

Выращивание монокристаллов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и свойства фоточувствительных структур на их основе

© И.В. Боднарь, В.Ю. Рудь*[¶], Ю.В. Рудь[†], Е.И. Теруков[†]

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь

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

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

(Получена 29 апреля 2009 г. Принята к печати 30 апреля 2009 г.)

Установлена полная взаимная растворимость в системе $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$. Развита технология и впервые выращены монокристаллы непрерывного ряда твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$. Получена линейная зависимость параметра элементарной ячейки монокристаллов с кубической решеткой шпинели от состава твердых растворов. Созданы первые фоточувствительные барьеры Шоттки и на основании исследований их фоточувствительности обсуждается характер межзонных переходов и оценены значения ширины запрещенной зоны в зависимости от атомного состава. Обнаружена возможность использования полученных твердых растворов в качестве широкополосных фотопреобразователей оптического излучения.

1. Многокомпонентные полупроводники включают в себя малоизученный класс магнитных соединений $A^{\text{II}}B^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$, где A^{II} — Mn, Fe, Co, Ni; B^{III} — Ga, In; C^{VI} — S, Se, Te [1–5], обладающих необходимым потенциалом для расширения функционального диапазона приборов нового поколения фотоэлектроники. Следует подчеркнуть, что в последние годы возникло и уже интенсивно развивается новое научное направление — спинтроника, основанная на существовании зависимости проводимости от магнитной структуры вещества, которая формируется внешним магнитным полем [6]. В связи с этим необходимо отметить усиление активности в поиске новых магнитных полупроводниковых фаз. Настоящая работа принадлежит новому направлению полупроводниковой электроники и в ней сообщается о выращивании первых монокристаллов твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, на которых решена проблема создания первых фоточувствительных структур и исследованы зависимости фотоэлектрических свойств структур из этих материалов от атомного состава твердых растворов.

2. Предварительно синтезированные поликристаллические слитки $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ измельчались и загружались в снабженный капилляром кварцевый тигель. После вакуумирования ($\sim 10^{-3}$ Па) внутренняя ампула отпаивалась и помещалась в наружную, которая также вакуумировалась и отпаивалась. После этого ампула помещалась в установку для направленной кристаллизации. Температура вещества повышалась до ~ 1400 К, и расплав выдерживался в течение ~ 2 ч с целью его гомогенизации. Направленная кристаллизация осуществлялась за счет снижения температуры со скоростью ~ 3 К/ч до 1020 К и твердофазной выдержки

слитка. Выращенные в таком режиме монокристаллы имели диаметр ~ 14 мм и длину ~ 40 мм.

Атомный состав выращенных монокристаллов определялся микрозондовым рентгеноспектральным анализом на установке Cameca-SX100. Реализованная при этом относительная погрешность определения состава составляла ± 5 ат%. Параметры элементарной ячейки и равновесность выращенных монокристаллических образцов определялись на компьютеризированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении.

Микрозондовый анализ показал, что концентрация элементов в выращенных монокристаллах $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ соответствует рассчитанной для исходной шихты. Индексирование позволило установить, что на дифрактограммах всех выращенных кристаллов присутствуют рефлексы, характерные для кубической элементарной ячейки шпинели. На рис. 1 (кривая 1) приведена экспериментальная зависимость параметра ячейки a от состава твердых растворов. Эта зависимость, как следует из рис. 1, линейная, что и должно быть при наличии непрерывной растворимости на псевдобинарном разрезе In_2S_3 – FeIn_2S_4 . Следует при этом отметить установленный факт того, что разрешение высокоугловых рефлексов указывает на достаточно хорошую гомогенность впервые выращенных из расплава монокристаллов твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$.

3. Для измерения удельного сопротивления путем шлифовки и полировки на абразивных порошках изготавливались образцы в виде параллелепипедов со средними размерами $0.1 \times 0.2 \times 6.0$ мм. Для получения омических контактов к образцам $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ использовали тонкую пленку чистой меди, перед нанесением которой поверхность образца подвергалась химической полировке.

