

# Получение и исследование гетеропереходов $\text{AgIn}_5\text{S}_8 / (\text{InSe}, \text{GaSe})$

© И.В. Боднарь, В.Ф. Гременок\*, В.Ю. Рудь†, Ю.В. Рудь‡

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220027 Минск, Белоруссия

\* Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия

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

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

(Получена 24 декабря 1998 г. Принята к печати 28 декабря 1998 г.)

Показана возможность создания фоточувствительных гетеропереходов  $\text{AgIn}_5\text{S}_8 / (\text{InSe}, \text{GaSe})$ , в которых использованы объемные кристаллы, выращенные из расплава и газовой фазы, а также тонкие поликристаллические пленки тройного соединения, полученные методом импульсного лазерного испарения. Исследованы спектральные зависимости фоточувствительности гетеропереходов в зависимости от геометрии фоторегистрации. Сделан вывод о перспективе применения полученных структур в качестве широкополосных и селективных фотодетекторов.

## Введение

Тройные полупроводники  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  находят все более широкое применение в высокоэффективных ( $\eta \approx 18\%$ ) и стабильных солнечных элементах [1–3]. Для управления параметрами этих материалов используют в основном изменение состава твердых растворов этих соединений [4,5]. Однако по разрезам систем  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  наряду с соединениями  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  существуют также упорядоченные фазы с общими формулами  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_3^{\text{II}}\text{C}_5^{\text{VI}}$  и  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_5^{\text{II}}\text{C}_8^{\text{VI}}$  [3,6,7], которые также следует рассматривать как эффективный подход в получении материалов с требуемыми свойствами. Физические свойства таких фаз до сих пор исследованы недостаточно и в этой связи их практический потенциал до конца не выяснен.

Данная работа принадлежит этому направлению и посвящена исследованиям возможностей создания фоточувствительных структур на основе одной из таких фаз  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ , полученной в виде объемных кристаллов и тонких пленок. В ней представлены результаты первых исследований фотоэлектрических свойств нескольких типов гетеропереходов (ГП) из  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и обсуждаются возможности их применения.

## Экспериментальная часть

Монокристаллы  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  выращивались двумя различными методами. Один из них основывался на направленной кристаллизации расплава стехиометрического состава [8]. В отсутствие преднамеренного легирования такие кристаллы имеют электронный тип проводимости, концентрацию электронов  $(2-5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и холловскую подвижность  $40-60 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  при 300 К. Второй метод получения состоял в проведении газотранспортного процесса с использованием йода в качестве переносчика и позволял получать кристаллы с естественной огранкой призматической формы со средними размерами

$5 \times 3 \times 3 \text{ мм}^3$ . Эти кристаллы были также  $n$ -типа проводимости с концентрацией электронов  $\sim 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и подвижностью  $10-20 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ .

Тонкие однофазные пленки  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  с толщинами  $0.6-0.8 \text{ мкм}$  получены импульсным лазерным испарением объемных кристаллов на стеклянные подложки, температуру которых в процессе осаждения поддерживали вблизи 780 К [9]. Как и объемные кристаллы, пленки имели  $n$ -тип проводимости.

Для создания фоточувствительных структур из  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  исследовались возможности посадки на прямой оптический контакт поверхности объемных кристаллов и тонких пленок с поверхностями естественных сколов слоистых полупроводниковых материалов  $\text{InSe}$  и  $\text{GaSe}$  [10]. Эти кристаллы выращивались направленной кристаллизацией близкого к стехиометрии состава соответствующих  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  расплавов и имели  $n$ -тип проводимости с концентрацией электронов  $n \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$  при 300 К. Поверхность объемных кристаллов  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  после механической шлифовки и полировки подвергалась обработке в полирующем травителе, тогда как наружная поверхность тонких пленок на стекле после осаждения была зеркально-гладкой и никакой обработке не подвергалась. В качестве омических контактов к  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  применялся индий. Приведенные в прямой оптический контакт пластины  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  помещались в специальный держатель, который фиксировал этот контакт и позволял освещать такие структуры как со стороны  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ , так и со стороны  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$ , рассчитанной как отношение фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов, измерялись при постоянном и модулированном (20 Гц) излучении с использованием монохроматора SPM-2 с кварцевой призмой. Реализованное в представленных здесь измерениях спектральное разрешение, составило  $\approx 0.5 \text{ мэВ}$ .

