

# ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$

**Б.Г. ТАГИЕВ, С.А. АБУШОВ, О.Б. ТАГИЕВ**

*Институт Физики им. академика Г.М. Абдуллаева*

*Национальной Академии Наук Азербайджана,*

*Баку AZ1143, Азербайджан*

*E-mail: [oktay@physics.ab.az](mailto:oktay@physics.ab.az)*

$\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  bərk məhlullarının monokristallarının fotokeçiriciliyi 77 – 300 K temperatur diapazonu və  $10 - 10^4$  V/sm elektrik sahəsi intervalında tədqiq edilmişdir. Kristalların fotokeçiriciliyinin spektral həssaslığı 400 – 1200 nm oblastını əhatə edir. Planar kontaktlı nazik nümunələri c oxuna pəcael işıqlandırdıqda fotocərəyanın interferensiyası müşahidə edilir. “Sandviç” kontaktlı qalın nümunərdə c oxuna perpendikulyar istiqamətdə işıqlandırıldıqda fotocərəyanın inversiyası müşahidə edilir.

В слоистых монокристаллах твердых растворов  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  в области температур 77 – 300 К и диапазоне электрических полей  $10 - 10^4$  В/см исследована фотопроводимость. Область спектральной чувствительности в зависимости состава простирается от 400 нм до 1200 нм. В тонких образцах с планарными контактами при освещении вдоль оси С кристаллов наблюдается интерференционные осцилляции фототока. В толстых образцах с “сэндвич” контактами проявляется инверсия фототока, связанная с наличием внутреннего электрического поля, направленного преимущественно вдоль оси С.

In layred single crystals of solid solutions  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  in the field of temperatures 77 – 300 K and a range of electric fields  $10 - 10^4$  V/sm photoconductivity is investigated. The area of spectral sensitivity dependence reaches from 400 nm up to 1200nm. In thin samples with planar contacts at illumination along an C axis of crystals is observed interference a photocurrent. In thick samples with “sandwich” contacts show the inversion of a photocurrent connected with presence internal electric field, directed mainly along C axis.

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время широко исследуются монокристаллы  $\text{InSe}$  и твердые растворы на их основе [1 - 5]. Из слоистых кристаллов  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$   $\text{InSe}$  обладает наибольшей подвижностью [6]. Показано, что преобразователи на основе  $\text{InSe}$  обладают хорошими фотоэлектрическими параметрами для преобразования солнечной энергии [7]. В  $\text{InSe}$  обнаружены экситонное поглощение и электропоглощение [5], отрицательная фотопроводимость и эффект фотопамяти [2], интерференционная картина на спектре фотопроводимости в области собственной полосы поглощения в плоскопараллельных пластинках слоистых полупроводников  $\text{GaSe}$  и  $\text{InSe}$  [8]. В вышеуказанных работах осцилляции фототока наблюдались при приложении сильного электрического поля, т.е. для наблюдения осцилляции фототока необходимы были сильные электрические поля.

Нами были исследованы оптические свойства, в частности, оптическое поглощение и электропоглощение на краю фундаментального поглощения, а также долговременная релаксация и остаточная проводимость монокристаллов  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  и установлено, что в этих кристаллах существуют внутренние электрические поля, величина которых в зависимости от состава меняется в пределах  $2 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^4$  В/см [9, 10]. Поскольку фотоэлектрические свойства кристаллов  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$ , судя по существующим литературным данным, не исследованы представляет как научный, так и практический интерес исследование их фотоэлектрических свойств.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Твердые растворы  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $0,01 < x < 0,1$ ) были синтезированы из  $\text{In}$  марки В-3(99,9995%),  $\text{Se}$  марки В-5(99,9999) и  $\text{S}$  марки В-4(99,9999%), взятых в стехиометрических соотношениях в кварцевых ампулах

откачанных до  $10^{-4}$  мм рт.ст. с применением вибрационного перемешивания в двухтемпературной печи при  $750^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. После синтеза производился отжиг при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 600ч. Монокристаллы  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  выращивались видоизмененным методом Бриджмена. Установлено, что растворимость  $\text{InS}$  в  $\text{InSe}$  при 293 К составляет 11%. По знаку термо ЭДС и эффекта холла установлено, что монокристаллы  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  обладают проводимостью n-типа. Тонкие плоскопараллельные пластинки приготавливались путем скалывания крупных монокристаллов. «Сэндвич» и планарные контакты к образцам создавались сплавлением индия

