

©1994 г.

## ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И УДАРНАЯ ИОНИЗАЦИЯ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПЛЕНКАХ TlAsSe<sub>2</sub>

*В.А.Васильев, М.Е.Кумеков, М.А.Тагирджанов, Е.И.Теруков*

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

(Получена 23 мая 1993 г. Принята к печати 26 мая 1994 г.)

Проведено исследование стационарной фотопроводности и квантового выхода внутреннего фотоэффекта ( $\eta$ ) в пленках TlAsSe<sub>2</sub> в широком диапазоне 1.2–6.2 эВ. Исследовано влияние температуры (230–350 К) на пороговую энергию возрастаания квантового выхода ( $\eta > 1$ ), обусловленного ударной ионизацией, и среднюю энергию образования электронно-дырочной пары. Показана возможность создания эффективных ультрафиолетовых фотодиодов с барьером Шоттки на основе TlAsSe<sub>2</sub>.

Фотоэлектрические и оптические свойства халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП) ранее были исследованы только в ближнем инфракрасном (ИК) и видимом диапазонах спектра. Эти исследования позволяли получить информацию о локализованных состояниях в запрещенной зоне и механизме рекомбинации носителей заряда [1]. Недавно было показано [2], что в ХСП TlAsSe<sub>2</sub> (*p*-тип проводимости) при энергиях фотонов  $h\nu > 2.5E_g \simeq 3.5$  эВ наблюдается пороговое увеличение квантового выхода ( $\eta$ ) внутреннего фотоэффекта, обусловленное ударной ионизацией носителей заряда.

Представляет интерес исследование механизма ударной ионизации в полупроводниках с неупорядоченной структурой с целью получения информации о релаксации и диссипации энергии горячих носителей заряда, а также для выяснения возможностей использования структур на основе ХСП в качестве детекторов ультрафиолетового (УФ) излучения.

В статье приводятся результаты исследования фотопроводимости (ФП) и квантового выхода внутреннего фотоэффекта в структурах Cr/TlAsSe<sub>2</sub>/Cr с планарным расположением электродов в спектральном диапазоне 1.2–6.2 эВ при различных температурах, а также результаты измерения фоточувствительности сэндвич-структур Al<sup>0</sup>/TlAsSe<sub>2</sub>/Al (Al<sup>0</sup> — полупрозрачный электрод из окисленного Al) с асимметричными барьерами и фотодиода на основе барьера Шоттки Al<sup>0</sup>/TlAsSe<sub>2</sub>/As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/Ni/Al.

Пленочные структуры Cr/TlAsSe<sub>2</sub>/Cr с планарным расположением электродов были получены путем термического напыления исходного стекла на ситалловую подложку с последующим нанесением пленки Cr толщиной  $d \simeq 1000 \text{ \AA}$ . Затем была проведена фотолитография и получена гребенчатая конфигурация электродов с расстоянием между ними  $L = 14 \text{ мкм}$ . Сэндвич-структуры с асимметричными барьераами Al<sup>0</sup>/TlAsSe<sub>2</sub>/Al были получены путем последовательного нанесения термическим напылением на подложку из SiO<sub>2</sub> полупрозрачной пленки Al ( $d \simeq 150 \text{ \AA}$ ) с последующим ее окислением (Al<sup>0</sup>), пленки TlAsSe<sub>2</sub> ( $d \simeq 3000 \text{ \AA}$ ) и полупрозрачного электрода из Al ( $d \simeq 150 \text{ \AA}$ ). Такая конструкция позволяла проводить исследования фотоэлектрических свойств при облучении как со стороны барьера Al<sup>0</sup>-ХСП, так и со стороны барьера Al-ХСП. Фотодиод на основе барьера Шоттки Al<sup>0</sup>/TlAsSe<sub>2</sub> As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(Ni)/Al был также изготовлен последовательным термическим напылением соответствующих пленок. Использование пленки стекла As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>(Ni) ( $d \simeq 5000 \text{ \AA}$ ) при концентрации Ni 8–10 ат% позволило получить омический контакт между TlAsSe<sub>2</sub> и Al, что было показано в [3].

