

# Фоточувствительные структуры на основе соединения $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$

© И.В. Боднар<sup>¶</sup>, Г.А. Ильчук<sup>+</sup>, В.Ю. Рудь<sup>\*¶</sup>, Ю.В. Рудь<sup>+</sup>

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220072 Минск, Белоруссия

\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>+</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 апреля 2003 г. Принята к печати 21 апреля 2003 г.)

Методом Бриджмена (горизонтальный вариант) выращены кристаллы тройного соединения  $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ . Проведены измерения кинетических коэффициентов и впервые созданы фоточувствительные структуры на основе полученных кристаллов. Определены фотоэлектрические параметры твердотельных поверхностно-барьерных структур и фотоэлектрохимических ячеек, оценена ширина запрещенной зоны для соединения  $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  и обсуждается характер межзонных переходов в этом соединении. Показано, что разработанные структуры могут применяться в фотодетекторах естественного излучения.

## 1. Введение

Детальные исследования в системах соединений  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$  привели к тому, что наряду с достаточно широко известными тройными соединениями  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  появились сведения о существовании целого ряда полупроводниковых фаз типа  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_n^{\text{III}}\text{C}_m^{\text{VI}}$ , где  $n$  и  $m$  — натуральные числа [1–5]. Анализ взаимодействия в этих системах показал, что при изменении их состава возникают области стабильности позиционно упорядоченных фаз, когда изменение индексов  $n$  и  $m$  приводит к образованию новых полупроводниковых соединений [5]. Новые вещества, как и соединения  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  [6,7], могут оказаться перспективными материалами при решении проблем современной оптоэлектроники и солнечной фотозенгетики.

В настоящей работе представлены результаты исследования физических свойств нового полупроводникового соединения  $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  и структур на его основе.

## 2. Экспериментальная часть

Кристаллы тройного соединения  $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  выращивали направленной кристаллизацией расплава (горизонтальный вариант метода Бриджмена). Металлические компоненты серебро и индий марки В4 (в кварцевой лодочке) и сера — В5 находились в разных частях вакуумированной кварцевой ампулы. Серу брали с избытком относительно стехиометрии, необходимым для создания паров над образовавшимся расплавом с давлением 1.5–2.0 атм. Ампулу размещали в двухзонной горизонтальной печи с независимо регулируемые зонами. Температуру зоны с металлическими компонентами поддерживали на уровне  $\sim 1380$  К. Температуру зоны, где находилась сера, повышали со скоростью 50 К/ч до 700 К, затем выдерживали 2 ч для протекания химической реакции между серебром, индием и серой. Для бо-

лее полного протекания указанной реакции температуру этой зоны повышали с той же скоростью до  $\sim 800$  К с повторной выдержкой 1 ч. После этого проводили направленную кристаллизацию путем понижения температуры расплава со скоростью  $\sim 3$  К/ч до 1000 К и при этой температуре осуществляли гомогенизирующий отжиг образовавшихся кристаллов в течение 300 ч. Полученные кристаллы были крупноблочными с размером отдельных блоков  $15 \times 8 \times 5$  мм<sup>3</sup>.

Состав выращенных кристаллов определяли с помощью химического анализа по методикам, предложенным в работах [8–10]. Содержание элементов в полученных кристаллах ( $\text{Ag} : \text{In} : \text{S} = 3.54 : 37.78 : 58.68$  ат% соответственно) удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте ( $\text{Ag} : \text{In} : \text{S} = 3.45 : 37.83 : 58.72$  ат%). Распределение элементов по длине кристалла в пределах погрешности измерений является однородным.

Структуру и параметры элементарной ячейки полученных кристаллов устанавливали с помощью рентгеновского анализа. Рентгеновские измерения проводили на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с Ni-фильтром. Дифрактограммы, измеренные на разных частях кристалла, соответствовали кубической структуре типа шпинели с параметром элементарной ячейки  $a = 10.797 \pm 0.002$  Å.