[¶] E-mail: rudvas@rambler.ru

Электрические свойства кристаллов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и фоточувствительность структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при $T = 300 \text{ K}$

Состав x , мол%	Тип проводимости	ρ , $\Omega \cdot \text{см}$	E_A , эВ	Структура	S_U^m , В/Вт	$\hbar\omega^m$, эВ	δ , эВ	E_G^{ind} , эВ	E_G^{dir} , эВ
1.0	n	$3 \cdot 10^3$	~ 0	$\text{In}/\text{In}_2\text{S}_3$	3000	2.60	2.9	1.40	2.54
0.8	n	$3 \cdot 10^9$	1.05	$\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$	60	2.07	> 2.3	1.38	2.39
0.6	p	$2.5 \cdot 10^9$	0.83	$\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$	20	2.07	1.17	1.36	2.27
0.4	p	$8 \cdot 10^6$	0.40	$\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$	20	2.70	1.62	1.31	2.16
0.2	n	$1.3 \cdot 10^6$	0.35	$\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$	80	2.79	1.38	1.37	1.92
0.0	p	$6 \cdot 10^4$	0.18	$\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)$	50	2.23	1.12	1.39	1.68

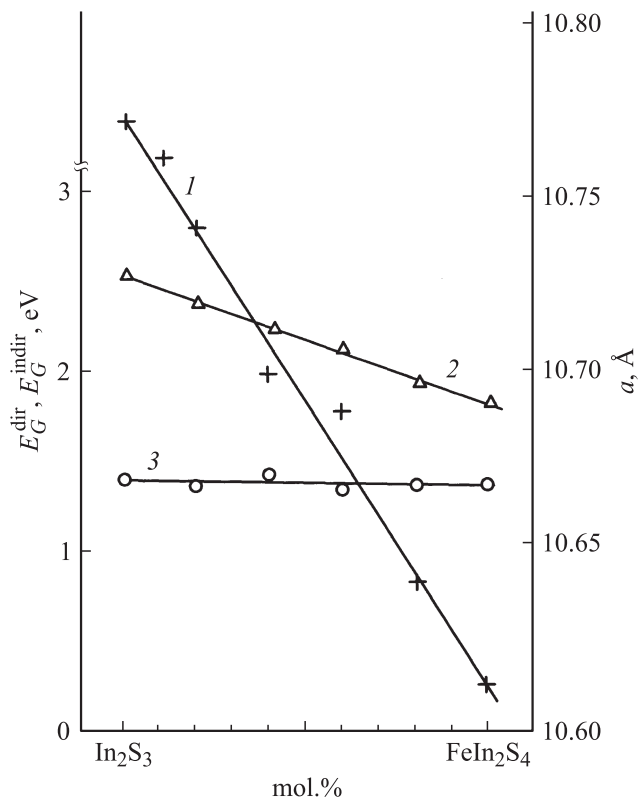


Рис. 1. Зависимости параметра элементарной ячейки (кривая 1) и значений ширины запрещенной зоны для прямых (кривая 2) и непрямых (кривая 3) межзонных переходов от состава кристаллов твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при $T = 300 \text{ K}$.

По знаку термоэдс было установлено, что в зависимости от состава x происходит изменение типа проводимости в образцах твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ (см. таблицу). Это обстоятельство позволяет предположить, что тип проводимости образцов, полученных синтезом исходных компонент одинаковой степени чистоты, определяется именно их атомным составом, тогда как наблюдаемая зависимость типа проводимости от величины x одновременно указывает на изменения в характере межатомного взаимодействия в таких сложных системах. Представленные в таблице результаты измерений удельного сопротивления (ρ) полученных

образцов обнаруживают также зависимость величины ρ от состава образцов (см. таблицу). Важно подчеркнуть, что наиболее низкоомные образцы характерны для позиционно-упорядоченных фаз In_2S_3 и FeIn_2S_4 , тогда как при образовании твердых растворов в диапазоне $x = 0.6-0.8$ возникает наиболее высокоомное вещество.