Для исследования ФП и измерения фоточувствительности структур использовалась установка, описанная в [4]. Для измерения спектральной зависимости фототока ( $i_{ph}$ ) образцы облучались монохроматизированным светом от галогенной лампы накаливания в диапазоне энергий фотонов 1.2–3.2 эВ и H<sub>2</sub> + D<sub>2</sub>-лампы в диапазоне энергий фотонов 3.0–6.2 эВ со средним потоком фотонов  $N \simeq 10^{13} \text{ фотон}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ . Для определения квантового выхода измерялся также спектр коэффициента отражения  $R(h\nu)$  в диапазоне энергий фотонов 1.2–6.2 эВ. Измерения проводились в температурном интервале 230–345 К.

## Результаты и обсуждение

a. *Ударная ионизация в ХСП TlAsSe<sub>2</sub>.* Типичные спектральные зависимости квазистационарного фототока планарных структур Cr/TlAsSe<sub>2</sub>/Cr при трех различных температурах приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, спектр фототока имеет сложную форму. В области  $h\nu = 1.2$ –2.0 эВ при увеличении энергии фотонов наблюдается резкий рост фототока, обусловленный увеличением коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$ . Затем имеет место небольшое падение фототока в области  $h\nu = 2.0$ –3.3 эВ, обусловленное поверхностной рекомбинацией, а начиная с  $h\nu \geq 3.6$  эВ величина  $i_{ph}$  увеличивается вплоть до 6.2 эВ. Форма спектра  $i_{ph}$  зависит от температуры, но не зависит от напряженности электрического поля вплоть до  $E \simeq 10^5 \text{ В/см}$ . Температурная зависимость фототока  $i_{ph}$  ( $1/T$ ) при облучении квантами света с энергиями  $h\nu = 2.5$  и 5.0 эВ показана на вставке к рис. 1.

Квантовый выход внутреннего фотоэффекта ( $\eta$ ) определяется величинами  $\alpha(h\nu)$ ,  $R(h\nu)$  и  $\mu t$  [5]. В области энергий фотонов 2.0–6.2 эВ были вычислены спектральные зависимости квантового выхода  $\eta(h\nu)$

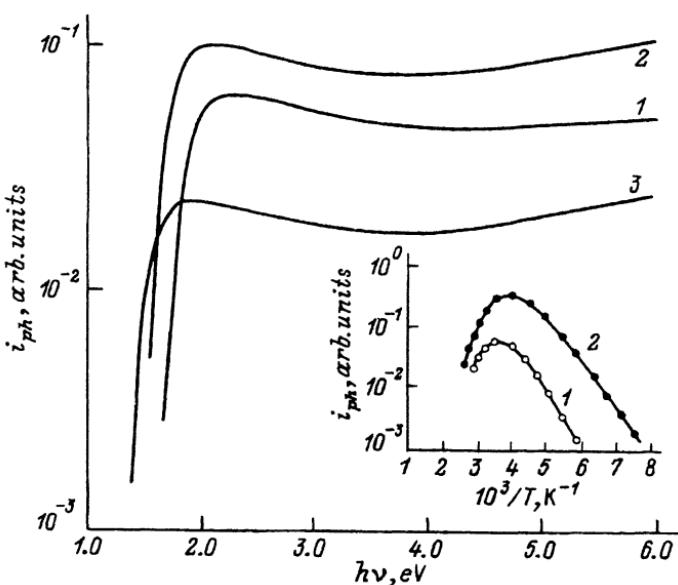


Рис. 1. Спектральная зависимость фототока  $i_{ph}$  планарных структур Cr/TlAsSe<sub>2</sub>/Cr. Т, К: 1 — 230, 2 — 295, 3 — 345.  $E = 10^4$  В/см. На вставке — зависимость величины  $i_{ph}$  от  $1/T$  при облучении квантами света с энергией 5.0 эВ (1) и 2.5 эВ (2).

