быстрым нарастанием оптического поглощения и уда-

лением слоя фотогенерации неравновесных носителей заряда от активной области на расстоянии, превышающее длину диффузионного смещения фотоэлектронов в полупроводнике.

Тот факт, что при  $\hbar\omega > 2.43$  эВ в условиях освещения структур со стороны барьерного контакта (рис. 1) фоточувствительность продолжает увеличиваться, позволяет также сделать вывод о высокой эффективности собирания фотогенерированных на поверхности полупроводника носителей заряда и, следовательно, подавлении роли поверхностной рекомбинации. Это обеспечивает широкополосный эффект фотопреобразования в барьерах  $In/TlInS_2$ . Следует также подчеркнуть, что максимум в спектральных зависимостях  $\eta(\hbar\omega)$  в окрестности  $\hbar\omega \approx 2.9$  эВ воспроизводится во всех исследованных структурах и, вероятно, может отражать особенности зонного спектра  $TlInS_2$ . Этому предположению не противоречит сходство спектральных зависимостей  $\eta(\hbar\omega)$  структур  $In/TlInS_2$  (рис. 1) и приводимых в [4] спектров фотопроводимости другого соединения этого класса  $PtGaS_2$ .

Вольтовая фоточувствительность поверхностно-барьерных структур  $In/TlInS_2$  в коротковолновом спектраль-



**Рис. 2.** Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$  гетероструктур  $GaSe/TlInS_2$  при  $T = 300$  К ( $\rho_{GaSe}$ , Ом·см: 1 —  $10^9$ , 2 —  $10^7$ ;  $\rho_{TlInS_2} = 10^{10}$  Ом·см).

ном диапазоне  $\hbar\omega > 2.43$  эВ при  $T = 300$  К находится на уровне 100 В/Вт и может быть реализована при разработке не чувствительных к излучению с энергией фотонов ниже 2.3 эВ широкополосных фотопреобразователей естественного излучения.

Поляризационные исследования квантовой эффективности фотопреобразования поверхностно-барьерных структур In/TlInS<sub>2</sub> при их освещении вдоль нормали к  $a$ - $b$  плоскости [4] линейно поляризованным излучением показывают, что естественный фотоэффект [9] во всей области fotocувствительности этих структур практически отсутствует. Следовательно, фотоактивное поглощение в таких структурах при их освещении вдоль нормали к плоскости спайности TlInS<sub>2</sub> является изотропным, что соответствует результатам [2].

2. Для полученных методом посадки на контакт [10–12] гетероструктур из TlInS<sub>2</sub> и различных по природе веществ: InSe ( $E_G \approx 1.23$  эВ [13]) и GaSe ( $E_G \approx 2.0$  эВ [13]), как и для рассмотренных выше In/TlInS<sub>2</sub>, также был обнаружен фотовольтаический эффект, который доминировал при освещении со стороны TlInS<sub>2</sub>. Тройное соединение в этих случаях выполняло роль широкозонного окна. Во всей области fotocувствительности столь различных гетероструктур полупроводник заряжался положительно и знак фотонапряжения не зависел от геометрии их освещения и энергии фотонов, что соответствует генезису их активной области.

В случае контакта наиболее близких по электрическому сопротивлению пластин GaSe с TlInS<sub>2</sub> в диапазоне между их ширинами запрещенных зон fotocувствительность оказалась близкой и относительно слабо зависящей от энергии фотонов (рис. 2, кривая 1). С понижением удельного сопротивления GaSe вклад узкозонной компоненты в fotocувствительность начинает падать (рис. 2, кривая 2), однако длинноволновая и коротковолновая границы  $\eta$  сохраняются, поскольку определяются фундаментальным поглощением в контактирующих фазах. Длинноволновый рост  $\eta$  экспоненциальный с крутизной  $s \approx 38$  эВ<sup>-1</sup> отвечает прямым межзонным переходом в GaSe [10,13], тогда как коротковолновый спад вызван снижением оптического пропускания в пластине TlInS<sub>2</sub> при прямых межзонных переходах, что соответствует результатам исследований  $\eta(\hbar\omega)$  структур In/TlInS<sub>2</sub> (рис. 1). Из спектральных зависимостей  $\eta(\hbar\omega)$  гетероструктур GaSe/TlInS<sub>2</sub> можно также видеть, как с понижением удельного сопротивления GaSe возрастает относительный вклад фотоактивного поглощения, связанного с введением дефектов решетки.