Фотоэлектрические свойства ГП  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{InSe}$  при 300 К

| Метод получения $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ | $d$ , мкм | $R_0$ , Ом     | Освещение со стороны $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ |                    |                        |                      | Освещение со стороны $\text{InSe}$ |                    |                        |                      |
|---|-----------|----------------|--|--------------------|------------------------|----------------------|------------------------------------|--------------------|------------------------|----------------------|
|   |           |                | $S_U$ , В/Вт                                   | $\hbar\omega$ , эВ | $S$ , эВ <sup>-1</sup> | $\delta_{1/2}$ , мэВ | $S_U$ , В/Вт                       | $\hbar\omega$ , эВ | $S$ , эВ <sup>-1</sup> | $\delta_{1/2}$ , мэВ |
| Лазерное напыление на стекло              | 0.65      | $4 \cdot 10^3$ | 15   | 1.25               | 70                     | 840                  | 5                                  | 1.215              | 66                     | 40                   |
| Направленная кристаллизация               | 140       | $6 \cdot 10^7$ | 30   | 1.252              | 58                     | 560                  | 10                                 | 1.215              | 60                     | 25                   |
| Газофазный метод                          | 80        | $2 \cdot 10^9$ | 31   | 1.82               | 45                     | 180                  | 3                                  | 1.21               | 50                     | 50                   |

## Результаты и их обсуждение

Исследования стационарных вольт-амперных характеристик гетеропереходов на основе тонких пленок  $n\text{-AgIn}_5\text{S}_8$  и пластин  $n\text{-A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  воспроизводимо обнаруживали выпрямление. Пропускное направление в таких ГП отвечает положительной полярности  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ , а выпрямление при напряжениях  $U \approx 2$  В в лучших структурах не превышает 10. Прямая ветвь вольт-амперной характеристики при  $U > 2$  следует соотношению

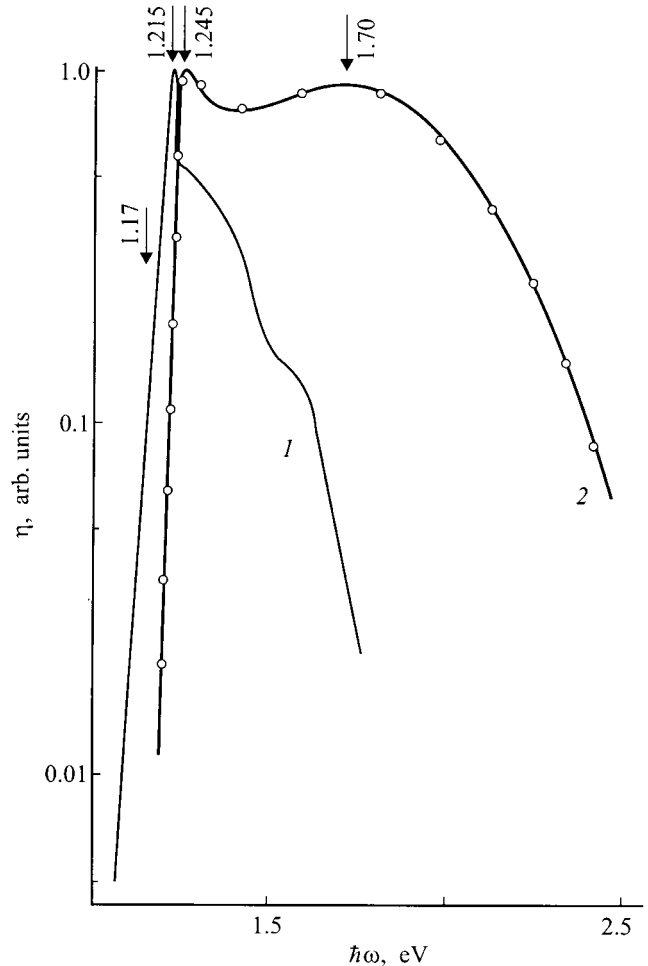
$$U = U_0 + I \cdot R_0, \quad (1)$$

где напряжение отсечки  $U_0 \approx 0.2\text{--}0.6$  В, а остаточное сопротивление  $R_0$  (см. таблицу) сильно зависело от метода получения тройного соединения. Последнее указывает на взаимосвязь электрических свойств соединения с технологическими условиями.