с учетом  $R(h\nu)$ ,  $\alpha \simeq 10^6$  см<sup>-1</sup> и при допущении, что  $\mu\tau = \text{const}$ . Спектральные зависимости  $\eta(h\nu)$  при трех различных температурах приведены на рис. 2. Видно, что при энергиях фотонов  $h\nu_i = (3.5 - 4)$  эВ  $\simeq 2.5E_g$  имеет место «размытый» порог увеличения квантового выхода ( $\eta > 1$ ), обусловленного ударной ионизацией носителей заряда. С понижением температуры величина  $h\nu_i$  смещается в область больших энергий, а средняя энергия образования электронно-дырочной пары ( $W_i$ ), определяемая по наклону пунктирной прямой на рис. 2, увеличивается. При изменении температуры в диапазоне  $T = 345 - 230$  К вели-

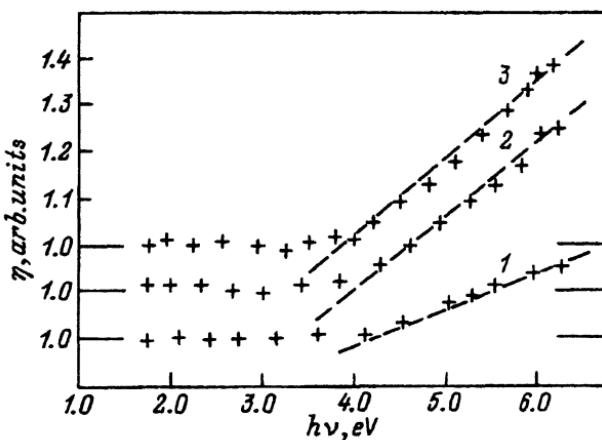


Рис. 2. Спектральная зависимость квантового выхода внутреннего фотоэффекта в TlAsSe<sub>2</sub>. Т, К: 1 — 230, 2 — 295, 3 — 345.

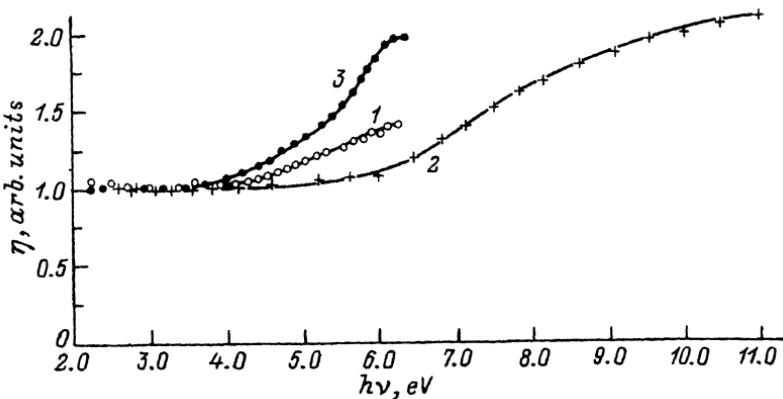


Рис. 3. Спектр квантового выхода в ХСП TlAsSe<sub>2</sub> (1), a-Se согласно [9] (2) и a-Si:H согласно [5] (3).  $T = 295$  К.

чина  $W_i$  изменяется от 5.4 до 11.5 эВ. Следует отметить, что в ХСП и a-Si:H [6] наблюдаемая зависимость величины  $W_i$  от температуры противоположна аналогичной зависимости в кристаллических кремнии и германии, где величина  $W_i$  при понижении температуры уменьшается [7].

В полупроводниках с неупорядоченной структурой квазимпульс является «плохим» квантовым числом вследствие отсутствия дальнего порядка. Следовательно, процесс ударной ионизации при оптическом возбуждении в основном определяется законом сохранения энергии, процессами термализации и рассеяния носителей заряда и зонной структурой. Это приводит к тому, что условия протекания процесса ударной ионизации облегчаются, причем пороговая энергия возрастания квантового выхода ( $\eta > 1$ ), наблюданная в a-Si:H [4] (рис. 3),  $h\nu_i \sim 2E_g$ , меньше, чем в кристаллических полупроводниках (для Si и Ge  $h\nu_i \simeq (3 - 4)E_g$  [8]). Несколько большие значения пороговых энергий ( $h\nu_i \sim 2.5E_g$ ) в TlAsSe<sub>2</sub>, а также в a-Se [9] (рис. 3) обусловлены, по-видимому, сложной зонной структурой ХСП, где валентная зона в основном формируется из состояний ковалентных связей ( $\sigma$ -связи), а вершина валентной зоны из состояний недоделенных пар [10]. Значительное изменение величины  $W_i$  от температуры, вероятно, обусловлено температурной зависимостью  $\mu\tau$  для «холодных» носителей заряда и, следовательно, определяется локализованными состояниями у краев разрешенных зон. Кроме того возможно, что при уменьшении температуры имеет место перемена механизма переноса носителей заряда, а именно, активационный перенос по делокализованным состояниям сменяется на прыжковый по локализованным состояниям.