При увеличении различия ширины запрещенных зон между компонентами гетероструктур на основе TlInS<sub>2</sub> происходит расширение спектрального диапазона fotocувствительности в длинноволновую область в соответствии с понижением  $E_G$  узкозонной компоненты. Действительно, длинноволновый максимум  $\eta$  при  $\hbar\omega = 1.25$  эВ и длинноволновый рост fotocувствительности теперь определяются межзонными переходами в InSe (рис. 3), тогда как энергетическое положение коротковолновой

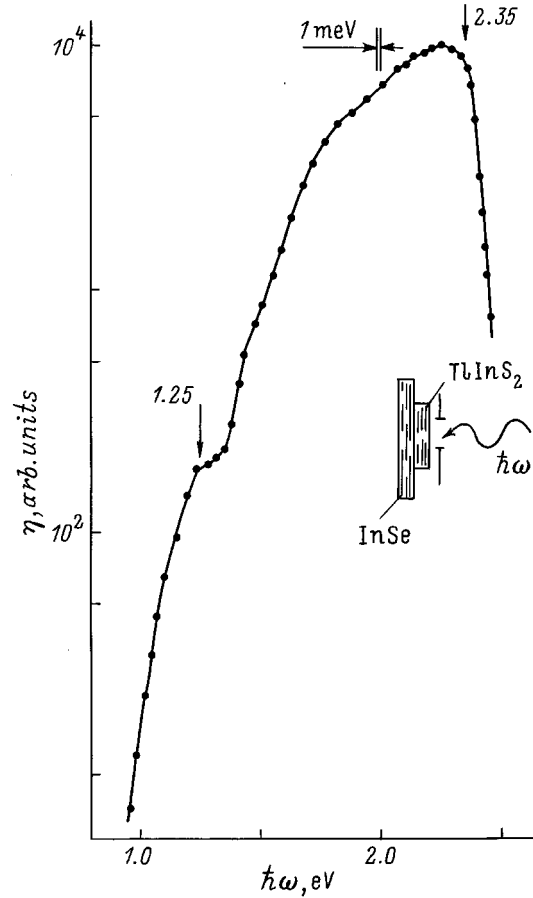


Рис. 3. Спектральная зависимость  $\eta$  гетероструктур InSe/TlInS<sub>2</sub> при  $T = 300$  К.

границы  $\eta$  остается таким же, что и в случае гетероконтакта GaSe/TlInS<sub>2</sub> (рис. 2). По этой причине полная ширина спектральной полосы fotocувствительности  $\delta_{1/2}$  для гетероструктуры InSe/TlInS<sub>2</sub> оказалась существенно выше, чем для GaSe/TlInS<sub>2</sub> (см. таблицу). В соответствии с существенно более низким сопротивлением InSe по отношению к TlInS<sub>2</sub> активная область таких структур оказывается локализованной в основном в пластине тройного соединения и как результат этого смещения вклад фотоактивного поглощения дисульфидом таллия и индия становится определяющим (рис. 3).

Как видно из таблицы, сравнимый вклад фотоактивного поглощения, измеряемый отношением эффективности фотопреобразования при энергиях вблизи ширины запрещенных зон контактирующих фаз  $\eta_1/\eta_2$ , обеспечивается только системой GaSe/TlInS<sub>2</sub> (см. таблицу). Для этой же системы, как видно из таблицы, получены и наиболее высокие значения максимальной вольтовой fotocувствительности  $S_U \approx 500$  В/Вт в диапазоне  $\hbar\omega \approx 2.0$ – $2.3$  эВ при  $T = 300$  К. В случае же гетероструктур InSe/TlInS<sub>2</sub> из-за сильного различия в уровне легирования контактирующих фаз полоса fotocувствительности вырождается в максимум вблизи ширины запрещенной зоны TlInS<sub>2</sub>.