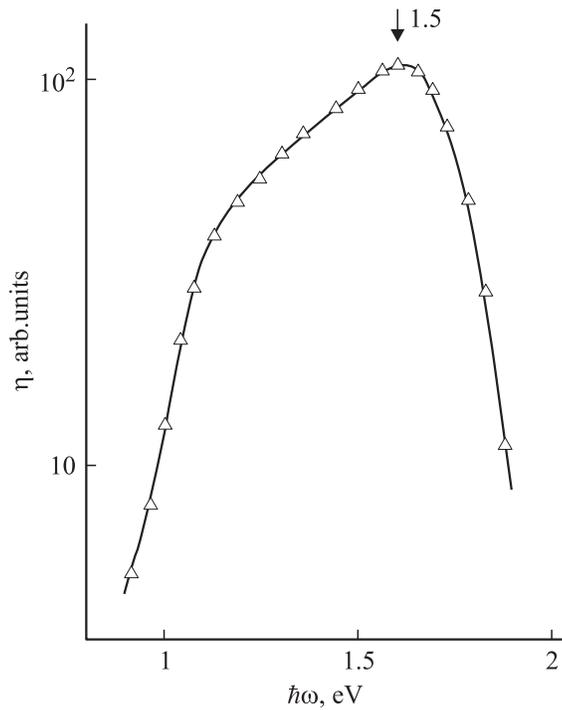
Кристаллы  $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  по знаку термоэдс имели  $n$ -тип проводимости с удельным сопротивлением  $\rho \approx (2-5) \cdot 10^{-2}$  Ом·см, концентрацией носителей заряда  $n \approx (3-5) \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и подвижностью  $\mu_n \approx 30-40$  см<sup>2</sup>/(В·с) при  $T = 300$  К для образцов, вырезанных из разных участков слитка.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Итогом исследований контактных явлений на выращенных кристаллах  $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  явилось обнаружение выпрямляющих и фотовольтаических свойств контакта

<sup>¶</sup> E-mail: chemzav@gw.bsuir.unibel.by

<sup>¶¶</sup> E-mail: rudvas@spbstu.ru



**Рис. 1.** Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры  $\text{In}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  при 300 К. Освещение структуры производилось со стороны барьерного контакта.

тонких слоев металлического индия ( $d \approx 1-3$  мкм) с поверхностью естественного скола. В табл. 1 приведены параметры впервые созданных поверхностно-барьерных структур  $\text{In}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ . Как показали измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ), указанные структуры обладают выпрямлением, причем пропускному направлению отвечает отрицательная полярность внешнего смещения на полупроводнике. Коэффициент выпрямления ( $K$ ) в этих структурах, определенный как отношение прямого и обратного токов при напряжениях  $U \approx 0.5$  В, оказался невысоким и составляет  $\sim 5$ . Прямая ветвь ВАХ полученных структур при  $U > 0.3$  В подчиняется закону

$$U = U_0 + IR_0. \quad (1)$$

Величина остаточного сопротивления  $R_0$  полученных структур приведена в табл. 1, а напряжение отсечки  $U_0 \approx 0.4$  В.

При освещении таких структур наблюдается фотовольтаический эффект с положительной полярностью фотонапряжения на барьерном контакте, что согласуется с направлением выпрямления. Максимальная величина вольтовой фоточувствительности ( $S_u^{\text{max}}$ ) для лучших поверхностно-барьерных структур приведена в табл. 1. Для полученных барьеров  $\text{In}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  максимальное фотонапряжение достигается при их освещении со стороны индиевого контакта.

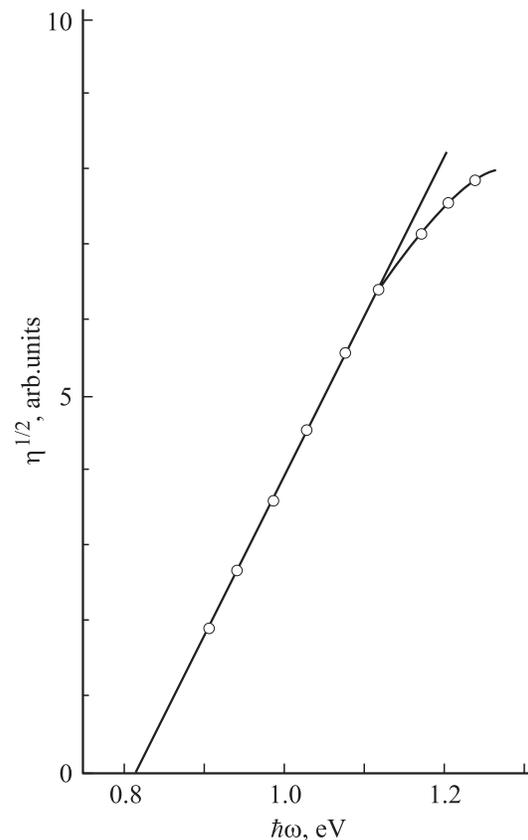
На рис. 1 приведена спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразова-