6. Структура Al<sup>0</sup>/TlAsSe<sub>2</sub>/Al. В [1] было показано, что контакт Al-ХСП является блокирующим, с высотой барьера 0.4 эВ. Таким образом, рассматриваемая структура представляет собой два асимметричных барьера Шоттки, включенных навстречу друг другу. Исследование фотоэлектрических свойств таких структур показало, что при освещении как контакта Al<sup>0</sup>-ХСП, так и контакта Al-ХСП наблюдается фототок короткого замыкания, спектральная зависимость которого приведена на рис. 4 (кривые 1 и 2 соответственно). Величины

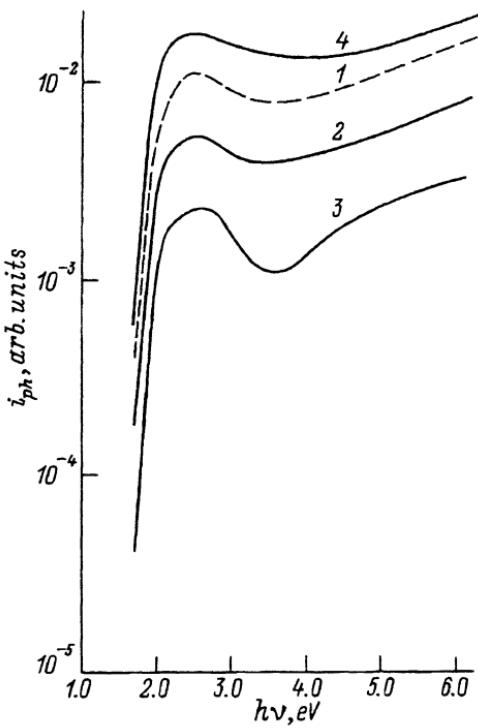


Рис. 4. Спектры фототока  $i_{ph}$  сэндвич-структур  $\text{Al}^0/\text{TlAsSe}_2/\text{Al}$ . Режимы измерения: 1 — короткое замыкание, освещение со стороны барьера  $\text{Al}^0$ -ХСП; 2 — короткое замыкание, освещение со стороны барьера  $\text{Al}$ -ХСП; 3 — смещение +1 В на освещаемом электроде; 4 — смещение -1 В на освещаемом электроде.  $T = 295 \text{ K}$ .

фототока дают основание полагать, что на барьере  $\text{Al}^0$ -ХСП имеет место более эффективное разделение электронно-дырочных пар, чем на контакте  $\text{Al}$ -ХСП. Подавая смещение ( $\pm 1 \text{ V}$ ) на освещаемый электрод (например, на  $\text{Al}$ ), можно регулировать величину фототока, протекающего через структуру (кривые 3 и 4), и таким образом управлять величиной фоточувствительности и спектральной характеристикой.

в. Структура  $\text{Al}^0/\text{TlAsSe}_2/\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Ni})/\text{Al}$ . Проведенные выше исследования позволили создавать эффективный фотодиод с барьером Шоттки на основе пленок ХСП. В работе [3] было показано, что исследуе-

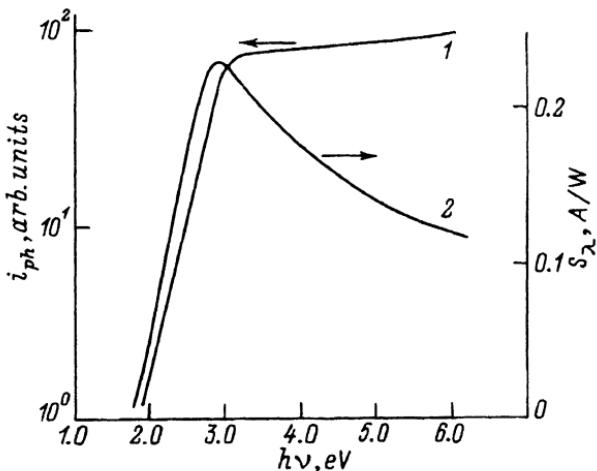


Рис. 5. Спектры фототока  $i_{ph}$  в режиме короткого замыкания (1) и токовой чувствительности  $S_\lambda$  (2) структуры  $\text{Al}^0/\text{TlAsSe}_2/\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Ni})/\text{Al}$ . Величина фототока приведена к постоянному потоку фотонов  $N \simeq 10^{13} \text{ фотон}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$ .

мая структура характеризуется вольт-амперной характеристикой, типичной для диода Шоттки. Типичная спектральная зависимость фототока короткого замыкания при толщине фотопроводящего слоя 1000 Å приведена на рис. 5. Видно, что в УФ области спектра ( $\alpha \approx 10^6 \text{ см}^{-1}$ ) имеет место эффективное разделение электронно-дырочных пар полем барьера ( $\text{Al}^0$ -ХСП), причем квантовая эффективность сбора носителей заряда  $\eta_0$  составляет 0.6-0.7 электронов/фотон. Токовая чувствительность  $S_\lambda = 0.803 \cdot \eta_0 \cdot \lambda$  равна 0.22 А/Вт при  $h\nu = 3.0 \text{ эВ}$  и 0.15 А/Вт при  $h\nu = 5.0 \text{ эВ}$ . Полная спектральная зависимость  $S_\lambda$  для исследуемой структуры приведена на рис. 5. Высокие значения  $\eta_0$  и ход спектральной зависимости фоточувствительности в УФ области спектра свидетельствуют о практически полном разделении электронно-дырочных пар полем барьера, а также отсутствием потерь на вылет «горячих» носителей над барьером в металл. Кроме того, высокая эффективность исследуемой структуры обеспечивается малой скоростью поверхностью рекомбинации и ударной ионизацией носителей заряда в УФ области спектра.

Таким образом, показано, что:

- в ХСП  $\text{TlAsSe}_2$  имеет место пороговое увеличение квантового выхода ( $\eta > 1$ ) при  $h\nu_i \approx 2.5E_g$ , обусловленное ударной ионизацией, причем средняя энергия образования электронно-дырочной пары изменяется от 5.4 до 11.5 эВ в диапазоне температур 350–230 К;
- в сэндвич-структуре  $\text{Al}^0/\text{TlAsSe}_2/\text{Al}$  наиболее эффективное разделение фотоносителей заряда имеет место на барьере  $\text{Al}^0$ -ХСП ( $\text{Al}^0$  — слабо окисленный электрод);
- на основе ХСП создан эффективный фотодиод с барьером Шоттки ( $\text{Al}^0/\text{TlAsSe}_2/\text{As}_2\text{Se}_3(\text{Ni})/\text{Al}$ ), имеющий токовую чувствительность  $S_\lambda = 0.22 \text{ А/Вт}$  при  $\lambda = 420 \text{ нм}$  и  $S_\lambda = 0.15 \text{ А/Вт}$  при  $\lambda = 250 \text{ нм}$ .

Авторы выражают благодарность А.С. Волкову и В.Е. Челнокову за интерес, полезные дискуссии и обсуждение результатов данной работы.

### Список литературы

- [1] B.T. Kolomiets, V.M. Lyubin. Phys. St. Sol. (a), **17**, 11 (1973).
- [2] B.A. Васильев, М.Е. Кумеков, Е.И. Теруков, В.Л. Аверьянов, М.А. Тагирджанов. Письма ЖТФ, **19**, вып. 9, 24 (1993).
- [3] В.Л. Аверьянов, Т.К. Звонарева, В.М. Любин. ФТП, **26**, 918 (1992).
- [4] Ж. Атаев, В.А. Васильев, А.С. Волков, М.Е. Кумеков, Е.И. Теруков, И.В. Шведков. ФТП, **25**, 1350 (1991); Письма в ЖТФ, **17**, вып. 3, 81 (1991).
- [5] С.М. Рывкин. *Фotoэлектрические явления в полупроводниках* (М., Изд-во физ.-мат. лит., 1963).
- [6] М.Е. Кумеков, S.E. Kumeckov, E.I. Terukov, V.A. Vasilyev, V.E. Chelnokov. Proc. Conf. of SiC and Related Materials (Washington, 1993).
- [7] К.И. Брицын, В.С. Вавилов. Опт. и спектр., **8**, 861 (1960).
- [8] O. Christensen. J. Appl. Phys., **47**, 689 (1976).
- [9] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект* (М., Наука, 1980).
- [10] M. Kastner. Phys. Rev. Lett., **28**, 355 (1972).

Редактор Л.В. Шаронова