На рис. 2 представлены типичные температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ для образцов твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ в области температур 290–420 К. Следует заметить, что для образцов

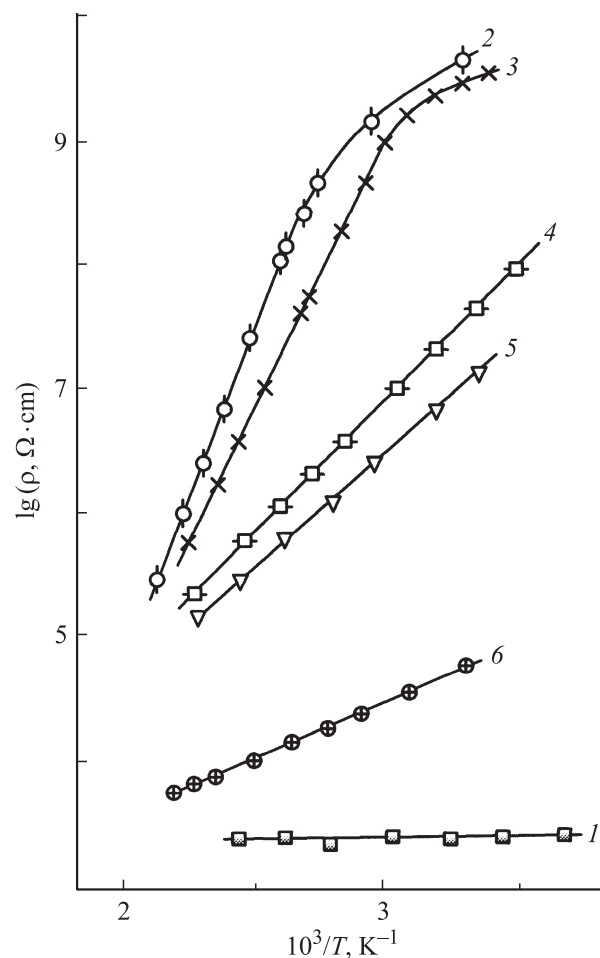


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления кристаллов твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, x , мол%: 1 — 1.0, 2 — 0.8, 3 — 0.6, 4 — 0.4, 5 — 0.2, 6 — 0.

с относительно низким сопротивлением $\rho \simeq 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ его величина практически не зависит от температуры (рис. 2, кривая 1), тогда как по мере повышения величины ρ возникает выраженная температурная зависимость удельного сопротивления, которая подчиняется типичному для компенсированных полупроводников закону [7,8]:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_{A(D)}/kT), \quad (1)$$

где $E_{A(D)}$ — энергия активации доминирующих акцепторных (донорных) центров, k — постоянная Больцмана, T — температура. Оцененная из зависимостей $\rho(T)$ (рис. 2, кривые 2–6) энергия активации донорных и акцепторных центров в предположении их сильной компенсации заполняет широкий диапазон 0.18–1.0 эВ. Наблюдаемое в случае наиболее высокоомных образцов (рис. 2, кривые 2 и 3) отклонение от закона (1) может быть связано с переходом к прыжковой проводимости по уровням дефектов, возникающим с понижением температуры.

Важно также указать, что термоциклирование образцов не вызывает каких-либо гистерезисных явлений. Это обстоятельство позволяет сделать важное предположение об отсутствии фазовых переходов в кристаллах твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ в пределах указанных выше температур.

4. Первые исследования контактных явлений в выращенных монокристаллах новых полупроводников позволили обнаружить возможности получения фоточувствительных структур путем вакуумного термического осаждения тонких пленок индия ($t_1 \simeq 1 \text{ мкм}$), а также безвакуумного нанесения серебряной пасты на механически, а затем химически полированные поверхности монокристаллических пластин твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ со средними размерами $0.1 \times 5.0 \times 5.0 \text{ мм}$. Омический контакт к кристаллам твердых растворов создавался химическим осаждением чистой меди из водных растворов Cu_2SO_4 . Как следует из исследований стационарных вольт-амперных характеристик, созданные структуры $\text{In}(\text{Ag})/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ обладали коэффициентом выпрямления $K \simeq 5$ при напряжениях смещения $U \simeq 5 \text{ В}$ при $T = 330 \text{ К}$. Пропускное направление в этих структурах всегда реализовывалось при подаче положительной полярности внешнего смещения на подложку твердого раствора $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$.