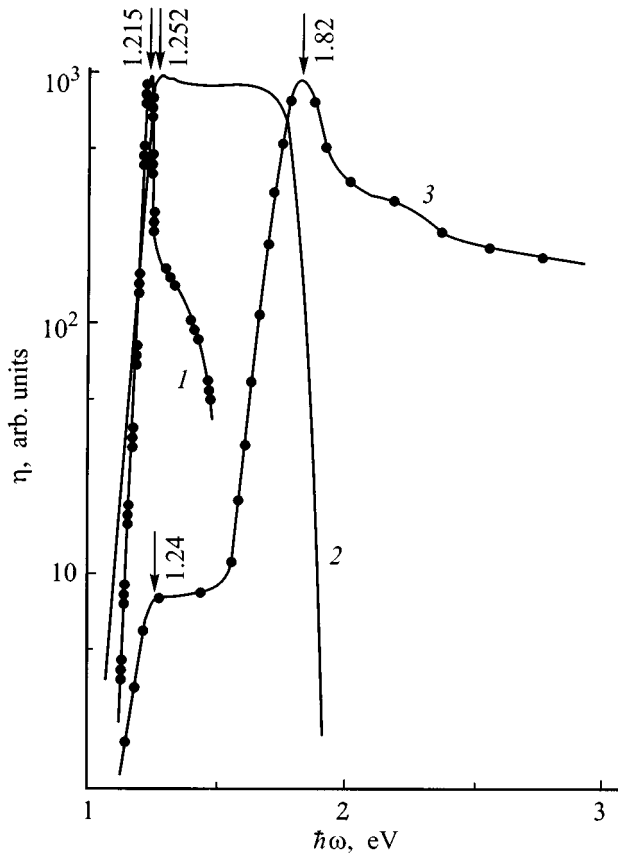
При освещении рассматриваемых ГП возникает фотовольтаический эффект, причем знак фотонапряжения не зависит от геометрии их освещения и сохраняется во всей области fotocувствительности таких ГП. Это обстоятельство дает основания полагать, что единственной активной областью в таких структурах является гетерограница, создаваемая приведением в прямой оптический контакт тройного и бинарного халькогенидов. В таблице приведены значения максимальной вольтовой fotocувствительности  $S_U$  для ГП  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{InSe}$ . Видно, что fotocувствительность в таких ГП выше при освещении со стороны  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ , что находится в соответствии с соотношением ширины запрещенных зон  $E_G$  этих полупроводников [11]. В случае структур  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{GaSe}$  нами достигнуты аналогичные величины  $S_U$  с той лишь разницей, что fotocувствительность начинает преобладать при освещении ГП со стороны  $\text{GaSe}$ . Это вызвано в основном изменением в соотношении фундаментальных свойств фаз.

Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$  для ГП  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{InSe}$  обнаруживают зависимость не только от геометрии фоторегистрации, но и от технологических условий получения тройного соединения (рис. 1 и 2, таблица). Так при освещении ГП со стороны  $\text{InSe}$  во всех структурах длинноволновый край  $\eta$  экспоненциальный и имеет высокую крутизну  $S = \delta(\ln \eta)/\delta(\hbar\omega)$ ,

так как определяется прямыми межзонными переходами в  $\text{InSe}$  [10]. Резкий коротковолновый спад  $\eta$  при  $\hbar\omega > 1.215$  эВ обусловлен влиянием поглощения излучения в  $\text{InSe}$ . Он характерен для всех ГП этого типа и не зависит от технологии выращивания  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ . При освещении ГП  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{InSe}$  со стороны  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  длинно-



**Рис. 1.** Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$  гетероперехода тонкая пленка  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{InSe}$  при 300 К. Освещение: 1 — со стороны  $\text{InSe}$ , 2 — со стороны  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ . Пленка получена лазерным испарением.



**Рис. 2.** Спектральные зависимости  $\eta$  гетеропереходов объемный кристалл  $AgIn_5S_8/InSe$  при 300 К. Освещение: 1 — со стороны  $InSe$ , 2 и 3 — со стороны  $AgIn_5S_8$ ; кристалл получен: 1, 2 — направленная кристаллизация, 3 — газofазный метод.

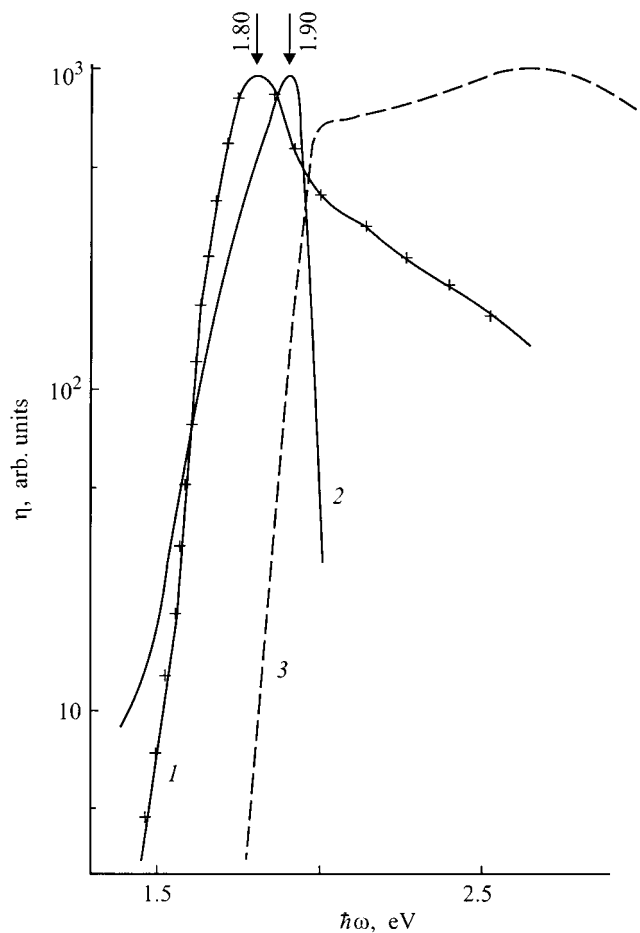
волновый край фоточувствительности из-за устранения поглощения в  $InSe$  смещается в коротковолновую спектральную область, а максимум фоточувствительности достигается при  $\hbar\omega \approx E_g(InSe)$ . В этой геометрии фоторегистрации резко возрастает полная ширина спектров  $\eta$  на полувысоте  $\delta_{1/2}$  (рис. 1 и 2, кривые 2, 3 и таблица). Следовательно, в полученных нами структурах возникает типичный для достаточно совершенных ГП эффект окна [11].

Наиболее широкополосная фоточувствительность достигается в ГП, полученных с использованием тонких пленок  $AgIn_5S_8$  (рис. 1, кривая 2). Максимум  $\eta$  в таких ГП  $\hbar\omega \approx 1.7$  эВ близок к  $E_G$  объемных кристаллов тройного соединения [8]. По этой причине коротковолновый спад  $\eta$  при освещении структур  $AgIn_5S_8/InSe$  со стороны  $AgIn_5S_8$  следует приписывать влиянию поглощения в полученной лазерным испарением тонкой пленке  $AgIn_5S_8$ .

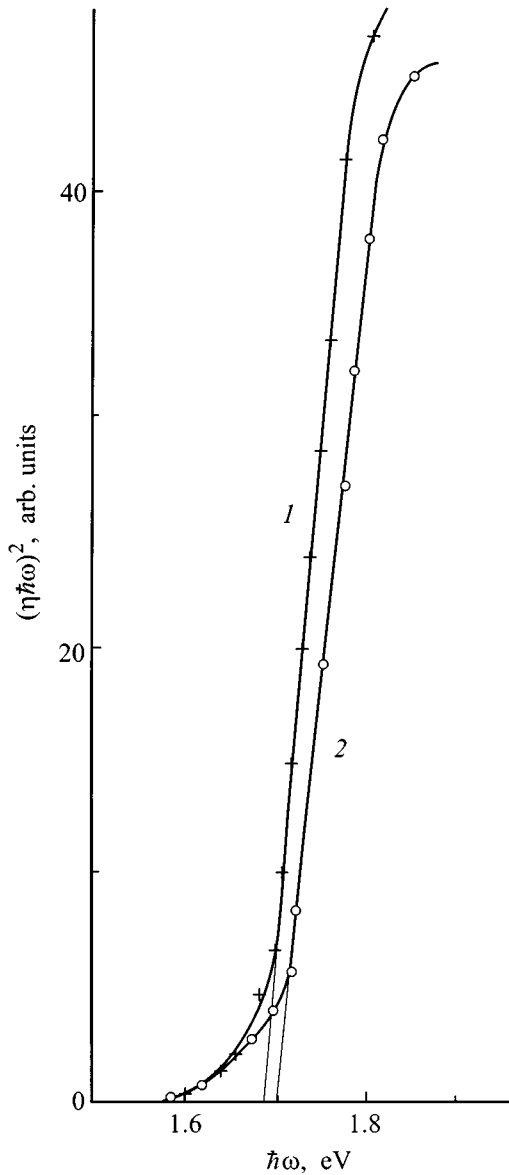
В ГП на основе объемных кристаллов  $AgIn_5S_8$ , выращенных направленной кристаллизацией, коротковолновый спад  $\eta$  при  $\hbar\omega > 1.7$  эВ становится более резким (рис. 2, кривая 2). Это обстоятельство вызвано сильным возрастанием поглощения в кристалле  $AgIn_5S_8$  из-за увеличения его толщины более чем в  $10^3$  раз по сравнению

с лазерно-осажденной пленкой. Подчеркнем также совпадение энергетического положения коротковолновых спадов  $\eta$  в таких ГП, откуда следует важный вывод о близости  $E_G$  в объемном кристалле и полученной из него тонкой пленки  $AgIn_5S_8$ .

Для ГП этого типа на полученном из газовой фазы объемном кристалле  $AgIn_5S_8$  спектральный контур  $\eta$  существенно изменяется (рис. 2, кривая 3) по сравнению с рассмотренным выше. Действительно, в таких ГП при освещении со стороны  $AgIn_5S_8$  фоточувствительность в отличие от предыдущих типов структур (рис. 1 и 2, кривые 2) доминирует в коротковолновой области, тогда как вклад поглощения узкозонной компонентой  $InSe$  ослаблен более чем в  $10^2$  раз (рис. 2, кривые 2 и 3). Важно также отметить, что максимум  $\eta$  в ГП из наиболее высокоомных газofазных кристаллов  $\hbar\omega = 1.82$  эВ соответствует участку резкого спада фоточувствительности ГП из более низкоомного  $AgIn_5S_8$ . Обнаруженная трансформация в спектрах  $\eta$  в зависимости от технологии получения тройного соединения (рис. 1 и 2) качественно может быть объяснена с учетом изменения электрических свойств  $AgIn_5S_8$ , в результате которого по



**Рис. 3.** Спектральные зависимости  $\eta$  ГП: объемный кристалл  $AgIn_5S_8/GaSe$  (1, 2), тонкая пленка  $AgIn_5S_8/GaSe$  (3), кристалл получен газofазным методом. Освещение: 1 — со стороны тонкой пленки  $AgIn_5S_8$ , 2, 3 — со стороны  $GaSe$ .



**Рис. 4.** Фоточувствительность ГП  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{InSe}$  (1) и  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{GaSe}$  (2) при 300 К. Освещение со стороны  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ ; кристалл  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  получен газофазным методом.

мере увеличения сопротивления  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  по отношению к  $\text{InSe}$  активная область ГП все большей своей частью локализуется в объеме  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ .

При замене  $\text{InSe}$  на более широкозонный  $\text{GaSe}$  роль широкозонной компоненты начинает выполнять селенид галлия. На рис. 3 приведены типичные спектры  $\eta$  ГП  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{GaSe}$ . В структуре на основе газофазных кристаллов при освещении со стороны  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  спектр фоточувствительности (рис. 3, кривая 1) подобен характерному для  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/\text{InSe}$  (рис. 2, кривая 3), так как в основном определяется поглощением в одной и той же пластине  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ . Длинноволновый край фоточувствительности таких ГП (рис. 4), несмотря на

различия в атомном составе используемых полупроводников  $A^{III}B^{VI}$ , спрямляется в координатах  $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ , характерных для прямых оптических переходов [12], а экстраполированные на  $\hbar\omega = 0$  значения энергии отсечки для сравниваемых ГП оказались близки между собой и удовлетворительно согласуются с  $E_G$   $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  [8]. В ГП на лазерно-осажденных пленках  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  для обеих геометрий фоторегистрации значение энергии отсечки определяется межзонными переходами в  $\text{GaSe}$  (рис. 3, кривая 3) из-за сильного различия в уровне легирования контактирующих веществ и, соответственно, преимущественной локализации активной области в  $\text{GaSe}$ .

Следует отметить, что фотоэлектрические параметры созданных ГП не обнаруживают деградиационных явлений и могут использоваться для неразрушающей диагностики однородности фотоэлектрических параметров нового полупроводника  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  путем снижения площади пластины  $A^{III}B^{VI}$  и размещения ее в различных точках поверхности пленок и объемных кристаллов полупроводника [13].

Поляризационные исследования фоточувствительности ГП тонких пленок  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/A^{III}B^{VI}$  показывают, что естественный фотоплеохроизм в таких структурах не наблюдается, а поляриметрический режим фоторегистрации может быть реализован в структурах, создаваемых на специально ориентированных монокристаллах, или в условиях наклонного падения излучения [5].

Таким образом, простые в изготовлении структуры  $\text{AgIn}_5\text{S}_8/A^{III}B^{VI}$  могут найти практическое применение в качестве узкоселективных и широкополосных фотодетекторов естественного излучения.

## Список литературы

- [1] H.W. Schock. *Photovolt. Solar Energy Conf. and Exhibition*, Amsterdam (H.S. Stephen Assoc, Bedford, UK, 1994) p. 944.
- [2] T. Negami. *Abstracts 5th Int. Conf. POLYSE'98* (Schwabisch Gmünd, Germany, 1998) p. 18.
- [3] T. Walter, D. Braunger, H. Dittrich, Ch. Koble, R. Herberholz, H.W. Schock. *Sol. Energy Mater. and Solar Cells*, **41/42**, 355 (1996).
- [4] D. Schmid, M. Ruck, H.W. Schock. *Sol. Energy Mater. and Solar Cells*, **41/42**, 281 (1996).
- [5] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', T. Walter, H.W. Schock. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **152**, 971 (1998).
- [6] A.N. Tiwari, S. Blunier, M. Filzmoser, H. Zogg, D. Schmid, H.W. Schock. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 3347 (1994).
- [7] K. Wakamura, S. Endo, T. Irie. *Cryst. Res. Technol.*, **31-S2**, 923 (1996).
- [8] Н.С. Орлова, И.В. Боднар, Е.А. Кудрицкая. *Неорг. матер.*, **34**, 13 (1998).
- [9] V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, I.V. Bodnar, I.V. Victorov. *Cryst. Res. Technol.*, **31-S2**, 485 (1996).
- [10] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник* (М., Наука, 1975).
- [11] I.V. Bodnar, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'. *Cryst. Res. Technol.*, **31-S1**, 261 (1996).

- [12] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Wiley-Interscience Publ., 1981).
- [13] Н.М. Мехтиев, Ю.В. Рудь, Э.Ю. Салаев. ФТП, **12**, 924 (1978).

Редактор В.В. Чалдышев

## Creation and investigation of $\text{AgIn}_5\text{S}_8 / (\text{InSe}, \text{GaSe})$ heterojunctions

I.V. Bodnar, V.F. Gremenok\*, V.Yu. Rud<sup>†</sup>, Yu.V. Rud<sup>‡</sup>

Belarusian State University  
of Informatics and Radioelectronics,  
220027 Minsk, Belarus

\* Institute of Solid State and Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Belarus,  
220072 Minsk, Belarus

† State Technical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

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

**Abstract** The possibility of fabricating photosensitive  $\text{AgIn}_5\text{S}_8 / (\text{InSe}, \text{GaSe})$  heterojunctions has been shown. In the structure preparation were used single crystals grown by direct crystallization as well as ternary polycrystalline films obtained by pulsed laser deposition. The spectral of the photosensitivity were investigated depending on the geometry of illumination of the structures. Conclusion is drawn that obtained heterojunctions may have practical application as wide-band and selective photodetectors.

E-mail: rudvas@uniys.hop.stu.neva.ru