ния  $\eta(\hbar\omega)$  для структуры  $\text{In}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  при  $T = 300$  К при ее освещении со стороны барьерного контакта. Видно, что представленная зависимость  $\eta(\hbar\omega)$  для таких структур имеет вид кривых с максимумом при энергии фотонов  $\hbar\omega_{\text{max}}$ . Быстрый рост фоточувствительности начинается при энергии  $\hbar\omega \approx 0.9$  эВ, причем длинноволновый край этих спектров подчиняется закону Фаулера [11] (рис. 2) и его можно связать с фотоэмиссией. Экстраполяция зависимости  $\eta^{1/2}(\hbar\omega)$  к нулю позволяет определить высоту энергетического барьера  $\phi_b$  для структур  $\text{In}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ . Значение  $\phi_b$  для указанных структур приведено в табл. 1.

**Таблица 1.** Фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерной структуры на основе соединения  $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  при 300 К

Структура	$R_0$ , Ом	$\hbar\omega_{\text{max}}$ , эВ	$\phi_b$ , эВ	$\delta$ , эВ	$S_u^{\text{max}}$ , В/Вт
$\text{In}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$	75	1.57	0.82	0.6	0.02

Следует также отметить и вторую особенность спектральной зависимости  $\eta(\hbar\omega)$  для полученной поверхностно-барьерной структуры: наличие достаточно резкого коротковолнового спада фоточувствительности, который проявляется как при освещении структур со стороны барьерного контакта, так и со стороны кристалла.



**Рис. 2.** Зависимость  $\eta^{1/2} = f(\hbar\omega)$  для поверхностно-барьерной структуры  $\text{In}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  при 300 К.

**Таблица 2.** Фотоэлектрические свойства структуры  $\text{H}_2\text{O}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  и энергии межзонных переходов для соединения  $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  при 300 К

Структура	$\hbar\omega_{\max}$ , эВ	$\delta$ , эВ	$S$ , эВ <sup>-1</sup>	$S_u^{\max}$ , В/Вт	$E_g^{\text{in}}$ , эВ	$E_g^{\text{dir}}$ , эВ
$\text{H}_2\text{O}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$	3–3.4	~ 1.2	12	1900	1.83	2.48

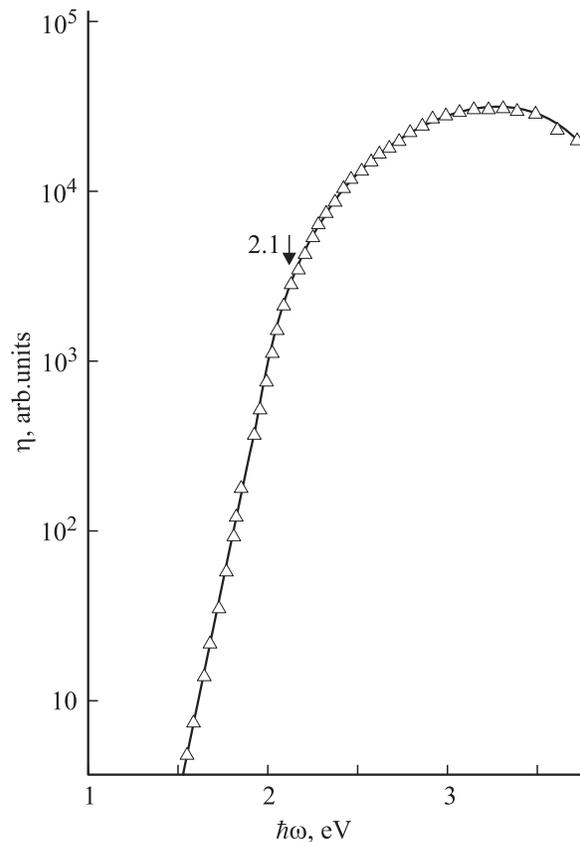
Проведенные исследования показали, что энергетическое положение коротковолнового спада  $\eta$  в структурах  $\text{In}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  практически не зависит от геометрии освещения. Это обстоятельство позволяет считать, что созданные барьеры не обеспечивают подавления влияния поверхностной рекомбинации фотогенерированных пар, которая, по-видимому, и ответственна за коротковолновый спад  $\eta$  при  $\hbar\omega > \hbar\omega_{\max}$ .