5. Освещение поверхностно-барьерных структур на основе твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ сопровождается проявлением фотовольтаического эффекта, доминирующего при освещении структур со стороны барьеров из индия и серебра, причем знак фотонапряжения согласуется с направлением выпрямления и оказался нечувствительным к интенсивности и энергии фотонов, а также локализации светового зонда (диаметр $\sim 0.5 \text{ мм}$) на фоточувствительной поверхности структур. Эти результаты служат основанием для того, чтобы наблюдаемый фотовольтаический эффект

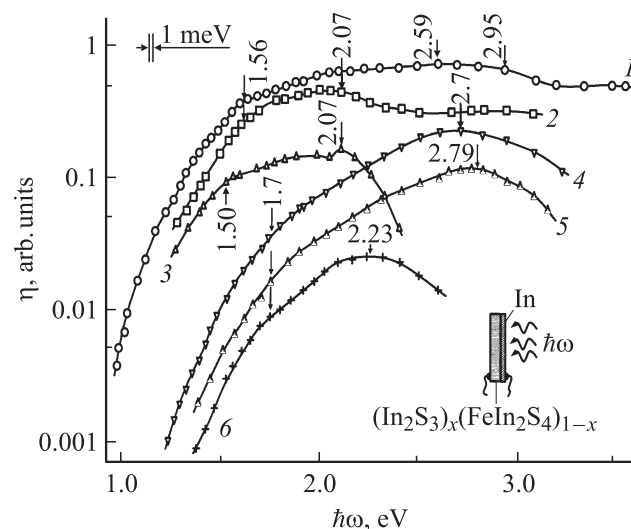


Рис. 3. Спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования поверхностно-барьерных структур (1, 3–6) и фотоэлектрохимической ячейки (2) на основе твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при 300 К. На вставке — схема структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, мол%: 1 — 1.0, 2, 3 — 0.8, 4 — 0.6, 5 — 0.4, 6 — 0.

приписать возникновению энергетического барьера на контакте металлов (In, Ag) с кристаллами твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ ($x = 0-1$).

Первые спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ приведены на рис. 3 (кривые 1–6) для впервые полученных поверхностно-барьерных структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ во всей области растворимости данной системы ($x = 0-1$) в геометрии фотопреобразования (см. вставку к рис. 3). Главное достоинство твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, как видно из рис. 3, заключается в том, что созданные фотопреобразователи позволяют обеспечить фоточувствительность в широком спектральном диапазоне от 1 до 3.7 эВ при 300 К. Полученные спектры фоточувствительности $\eta(\hbar\omega)$ для поверхностно-барьерных структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ анализировались на основе теории фундаментального оптического поглощения в алмазоподобных полупроводниках [7,9]. Результаты такого анализа на примере двух структур демонстрируются на рис. 4. Из этого рисунка видно, что типичные спектры фотоактивного фундаментального поглощения в полученных структурах хорошо спрямляются в координатах $(\eta \cdot \hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (рис. 4, кривые 1 и 3) и в их более коротковолновой части — в координатах $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (рис. 4, кривые 2 и 4). Это первая попытка интерпретации зонного спектра твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, основанная на анализе спектров фундаментального фотоактивного поглощения объемных монокристаллов заданного состава с кубической структурой шпинели (пространственная группа $\text{Fd}3\text{m}$) [4]. Первые эксперименты служат основанием для предположения о том, что регистрируемое по спектрам

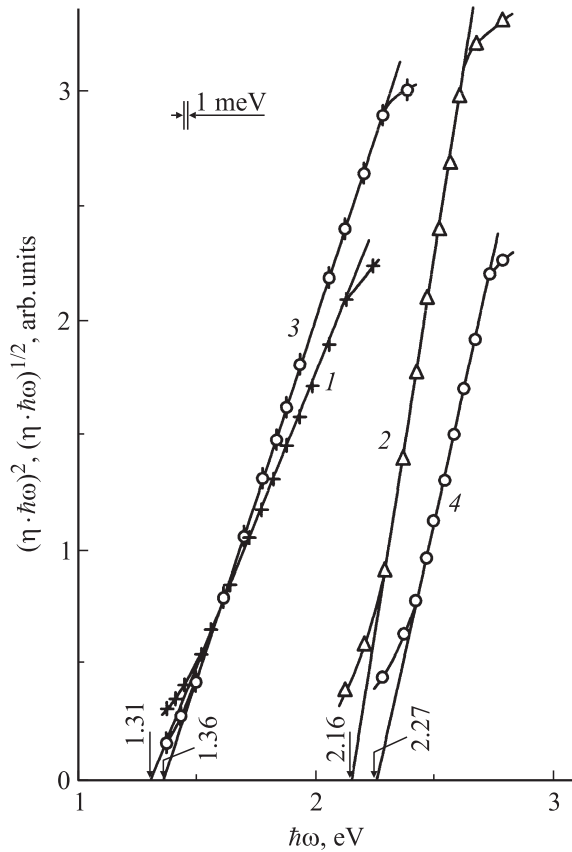


Рис. 4. Спектры $(\eta \cdot \hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ — кривые 1 и 3 и $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ — кривые 2 и 4 структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, x , мол%: 1, 2 — 0.4, 3, 4 — 0.6.

