Получение и свойства монокристаллов ZnFe₂S₄ и структур на их основе

© А.А. Вайполин, Ю.А. Николаев, И.К. Полушина, В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, N. Fernelius+

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

- 194021 Санкт-Петербург, Россия
- * Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
- 195251 Санкт-Петербург, Россия
- ⁺ Air Force Wright Lab., Wright Patterson AFB, OH, USA

(Получена 14 октября 2002 г. Принята к печати 28 октября 2002 г.)

Предложен и синтезирован новый класс тройных полупроводниковых соединений. Впервые выращены монокристаллы этого класса $ZnFe_2S_4$ и изучены структурные, электрические и оптические свойства. Созданы первые фоточувствительные структуры и исследованы их фотоэлектрические характеристики. Сделан вывод о возможности практического применения гетероструктур и поверхностно-барьерных структур на основе монокристаллов $ZnFe_2S_4$.

Усложнение атомного состава алмазоподобных фаз на основании развитых Н.А. Горюновой правил их образования привело к синтезу многочисленных классов сложных полупроводниковых веществ, которые составляют основу современного полупроводникового материаловедения, а в будущем могут позволить сформировать и периодическую систему полупроводниковых веществ [1]. Среди тройных полупроводниковых соединений на данный период наиболее полно изучены физические свойства веществ таких классов, как $A^{II}B^{IV}C_2^V$, $A^{I}B^{III}C_{2}^{IV}$ и $A^{II}B_{2}^{III}C_{4}^{VI}$ [2–6], которые являются кристаллохимическими аналогами бинарных полупроводников $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{IV}$ и поэтому "наследуют" многие ценные для практического использования свойства своих более простых по составу аналогов. Однако они не только "наследуют" свойства своих аналогов, но и проявляют подчас совершенно новые физические закономерности, что непрерывно инициирует интерес к освоению методов синтеза и постановку комплексных исследований физических свойств новых веществ.

В данной работе, принадлежащей к этому актуальному направлению, впервые изучены возможности получения нового класса полупроводников, создаваемых путем замены в тройных соединениях со стехиометрической вакансией $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ (где A^{II} — Cd, Zn, B^{III} — Ga, In, C^{VI} — S, Se, Te) элемента третьей группы B^{III} на элемент VIII группы Периодической системы с незаполненной d-оболочкой. В итоге удалось доказать существование таких фаз (на примере тройного соединения $ZnFe_2S_4$), экспериментально определить некоторые их параметры и получить на их основе несколько типов фоточувствительных структур.

1. Синтез и выращивание монокристаллов $ZnFe_2S_4$ осуществлены методом газотранспортных реакций в замкнутом объеме с применением в качестве газа — носителя паров кристаллического иода. В результате были получены непрозрачные пластинки $ZnFe_2S_4$ черного цвета со средними размерами $\sim 2\times 3\times 0.2\,\mathrm{mm}^3$. Рентгеновские исследования монокристаллов показали, что полученное однофазное вещество обладает куби-

ческой гранецентрированной решеткой с параметром $a=(5.4257\pm0.0004)\,\text{Å}$ (при температуре $T=300\,\text{K}$). Наиболее развитая и совершенная грань пластинок, как правило, имеет кристаллографическую ориентацию (111). В пластинках полученных монокристаллов ZnFe₂S₄ по данным рентгеновской дифракции обнаружено микродвойникование, при котором компоненты двойника оказываются развернутыми по отношению друг к другу в плоскости (111) на 180° .

2. Удельное сопротивление полученных пластин ${\rm ZnFe_2S_4}$ при комнатной температуре находится в диапазоне $10^5-10^7\,{\rm Cm}\cdot{\rm cm}$ для различных образцов из одной партии. По знаку термоэдс все полученные монокристаллы ${\rm ZnFe_2S_4}$ обладают проводимостью p-типа, что нетипично для кристаллов ${\rm A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}}$ [3]. Концентрация дырок в этих кристаллах, оцененная из данных измерения коэффициента Холла, составля-

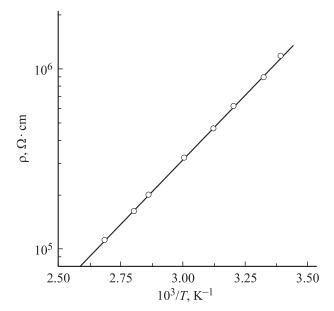


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристалла p-ZnFe₂S₄ (образец 9p).