Фотозлектрические свойства структур на основе  $TlInS_2$  при  $T = 300\text{ K}$

| Компонента гетероконтакта | $\hbar\omega$ , эВ | $S_U$ , В/Вт | $\delta_{1/2}$ , мЭВ | $s$ , эВ <sup>-1</sup> | $\eta_1/\eta_2^*$ |
|---------------------------|--------------------|--------------|----------------------|------------------------|-------------------|
| In                        | > 2.43             | 100          |                      | 33                     |                   |
| InSe                      | 2.25               | 150          | 540                  |                        | 50                |
| GaSe                      | 2.0–2.3            | 500          | 360                  | 38                     | 0.9<br>1.7        |

*Примечание.* \* Величина  $\eta_1/\eta_2$  есть отношение эффективности фотопреобразования вблизи ширин запрещенных зон компонент гетероструктуры.  $\eta_1$  соответствует  $TlInS_2$ ,  $\eta_2$  соответствует GaSe (2 эВ) или InSe (1.25 эВ).

Для всех полученных гетероконтактов, как и для структур In/ $TlInS_2$ , естественный фотоплекроизм не наблюдается. Такая закономерность служит основанием для вывода о том, что направление нормали к плоскости спайности  $TlInS_2$ , как и в бинарных слоистых полупроводниках InSe и GaSe [10], является фотоизотропным.

Таким образом, полученные на основе  $TlInS_2$  различные типы гетероконтактов могут найти применение в качестве фотопреобразователей естественного излучения, спектральный контур которых контролируется природой узкозонной компоненты.

В заключение укажем также, что решенная в работе проблема создания нескольких различных типов фоточувствительных структур на основе тройных соединений  $III-III-VI_2$  (на примере  $TlInS_2$ ) открывает новые возможности для изучения вклада разнообразных структурных фазовых переходов в процессы фоточувствительности и, возможно, обнаружения новых фазовых переходов в этих веществах.

## Список литературы

- [1] К.Р. Аллахвердиев, Ф.М. Салаев, Ф.А. Михайлов, Т.С. Мамедов. Письма ЖТФ, **56**, 153 (1992).
- [2] А.А. Волков, Ю.Г. Гончаров, Г.В. Козлов, К.Р. Аллахвердиев, Р.М. Сердали. ФТТ, **25**, 3583 (1983).
- [3] N.T. Mamedov, N.A. Dzhavadov, S.T. Kargramanova. Jap. J. Appl. Phys., **32-3**, 763 (1993).
- [4] M. Moronashi, N. Mamedov, S. Iida. Cryst. Res. Technol., **31**, 189 (1996).
- [5] C.H. Karakotsou, M. Haniyas, A.N. Anagnostopoulos, K. Kambas, G. Bleris. Cryst. Res. Technol., **31**, 41 (1996).
- [6] Б.Р. Гаджиев, М.-Г.Ю. Сеидов, В.Р. Абдурахманов. ФТТ, **38**, 3 (1996).
- [7] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, В.А. Рамазанзаде. ФТТ, **38**, 14 (1996).
- [8] Ю.А. Валов, А.А. Лебедев, К. Овезов, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. Письма ЖТФ, **2**, 1042 (1976).
- [9] Ю.В. Рудь. Изв. вузов. Физика, № 8, 68 (1986).
- [10] Н.М. Мехтиев, Ю.В. Рудь, Э.Ю. Салаев. ФТП, **12**, 1566 (1978).

- [11] Н.Н. Константинова, М.А. Магомедов, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **26**, 558 (1992).
- [12] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **28**, 2137 (1994).
- [13] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник (М., Наука, 1978).

Редактор В.В. Чалдышев

## Photoelectrical properties of structures on the base of $TlInS_2$ single crystals

S.Iida, N. Mamedov, V.Yu. Rud<sup>\*</sup>, Yu.V. Rud<sup>†</sup>

Nagaoka University of Technology,  
Nagaoka, Niigata 940–21, Japan

<sup>\*</sup>State Technical University,  
195251 St.Petersburg, Russia

<sup>†</sup>A.F. Ioffe Physico-Technical Institute,  
194021 St.Petersburg, Russia

**Abstract** The photovoltaic effect is investigated in heterocontacts In/ $TlInS_2$ , InSe/ $TlInS_2$  and GaSe/ $TlInS_2$ . The arbitrary quantum efficiency of photoconversion is shown to be a function of the incident photon energy and the polarization plane of linearly-polarized light. The photosensitivity measurements showed that these photosensitive structures can be used as broadband and selective photosensors.