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

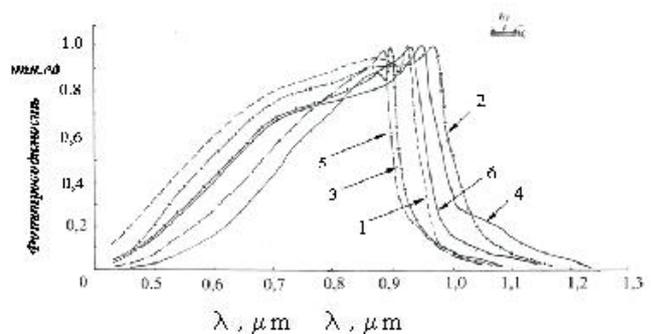


Рис.1. Спектральное распределение фотопроводимости в монокристаллах  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  при 293 К (кривые 2, 4, 6) и 77 К (кривые 1, 3, 5) для различных составов.

На рис.1 представлены кривые спектрального распределения фототока в монокристаллах  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  при 293 и 77 К. Контакты в виде параллельных полосок расположены на одной зеркальной поверхности. Как видно из рис.1 максимумы спектров с ростом процентного содержания S смещаются в

коротковолновую область. Так, для составов  $x=0.01$ ,  $x=0.05$  и  $x=0.1$  максимумы при 293К соответствуют длинам волн 0.9760 (кривая 2), 0.963 (кривая 4) и 0.958 (кривая 6) мкм, при 77 К все максимумы смещаются в коротковолновую область для  $x=0.01$ -  $\lambda_m=0.9520$  мкм (кривая 1),  $x=0.05$ - $\lambda_m=0.9120$  мкм (кривая 3) и  $x=0.1$ - $\lambda_m=0,8908$  мкм (кривая 5). Сравнение спектров фотопроводимости со спектрами поглощения и ЭП соответствующих составов показывает, что максимумы фотопроводимости совпадают с пиками экситонного поглощения при 293 и 77 К. Следовательно, эти максимумы связаны с фотоактивным распадом прямых свободных экситонов в монокристаллах  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  [9]. Длинноволновый спад фотопроводимости для состава  $x=0.01$  сначала резкий, а при 0.99 мкм имеет плечо. Для состава  $x=0.05$  при 0.96мкм имеет плечо, которое при 1, 0 мкм переходит в ступеньку. По длинноволновому краю этих плеч и ступеньки определена энергия уровней, обуславливающих их. Глубина залегания этих уровней для состава  $x=0.01$  (кривая 2) составляет 0.12 эВ, а для состава  $x=0.05$  (кривая 4) 0.1 и 0.24 эВ. При 77 К эти плечи и ступенька в спектрах фотопроводимости не наблюдаются. Температурная зависимость длинноволнового спада фотопроводимости и энергия уровней позволяет предполагать, что найденные уровни являются акцепторными уровнями  $E_v+0.12$  ( $x=0.01$ ),  $E_v+0.1$  и  $E_v+0.24$  эВ ( $x=0.05$ ).

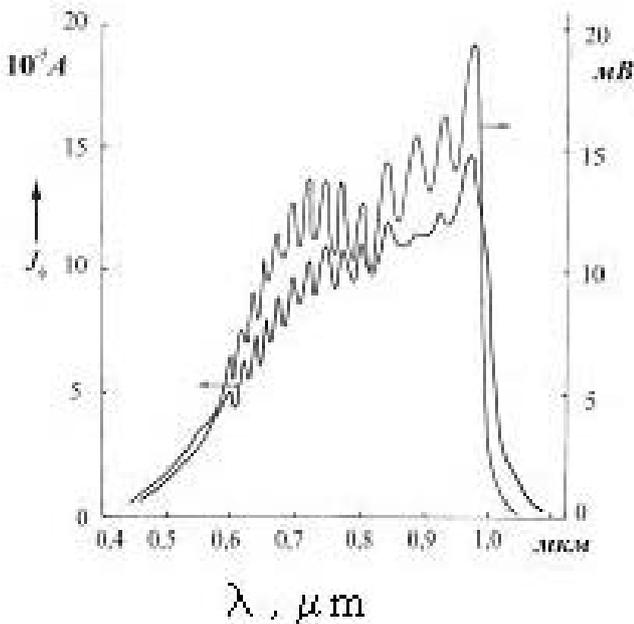


Рис.2. Спектральные распределение фототока и фото ЭДС монокристалла  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x=0.01$ ) при 300 К.