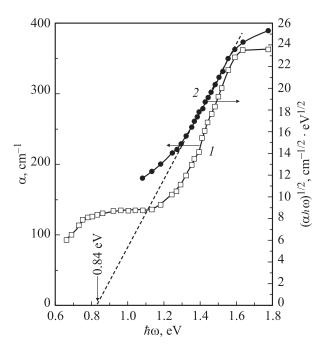


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения монокристалла p-ZnFe $_2$ S $_4$ (образец 7p) при $T=300~{\rm K}:~1$ — зависимость α — $\hbar\omega$, 2— зависимость $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ — $\hbar\omega$.

ет $p\approx 10^{12}-10^{13}\,\mathrm{cm^{-3}}$, а холловская подвижность — $\mu=10\,\mathrm{cm^2/B}\cdot\mathrm{c}$ при $T=300\,\mathrm{K}$. На рис. 1 приведена температурная зависимость удельного сопротивления монокристалла $p\text{-ZnFe}_2\mathrm{S}_4$ в интервале температур $T=300-380\,\mathrm{K}$. Видно, что в пределах указанной области температур наблюдается типичная для полупроводниковых веществ экспоненциальная зависимость удельного сопротивления

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \tag{1}$$

(k — постоянная Больцмана), согласно которой в предположении осуществления примесной проводимости в условиях сильной компенсации можно оценить энергию активации акцепторных центров: $E_A = 0.29$ эВ.

3. На рис. 2 представлена типичная спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения α , полученная на основании измерения оптического пропускания \tilde{T} монокристаллических пластинок ZnFe₂S₄. В предположении, что оптическое отражение $\tilde{R}=0.3$, из соотношения [7]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1 - \tilde{R})^2}{2\tilde{T}} + \sqrt{\left[\frac{(1 - \tilde{R})^2}{2\tilde{T}} \right]^2 + \tilde{R}^2} \right), \qquad (2)$$

где d — толщина пластины, определялся коэффициент оптического поглощения α . Из рис. 2 (кривая I) видно, что в исследованной области энергий фотонов $\hbar\omega=0.65-1.8$ эВ для полученных кристаллов характерно высокое оптическое поглощение, причем рост α

при энергии фотонов $\hbar\omega > 0.65$ эВ завершается вблизи $\hbar\omega\gtrsim 0.9\,\mathrm{sB}$ и наблюдается участок насыщения в диапазоне 0.9-1.15 эВ на уровне $\alpha \approx 130$ см⁻¹. В дальнейшем заметный рост оптического поглощения начинается при $\hbar\omega \ge 1.2$ эВ. Этот рост, как видно из рис. 2 (кривая 1), при $\hbar\omega \gtrsim 1.6$ вВ прекращается и проявляется тенденция к насыщению на уровне $\alpha \approx 460-470 \, \text{cm}^{-1}$. С другой стороны, этот рост в координатах $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ — $\hbar\omega$ в достаточно широком диапазоне энергии фотонов обнаруживает линейную зависимость (рис. 2, кривая 2), что экстраполяцией $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} \to 0$ позволяет определить некоторую характеристическую энергию $E_0 \approx 0.84$ эВ. Согласно теории оптического поглощения в полупроводниках [7–9], эту энергию E_0 можно соотнести с непрямыми межзонными переходами в монокристаллах ZnFe₂S₄. В таком случае длинноволновое плечо спектральной зависимости $\alpha(\hbar\omega)$ при $\hbar\omega < 1.2$ эВ можно приписать поглощению на уровнях дефектов решетки в полупроводниковых кристаллах ZnFe₂S₄. Сильное оптическое поглощение, $\alpha \approx 130 \, \text{см}^{-1}$, в диапазоне $\hbar\omega = 0.8 - 1.2$ эВ указывает на высокую концентрацию этих дефектов в кристаллах, что может быть обусловлено позиционным разупорядочением атомов Zn и Fe в анионной подрешетке ZnFe₂S₄, как и в случае тройного соединения ZnSnAs2 при фазовом переходе халькопирит \rightarrow сфалерит [2].

4. В результате проведенного исследования явлений, возникающих на контакте монокристаллов p-ZnFe $_2$ S $_4$ с металлами (In, Au, Cu) и слоистыми полупроводниками $A^{\rm III}B^{\rm VI}$ (n-InSe, p-GaSe), была установлена возможность создания фоточувствительных структур на новом классе полупроводников.

Слой металла (толщиной $0.1\,\mathrm{mm}$) наносился на постростовую поверхность (111) ZnFe₂S₄ методом вакуумного термического распыления. Наряду с поверхностно-барьерными структурами, создавались гетероструктуры методом приведения в прямой оптический контакт поверхностей естественного скола кристаллов $A^{\mathrm{III}}B^{\mathrm{VI}}$ с постростовой зеркальной поверхностью монокристаллов $p\text{-ZnFe}_2\text{S}_4$. Особенностью последнего метода является отсутствие каких-либо воздействий на компоненты гетероструктуры, что особенно важно при изучении полупроводников сложного состава, которые в ходе технологических процессов могут изменять свой состав [10].

Исследования стационарных вольт-амперных характеристик (BAX) I(U) позволили установить, что на контакте монокристаллов p-ZnFe $_2$ S $_4$ с металлическим индием, а также с полупроводниками $A^{\rm III}B^{\rm VI}$ обнаруживается эффект выпрямления. На рис. 3 (кривые I-3) даны примеры типичных BAX для выпрямляющих структур. Пропускное направление поверхностно-барьерных структур In /p-ZnFe $_2$ S $_4$ и гетероструктур n-InSe /p-ZnFe $_2$ S $_4$ отвечает положительной полярности внешнего смещения U на кристалле p-ZnFe $_2$ S $_4$ пропускное направление реализуется уже при отрицательной полярности внешнего смещения

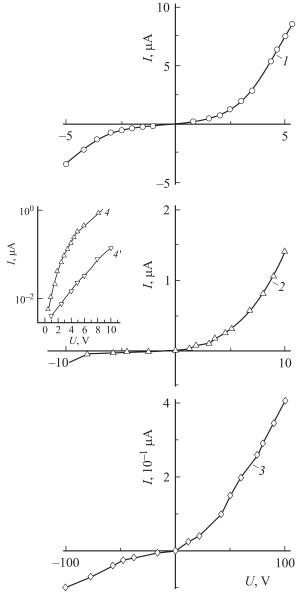


Рис. 3. Стационарные вольт-амперные характеристики фоточувствительных структур на основе монокристаллов p-ZnFe₂S₄ при $T=300\,\mathrm{K}$: $I-\mathrm{In}/p$ -ZnFe₂S₄ (образец 17); 2,4,4'-n-InSe/p-ZnFe₂S₄ (образец 11); 3-p-GaSe/p-ZnFe₂S₄ (образец 3).

на ZnFe $_2$ S $_4$. Эти различия, по-видимому, обусловлены особенностями зонной диаграммы полученных контактов, параметры которой еще предстоит определить. В области напряжений смещения $U>U_0$ BAX этих структур начинают следовать закону

$$I = \frac{U - U_0}{R_0},\tag{3}$$

где U_0 — напряжение отсечки, R_0 — остаточное сопротивление, значения которого приведены в таблице. Обращает на себя внимание возрастание R_0 в гетероструктурах по сравнению с поверхностно-барьерными

структурами $In/ZnFe_2S_4$, что, по-видимому, связано со свойствами кристаллов $A^{III}B^{VI}$ и способом создания оптического гетероконтакта. Из таблицы видно, что наиболее высоким выпрямлением среди полученных структур обладают контакты $ZnFe_2S_4$ с InSe. Только на этих структурах в области U>3 В прямая ветвь BAX следует характерному для фотодиода экспоненциальному закону [9] (рис. 3, кривая 4)

$$I = I_0 \exp\left(\frac{eU}{nkT} - 1\right),\tag{4}$$

где диодный фактор $n\approx 25-30$ для разных структур, что, вероятно, обусловлено их высоким последовательным сопротивлением. Обратные ветви ВАХ всех полученных структур обычно следуют степенному закону $I\propto U^\gamma$, где при U<5 В показатель $\gamma>1$ и растет с увеличением напряжения смещения, что может быть отнесено на счет дефектности периферийной области в первых структурах на монокристаллах p-ZnFe₂S₄.

5. Полученные структуры обнаружили фоточувствительность. При освещении естественным излучением на поверхностно-барьерных структурах возникает фотовольтаический эффект, который имеет большую величину при падении излучения со стороны барьерного контакта. Металлический контакт заряжается отрицательно относительно p-ZnFe₂S₄, что соответствует направлению выпрямления. Для структур InSe/ZnFe₂S₄ и GaSe/ZnFe₂S₄ фотовольтаический эффект больше в случае освещения со стороны ZnFe₂S₄. При этом InSe заряжается отрицательно, тогда как GaSe положительно относительно пластин ZnFe₂S₄, что также согласуется с направлением выпрямления в гетероструктурах.

На рис. 4 даны типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования (η) для всех типов полученных структур при двух геометриях их освещения. Знак фотовольтаического эффекта оказался не зависящим от энергии падающих на структуры фотонов и места падения на их поверхность сфокусированного излучения (диаметр $\sim 0.2\,\mathrm{mm}$). Это позволяет считать, что фотовольтаический эффект в полученных структурах определяется разделением фотогенерированных пар электрическим полем барьеров металл / $\mathrm{ZnFe_2S_4}$ или $\mathrm{A^{III}B^{VI}}/\mathrm{ZnFe_2S_4}$. В таблице

Фотоэлектрические характеристики структур на основе монокристаллов p-ZnFe₂S₄ при $T=300\,\mathrm{K}$

Тип структуры	R_0 , Ом	<i>K</i> *	$S_U^m, \mathbf{B}/\mathbf{B}_{\mathrm{T}}$	$\hbar\omega^m$, \ni B	δ , $_{\rm B}$
	$6.7\cdot 10^5$		200	3.7	0.3
n-InSe/ p -ZnFe ₂ S ₄			500	2.8 - 3.2	1.0**
p-GaSe/p-ZnFe ₂ S ₄	$2.8 \cdot 10^{8}$	6 (40)	10	2.9	0.5**

Примечание. * K — отношение токов в прямом и обратном направлениях; в скобках указана величина напряжения. ** Ввиду отсутствия выраженного коротковолнового спада в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ указана только ширина длинноволновой части спектральной полосы η на ее полувысоте

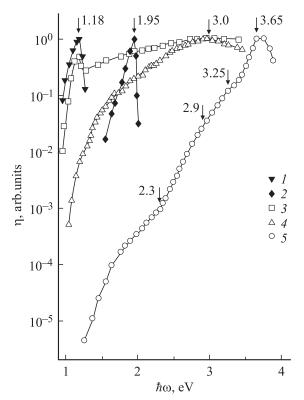


Рис. 4. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур на основе монокристаллов p-ZnFe₂S₄ при $T=300\,\mathrm{K}$: $1,3-\mathrm{InSe/ZnFe_2S_4}$; $2,4-\mathrm{GaSe/ZnFe_2S_4}$; $5-\mathrm{In/ZnFe_2S_4}$. Геометрия освещения: $1,2-\mathrm{Co}$ стороны InSe и GaSe соответственно; $3,4-\mathrm{Co}$ стороны ZnFe₂S₄; $5-\mathrm{Co}$ стороны барьерного контакта. Спектры приведены к абсолютному максимуму η . Стрелками указаны изломы в спектрах и приведены значения энергии в эВ.

указана величина максимальной вольтовой фоточувствительности (S_{II}^m) в лучших структурах различных типов и энергия фотонов, при которой она достигается, $\hbar \omega^m$. Следует подчеркнуть, что значения $\hbar\omega^m$ в полученных структурах оказались существенно выше полученного из спектров $\alpha(\hbar\omega)$ значения характеристической энергии $E_0 \approx 0.84 \, {\rm эB}$. К сожалению, размеры полученных пластин и их качество пока не позволили изготовить образцы необходимой толщины и площади, чтобы определить с помощью традиционной спектроскопии коэффициент оптического поглощения ZnFe₂S₄ вплоть до больших энергий (~ 4 эВ). Поэтому особенности фотоактивного поглощения в ZnFe₂S₄ пока могут быть рассмотрены только с учетом впервые полученных спектров фоточувствительности $\eta(\hbar\omega)$ на исследованных структурах (рис. 4). Как видно из рисунка, при освещении гетероструктур InSe/ZnFe₂S₄ и GaSe/ZnFe₂S₄ со стороны кристаллов $A^{III}B^{VI}$ (кривые 1 и 2) спектры $\eta(\hbar\omega)$ имеют вид достаточно узких полос с максимумом вблизи ширины запрещенной зоны кристаллов A^{III}B^{VI} (для InSe $E_G = 1.2\,\mathrm{эB}$, для GaSe $E_G = 2.0\,\mathrm{эB}$ [11]). Коротковолновой спад η в этом случае вызван тем, что по мере приближения энергии фотонов к E_G полупроводника $A^{\rm III}B^{\rm VI}$ слой фотогенерации удаляется от активной области этих гетероструктур на расстояния, превышающие длину диффузионного смещения фотогенерированных носителей заряда. С переходом к освещению этих гетероструктур со стороны $ZnFe_2S_4$ спектры nстановятся широкополосными (рис. 4, кривые 3 и 4), вследствие чего их полная ширина на полувысоте δ сильно возрастает (см. таблицу), а энергетическое положение максимума фоточувствительности $\hbar\omega^m$ сильно сдвигается в область $\hbar\omega\gg E_0$. Из рис. 4 видно, что коротковолновый спад η при $\hbar\omega > 3$ эВ оказался слабым. В этой связи не удается определить коротковолновую часть δ и приходится ограничиться только ее длинноволновой компонентой (см. таблицу). Следует также обратить внимание на то, что длинноволновая граница фоточувствительности только в случае гетероструктур $InSe/ZnFe_2S_4$ (рис. 4, кривые 1 и 3) близка для обеих геометрий освещения и лежит при $\hbar\omega\approx 1\,\mathrm{эB}$, тогда как для гетероструктур GaSe/ZnFe₂S₄ длинноволновая граница фотоактивного поглощения при их освещении со стороны ZnFe₂S₄ (рис. 4, кривая 4) оказывается близкой к наблюдаемой в InSe/ZnFe₂S₄.

Это позволяет высказать предположение о том, что в обеих гетероструктурах на положение длинноволновой границы $\eta(\hbar\omega)$ определяющее влияние оказывает высокое фотоактивное поглощение в пластинах ZnFe₂S₄. По этой причине только при освещении гетероструктуры GaSe / ZnFe₂S₄ со стороны пластины GaSe в положение длинноволнового края спектра $\eta(\hbar\omega)$ основной вклад вносит начало межзонного поглощения в GaSe (рис. 4, кривая 2).

В целом особенности спектров $\eta(\hbar\omega)$ полученных гетероструктур позволяют считать, что их широкозонной компонентой является именно кристалл ZnFe₂S₄, и исходя из этого факта можно сделать первую оценку энергии прямых переходов в ZnFe₂S₄: $E_G > 2$ эВ. Максимум фоточувствительности поверхностно-барьерных структур $In/ZnFe_2S_4$, как видно из рис. 4 (кривая 5), оказывается сильно смещенным в коротковолновую область относительно максимума фоточувствительности гетероструктур. Это свидетельствует о высокой эффективности собирания фотогенерированных пар в барьерах $In/ZnFe_2S_4$. Спад η при $\hbar\omega > 3$ эВ в гетероструктурах (рис. 4, кривые 2 и 4) можно связать с ростом поглощения излучения в толще ZnFe₂S₄. Из рис. 4 следует, что в широкой спектральной области от 1 до 3.6 эВ происходит плавное увеличение фоточувствительности с воспроизводимым для разных структур проявлением изломов (показаны стрелками). Анализ полученных спектральных зависимостей $\eta(\hbar\omega)$ для $In/ZnFe_2S_4$ (рис. 5, кривая 1) показал, что их длинноволновая часть $(\hbar\omega < 2\,\mathrm{pB})$ следует характерному для фотоэмиссии носителей закону Фаулера $\sqrt{\eta} \propto \hbar \omega$, откуда экстраполяция прямолинейного участка при $\sqrt{\eta} \to 0$ дает значение высоты энергетического барьера $\xi_B \approx 1.26$ эВ, которая оказалась близкой к ранее определенной для барьеров в тройных полупроводниках $A^{II}B^{IV}C_2^V$ [2]. Дальнейший

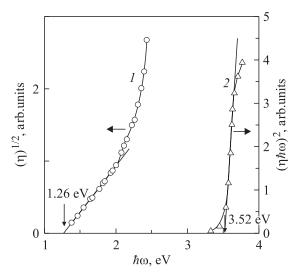


Рис. 5. Зависимости $\eta^{1/2} - \hbar\omega$ (*I*) и $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ для структуры In/ZnFe₂S₄ при $T=300\,\mathrm{K}$. Освещение со стороны барьерного контакта. Спектральное разрешение не хуже 10^{-3} эВ.

анализ экспериментальных спектров $\eta(\hbar\omega)$ на основании имеющихся теоретических зависимостей типа

$$\eta\hbar\omega = A(\hbar\omega - E_G)^m \tag{5}$$

в диапазоне 2—3.3 эВ дает весьма неоднозначные результаты. Наличие изломов в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ при 2.9 и 3.25 эВ, а также малая крутизна $S=d(\ln\eta)/d(\hbar\omega)$, оцененная в спектральном диапазоне 2.4—3.3 эВ как S=4-6 эВ $^{-1}$, позволяют, согласно [12], приписать это поглощение непрямым оптическим переходам в ZnFe₂S₄. Наконец, резкий рост фоточувствительности в структурах $\ln/\mathrm{ZnFe_2S_4}$ при их освещении со стороны барьерного контакта, как видно из рис. 5 (кривая 2), в области $\hbar\omega > 3.5$ эВ следует соотношению (5) при m=1/2, что, согласно [7–9], позволяет считать оптические переходы в ZnFe₂S₄ прямыми и экстраполяцией $(\eta\hbar\omega)^2 \to 0$ определить $E_G=3.5$ эВ при T=300 К.

Поляризационные измерения фоточувствительности полученных структур при освещении вдоль нормали к поверхности позволяют сделать вывод о том, что естественный фотоплеохроизм в них не проявляется. Этот вывод соответствует строению кристаллов $ZnFe_2S_4$ [13].

Таким образом, спектральные зависимости фоточувствительных структур двух типов на основе впервые выращенных монокристаллов нового класса на примере ZnFe₂S₄ указывают на возможность применения гетероструктур $A^{III}B^{VI}/ZnFe_2S_4$ в качестве широкодиапазонных фотодетекторов, а поверхностно-барьерных структур In/ZnFe₂S₄ в качестве "слепых" к длинноволновому излучению с энергией фотонов $\hbar\omega\lesssim3.3$ эВ фотодетекторов коротковолнового диапазона с максимальной фоточувствительностью вблизи $\hbar\omega\approx3.65-3.75$ эВ.

Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. Сложные алмазоподобные полупроводники (М., Сов. радио, 1968).
- [2] В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. ФТП, 12, 209 (1978).
- [3] А.Н. Георгобиани, С.И. Радауцан, И.М. Тигиняну. ФТП, 19, 193 (1985).
- [4] Ф.П. Кесаманлы, Ю.В. Рудь. ФТП, 27, 1761 (1993).
- [5] Ю.В. Рудь. ФТП, **28**, 1105 (1994).
- [6] B.H. Bairamov, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'. MRS Bull., 23, 41 (1998).
- [7] Ю.И. Уханов. Оптические свойства полупроводников (М., Наука, 1977).
- [8] Ж. Панков. Оптические процессы в полупроводниках (М., Мир, 1973).
- [9] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов (М., Мир, 1973).
- [10] Ю.В. Рудь, М. Сергинов. ФТП, 19, 1718 (1985).
- [11] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой (М., Наука, 1979).
- [12] A. Shileika. Surf. Sci., 37, 730 (1973).
- [13] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, 27, 1761 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Fabrication and properties of ZnFe₂S₄ single crystals and related structures

A.A. Vaipolin, Yu.A. Nikolaev, I.K. Polushina, V.Yu. Rud*, Yu.V. Rud', E.I. Terukov, N. Fernelius+

Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia * St. Petersburg State Polytechnical University, 195251 St. Petersburg, Russia + Air Force Wright Lab., Wright Patterson AFB, OH, USA

Abstract A new class of ternary semiconductor compounds was proposed and synthesized. First $ZnFe_2S_4$ single crystals of this class had been grown and structural, electrical, and optical properties were studied. The photosensitive structures had been obtained and their photoelectrical characteristics were investigated. Our conclusion is that, there are possibilities of the practical applications of heterostructures and surface-barrier structures based on $ZnFe_2S_4$ single crystals.