В табл. 1 приведены значения полной ширины спектров  $\eta(\hbar\omega)$  на их полувысоте ( $\delta$ ). Видно, что для структур на основе тройного соединения  $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  спектр fotocувствительности, нормированный на число падающих фотонов, имеет широкополосный характер.

Наряду с твердотельными поверхностно-барьерными структурами на кристаллах  $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  была изучена также возможность создания фотоэлектрохимических ячеек (ФЭХЯ) [12,13]. В качестве электролита использовалась дистиллированная вода с добавлением  $\text{NaCl}$ , которая приводилась в прямой контакт со сколотой поверхностью кристаллов, снабженных омическим контактом. Для изоляции электролита от омического контакта последний покрывался диэлектрическим лаком. В качестве контрэлектрода в ФЭХЯ использовался заостренный платиновый проводник. Измерения fotocувствительности ФЭХЯ  $\text{H}_2\text{O}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  проводились на модулированном ( $f \approx 20$  Гц) освещении со стороны контрэлектрода неполяризованным излучением [13]. Все созданные ФЭХЯ обнаружили более высокие, чем твердотельные структуры, выпрямление электрического тока ( $K \approx 20$  при  $U \approx 10$  В) и фотовольтаический эффект. Как видно из данных табл. 2, максимальная вольтовая fotocувствительность ФЭХЯ на несколько порядков выше, чем для поверхностно-барьерной структуры  $\text{In}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ . Следует также отметить отсутствие какой-либо деградации фотоэлектрических параметров изготовленных ФЭХЯ.

Типичные для созданных ФЭХЯ спектры  $\eta(\hbar\omega)$  при освещении их неполяризованным излучением со стороны электролита представлены на рис. 3. Видно, что приведенный спектр существенно отличается от аналогичного спектра для поверхностно-барьерной структуры, созданной на этих же кристаллах (рис. 1). Действительно, в области  $\hbar\omega < 2$  эВ для ФЭХЯ  $\text{H}_2\text{O}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  возникает практически экспоненциальное возрастание зависимости  $\eta = f(\hbar\omega)$ . Этому возрастанию можно сопоставить крутизну  $S$ , определяемую из соотношения

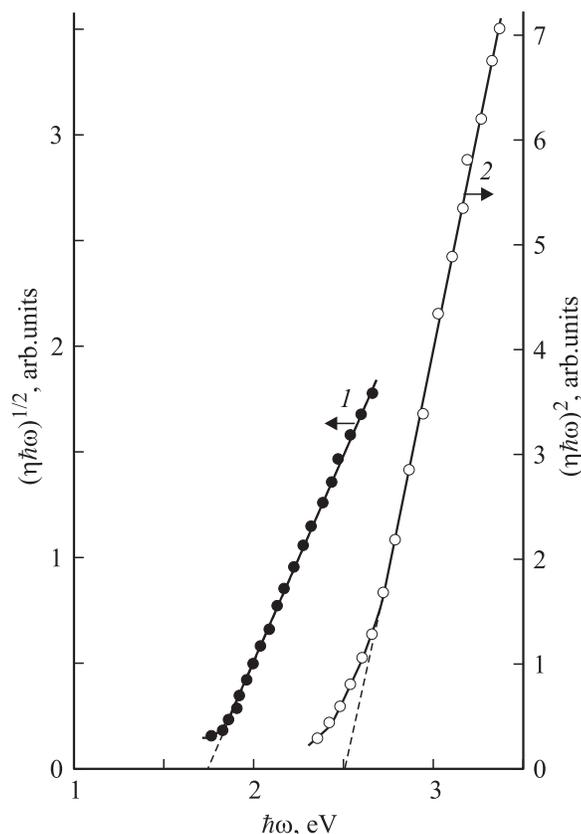
$$S = \Delta(\ln \eta) / \Delta(\hbar\omega). \quad (2)$$



**Рис. 3.** Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования ячеек  $\text{H}_2\text{O}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  при 300 К. Освещение структуры производилось со стороны электролита.

Основным отличием спектров fotocувствительности ФЭХЯ, полученных на кристаллах  $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  по отношению к рассмотренным для поверхностно-барьерных твердотельных структур, следует считать отсутствие выраженного коротковолнового спада  $\eta$ . Последнее дает основание считать, что эффективность разделения и сбора фотогенерированных пар в барьерах полупроводник/электролит оказывается намного выше, чем для твердотельных структур  $\text{In}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ . В табл. 2 указан спектральный диапазон максимальной fotocувствительности  $\hbar\omega_{\max}$  ФЭХЯ. Величина  $\delta$  наряду с высокими значениями  $S_u^{\max}$  для таких ячеек, определенная из спектров  $\eta(\hbar\omega)$ , оказалась значительно выше, чем для поверхностно-барьерных структур (табл. 1).