На кривых спектрального распределения фотопроводимости (рис 2, кривая 1) и фото ЭДС (рис. 2, кривая 2) тонких образцов ( $d < 20$  мкм) монокристаллов  $\text{InSe}_{0.99}\text{S}_{0.01}$  с планарными контактами при освещении вдоль оси с обнаруживается осцилляции, глубина и период которых с уменьшением толщины образцов увеличивается. С увеличением приложенного электрического поля глубина осцилляций увеличивается, а период их не изменяется. Увеличение толщины образцов и нарушение их плоскопараллельности приводит к исчезновению осцилляций. Наблюдаемые

экспериментальные факты позволяют заключить, что осцилляции в спектрах фотопроводимости и фото ЭДС  $\text{InSe}_{0.99}\text{S}_{0.01}$  вызваны интерференцией. Подобные осцилляции в спектрах фотопроводимости ранее наблюдались в монокристаллах  $\text{InSe}, \text{GaSe}$  [11,12] и установлено, что они связаны с интерференцией света внутри плоскопараллельных образцов.

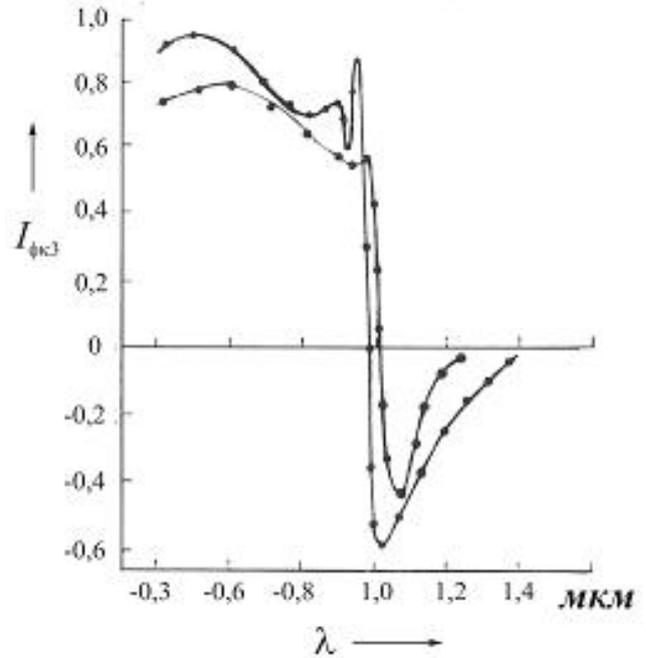


Рис.3. Спектральное распределение фото ЭДС в монокристаллах  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  при 77 и 300 К.

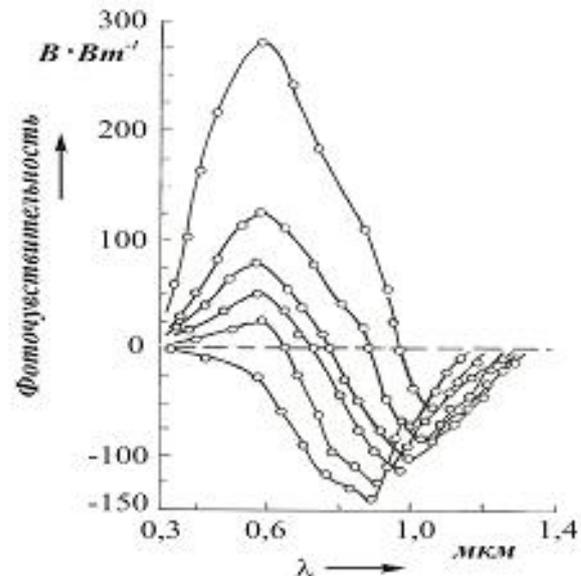


Рис.4. Спектральное распределение фоточувствительности толстых образцов ( $d > 2$  мм) монокристалла  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x=$ ) при 300 К

В толстых образцах с “сэндвич” контактами монокристаллов  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  при освещении перпендикулярно оси с при 293 К наблюдается отрицательная фотопроводимость, точка инверсии которой зависит от приложенного электрического поля (рис.4). В этих же образцах при тех же условиях

## ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$

эксперимента наблюдаются фото ЭДС, знак которой изменяется вблизи 1.0 мкм.

Спектры 1 и 2 на рис.3 соответствуют температурам 77 и 293 К. Как видно из рисунка, перед инверсией знака фото ЭДС при 77 К на кривой наблюдается узкий пик при 0.952 мкм, который совпадает с экситонным пиком на спектре поглощения и ЭП этих же кристаллов [9] и отрицательный участок с максимумом при 1.0 мкм. С ростом температуры до 293 К интенсивный пик исчезает, положительный и отрицательный пики смещаются в длинноволновую область 0.976 и 1.03 мкм, соответственно.

Зависимость точки инверсии знака фототока в монокристаллах  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  при 293 К от приложенного напряжения приведена в таблице 1.

Таблица 1.

U, В	0.6	1.0	1.5	2.0	2,5
$\lambda$ , мкм	0,965	0,87	0,765	0,72	0,64

Инверсия знака фотопроводимости и фото ЭДС связана с существованием противоположно заряженных областей, которые обусловлены неоднородностью кристалла, являющейся характерной для монокристаллов  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$ . Внутреннее электрическое поле в этих

кристаллах, в среднем, отлично от нуля, так что в кристалле существует выделенное направление. Это подтверждается наблюдением спонтанного ЭП в монокристаллах  $\text{InSe}_{1-x}\text{S}_x$  [9].

При изменении длины волны света происходит изменение вкладов в фотоотклик противоположно заряженных областей, имеющих различный знак, так что при некоторой длине волны эти вклады сравниваются и результирующий фотоотклик оказывается равным нулю. При приложении внешнего электрического поля изменяется электрическое поле внутри кристалла и соответственно, изменяются вклады соответствующих областей в фотоотклик для данной длины волны излучения. В этом случае инверсия знака фотоответа происходит на другой, меньшей длине волны излучения, что свидетельствует об увеличении вклада межзонных переходов и уменьшении вклада примесных переходов. Если направление распространения света не перпендикулярно оси С, то fotocувствительность образцов в длинноволновой области спектра и диапазон управления точками инверсии с помощью напряжения резко падает. Это связано с тем, что внутреннее электрическое поле неоднородностей направлено преимущественно вдоль оси С

- |  |  |
|--|--|
| <p>[1]. В.Л.Бакуменко, З.Д.Ковалюк, Л.Н.Курбатов, В.Ф.Чишко. Фотоэлектрические свойства моноселенида индия. ФТП, Т.12, №11, 1971, с.2248 – 2249.</p> <p>[2]. T.Hasan, N. Kumar, B.L.Sharma and A.V.R. Warriar. Optikal and elektrikal properties of indium selenide. Ind. J.Pure Appl. Phis. 1978, v.16,N6,p. 575 – 577.</p> <p>[3]. Ф.Н. Казиев, М.К.Шейнкман, И.В.Ермолович, Г.А.Ахундов. Рекомбинационные процессы и параметры рекомбинационных центров в монокристаллах InSe. Изв.АН Азерб. ССР, серия физ. – техн. И мат. Наук. 1969, №1, с. 41 – 48.</p> <p>[4]. В.П.Мушинский, М.И.Караман. Фотоэлектрические и люминесцентные свойства халькогенидов галлия и индия. Кишинев, 1975, 79с.</p> <p>[5]. Г.В.Лашкарев, А.И.Дмитриев, А.А.Байда, З.Д.Ковалюк, М.В.Кондин, А.А.Пронин. Аномалии статической и динамической проводимости моноселенида индия. ФТП, Т.37, 2003, вып.2, с.145 – 150.</p> <p>[6]. Физико – химические свойства полупроводниковых веществ (Справочник под ред. акад.А.В. Новоселова) Наука, М.1979, 340 с.</p> | <p>[7]. А.Г.Кязым – заде, А.А. Агаева., В.М. Салманов, В.М.,Мохтари А.Г. Детекторы оптического излучения на основе слоистых кристаллов и InSe // ЖТФ, 2007, т.7, вып.4, с. 80 – 82.</p> <p>[8]. Г.Л.Беленький, И.К.Нейманзаде, Э.Ю.Салаев. Осцилляции фототока в слоистых полупроводниках, обусловленные интерференцией света в них. ФТП, 1981. т. 15, № 6с. 1240 – 1242.В.</p> <p>[9]. B.G.Tagiev, G.M.Niftiev, S.A.Abushov, and A.O.Khalilov. Optical properties of InSe <math>_{1-x}</math> S<math>_x</math> single crystals. Phys.stat. sol.(b),1983,119,k 143 – 148.</p> <p>[10]. G.M.Niftiev, B.G.Tagiev, A.O.Khalilov, S.A.Abushov. Lasting Relaxtions and residual conductivity in InSe <math>_{1-x}</math> S<math>_x</math> single crystals. Phys.stat. sol.(a)81,1983,k 175 – 178.</p> <p>[11]. Д.И.Блецкан, Н.В.Положинец. Интерференционные осцилляции фототока в слоистых кристаллах GeS. УФЖ, № 8,(1983),С.1233 – 1235.</p> <p>[12]. Д.И.Блецкан, Н.В.Положинец, Д.В.Ченур. Поляризационные исследования фотопроводимости кристаллов <math>\text{GeS}_x\text{Se}_{1-x}</math>. ФТП, 1983, т.17, № 7,с.1270 – 1274.</p> |
|--|--|