фототока короткого замыкания поверхностно-барьерных структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ фотоактивное поглощение формируется непрямыми (E_G^{ind}) и прямыми (E_G^{dir}) межзонными оптическими переходами, значения энергии которых приведены в таблице.

Основные фотоэлектрические параметры полученных структур $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ для различных составов твердых растворов также приведены в таблице. Видно, что максимальные вольтовая фоточувствительность S_u^m и ширина области высокой фоточувствительности наблюдаются в структурах, для которых в качестве подложек используется бинарное соединение In_2S_3 (см. таблицу и рис. 3, кривая 1), тогда как с понижением показателя состава твердых растворов $x < 1$ спектры $\eta(\hbar\omega)$ характеризуются наличием максимума $\hbar\omega^m$, спектральное положение которого определяется величиной x и, по всей видимости, определяется достигнутым на начальном этапе технологических исследований качеством впервые полученных энергетических барьеров на монокристаллах $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$.

На рис. 1 также представлены полученные экспериментальные зависимости значений E_G^{dir} (кривая 2) и E_G^{ind} (кривая 3) от атомного состава компонент псевдобинарного разреза, построенного на соединениях In_2S_3

и FeIn_2S_4 . Видно, что ширина запрещенной зоны для не прямых межзонных переходов E_G^{ind} практически не зависит от показателя состава x , тогда как ширина запрещенной зоны для прямых межзонных переходов E_G^{dir} с повышением содержания тройного соединения FeIn_2S_4 в твердом растворе снижается по линейному закону (рис. 1, кривая 2), как и параметр элементарной ячейки монокристаллов (рис. 1, кривая 1).

Таким образом, доказано существование непрерывного ряда твердых растворов в пределах системы $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, разработана технология и выращены первые объемные монокристаллы таких твердых растворов. Установлено, что монокристаллы обладают кубической структурой шпинели и характеризуются линейной зависимостью параметра элементарной ячейки от атомного состава. Установлено, что температурная зависимость удельного сопротивления монокристаллов твердого раствора следует экспоненциальному закону. Получены первые фоточувствительные структуры $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и исследованы спектры их фото чувствительности, определена зависимость параметров зонного спектра в зависимости от состава твердых растворов. Сделан вывод о перспективности использования впервые созданных фото чувствительных структур в качестве широкополосных фотопреобразователей оптических излучений.

Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники* (М., Сов. радио, 1968).
- [2] Р.Н. Бекимбетов, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. *ФТП*, **21**, 1051 (1987).
- [3] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев. *ФТП* **38**, 164 (2004).
- [4] H.D. Lutz, M. Feher. *Spectrochim. Acta*, **27A**, 357 (1971).
- [5] V. Sagredo, M.C. Moron, L. Betancourt, G.E. Delgado. *J. Magnetism. Mat.*, **312**, 294 (2007).
- [6] А.В. Ведяев. *УФН*, **172**, 1458 (2002).
- [7] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Wiley Interscience Publ. 1981).
- [8] J.S. Blakemore. *Semiconductor Statistic* (Pergamon Press, N.Y., 1962).
- [9] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).

Редактор Л.В. Беляков

Growth of $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ Single Crystals and Properties of the Photosensitivity Structures on their basis

*I.V. Bodnar, V.Yu. Rud**, *Yu.V. Rud*[†], *E.I. Terukov*[†]

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

* Saint-Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The technology has been developed and single crystals of the continuous row of the $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ solid solutions have been grown. The linear dependence of the parameter of the unit cell with a cubic structure on the solid solution composition was obtained. The first photosensitive Schottky barriers were created. On the photosensitivity of $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ structures the character of the interband transitions is discussed and the band gap values were evaluated. We have discovered the possibility to use such solid solutions as broad-band photoconverters of the optical radiation.