На рис. 4 представлены спектральные зависимости  $\eta(\hbar\omega)$  для ФЭХЯ, построенные в координатах  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$  и  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ . Предполагая, что эти зависимости в основном определяются процессами межзонного поглощения, на основании существующей теории [14] можно оценить характер межзонных переходов и ширину запрещенной зоны тройного соединения  $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ . Видно, что в более длинноволновой области спектра рост fotocувствительности ФЭХЯ спрямляется в координатах  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ . Это позволяет пред-



**Рис. 4.** Зависимости: 1 —  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$  и 2 —  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$  для ячеек  $\text{H}_2\text{O}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  при 300 К.

положить, что длинноволновый край  $\eta(\hbar\omega)$  определяется непрямыми межзонными переходами в тройном соединении  $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ , а из экстраполяции  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$  определить ширину запрещенной зоны  $E_g^{\text{in}}$  для таких переходов. Значения  $E_g^{\text{in}}$  приведены в табл. 2. Из рис. 4 также видно, что более коротковолновая часть спектра фоточувствительности ФЭХЯ уже подчиняется квадратичной зависимости  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ . Поэтому есть основания связывать эту особенность с наступлением прямых межзонных переходов, а из экстраполяции зависимости  $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$  оценить энергию прямых межзонных переходов ( $E_g^{\text{dir}}$ ) для указанного соединения. Результаты этой оценки даны в табл. 2.

#### 4. Заключение

Таким образом, на кристаллах тройного соединения  $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  впервые созданы фоточувствительные барьеры Шоттки  $\text{In}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  и фотоэлектрохимические ячейки  $\text{H}_2\text{O}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  и исследованы их фотоэлектрические свойства. Сделан вывод о характере межзонных переходов в указанном соединении и оценена ширина запрещенной зоны. Показано, что созданные структуры могут использоваться в качестве селективных и широкополосных фотодетекторов естественного излучения.

Работа выполнена при поддержке ОФН РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“ и INTAS 01-283.

#### Список литературы

- [1] И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев. ЖПС, **69**, 519 (2002).
- [2] C. Rincon, S.M. Wasim, G. Marin, R. Marques. *Book of Abstracts of 13 ICTMC* (Paris, 2002) p. 83.
- [3] S.M. Wasim, G. Marin, C. Rincon, R. Marques, C. Torres, A. Rincon. *Book of Abstracts of 13 ICTMC* (Paris, 2002) p. 205.
- [4] N.M. Gsanly, A. Serpengurel, A. Audinly, O. Gurli, I. Vilmax. *J. Appl. Phys.*, **85**, 3198 (1999).
- [5] S.B. Tsang, S.H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yochida. *Phys. Rev. B*, **57**, 9642 (1998).
- [6] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications* (N. Y., Pergamon Press, 1975).
- [7] *Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications*, ed. by T.J. Coutts, L.L. Kazmerskii, S. Wagner (Amsterdam, Elsevier, 1986).
- [8] Н.Н. Ищенко, Л.Г. Старобинец, Л.И. Ганаго. Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, № 5, 132 (1977).
- [9] Л.Г. Старобинец, Н.Н. Ищенко, Л.И. Ганаго. Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, № 1, 111 (1988).
- [10] П.П. Киш, С.Т. Орловский. ЖАХ, **17**, 1057 (1962).
- [11] Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника* (М., Мир, 1963).
- [12] Ю.Я. Гуревич, Ю.В. Плесков. *Фотоэлектрохимия полупроводников* (М., Наука, 1976).
- [13] Ю.В. Рудь, М. Таиров. ФТП, **21**, 615 (1987).
- [14] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).

Редактор Т.А. Полянская

#### Photosensitive structures based on $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ compounds

I.V. Bodnar, G.A. Ilchuk<sup>+</sup>, V.Yu. Rud<sup>\*</sup>, Yu.V. Rud<sup>+</sup>

Belorussian State University  
of Informatics and Radioelectronics,  
220013 Minsk, Belarus

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

<sup>+</sup> Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia