

Фоточувствительные структуры на монокристаллах CuIn_5Te_8 : создание и свойства

© И.В. Боднарь, В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь[†], Е.И. Теруков⁺, А.М. Ковальчук

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 13 ноября 2010 г. Принята к печати 19 ноября 2010 г.)

Методом направленной кристаллизации близкого к стехиометрии расплава впервые синтезировано новое тройное соединение и выращены объемные монокристаллы CuIn_5Te_8 . Из дифрактограмм выращенных кристаллов установлено, что им свойственна структура дефектного халькопирита с параметрами элементарной ячейки CuIn_5Te_8 , которые оказались близкими к известным для тройного соединения CuInTe_2 с индексом состава $n = 0$. На кристаллах CuIn_5Te_8 созданы первые фоточувствительные структуры, для которых получены спектры фоточувствительности и продемонстрирована возможность достижения широкополосной фоточувствительности при их освещении со стороны барьера. Из анализа спектров фоточувствительности структур определены характер межзонных переходов и отвечающие им значения энергий этих переходов в CuIn_5Te_8 , которые открыли перспективы применения нового полупроводника в фотопреобразователях солнечного излучения.

1. Введение

Сложные алмазоподобные полупроводники с разнообразными и востребованными быстрым прогрессом полупроводниковой электроники физико-химическими свойствами традиционно создаются в процессах синтеза гомогенных фаз и выращивания монокристаллов позиционно-упорядоченных многокомпонентных фаз, а также позиционно-разупорядоченных твердых растворов на основе элементарных полупроводников и многокомпонентных соединений [1–3]. В последние годы создана и быстро расширяется новая форма управления фундаментальными свойствами тройных соединений $A^I B_{2n+1}^{III} C_{3n+2}^{VI}$, где индекс состава в формуле таких фаз принадлежит ряду натуральных чисел $n = 0, 1, 2, \dots$. Характерной особенностью нового направления полупроводникового материаловедения является то, что при неизменной природе образующих эти фазы атомов изменяется только индекс состава в пределах псевдобинарных разрезов $A^I C^{VI} - B_2^{III} C_{3v}^{VI}$ для множества таких соединений ($n = 0, 1, 2, \dots$). Этот тип полупроводниковых соединений, как и их простейший и в настоящее время уже очень широко востребованный в тонкопленочной солнечной энергетике представитель диселенид меди и индия CuInSe_2 ($n = 0$), объединяет весьма широкий круг новых перспективных материалов, способных обеспечить дальнейший прогресс полупроводниковой электроники.

Экспериментальные работы по развитию технологий роста совершенных монокристаллов и разработкам на их основе новых фотопреобразовательных структур пока находятся в начальной фазе, в результате чего их

прикладные возможности в основном пока практически не раскрыты. Данная работа относится к этому перспективному направлению развития полупроводниковой фотозлектроники нового поколения и направлена на решение проблем выращивания первых монокристаллов соединений $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Te}_{3n+2}$ с индексом состава $n = 2$ и разработку фоточувствительных структур из них, что, естественно, вскроет возможности определения фундаментальных параметров гипотетического представителя из семейства соединений $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Te}_{3n+2}$ и в этом случае предоставит возможности оценить прикладной потенциал нового полупроводникового соединения.

2. Выращивание и характеристика монокристаллов CuIn_5Te_8

Монокристаллы CuIn_5Te_8 выращивались направленной кристаллизацией близкого к стехиометрии данного соединения расплава в однотемпературной вертикальной печи (метод Бриджмена). В качестве исходных материалов применялись медь, индий и теллур чистотой ~ 99.999 вес %. Взятые в соотношениях $\text{Cu}:\text{In}:\text{Te} = 1:5:8$ компоненты загружались в двойные кварцевые ампулы с коническим дном. Перед загрузкой компонентов ампулы подвергались химико-термической обработке. После вакуумирования внутренней ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее помещали в наружную кварцевую ампулу большего диаметра, которая также вакуумировалась. Эта предосторожность защищает вещество от окисления в воздушной среде в случае разрушения внутренней ампулы. Наружная ампула также снабжалась кварцевым стержнем, используемым для ее закрепления на электромагнитном

[†] E-mail: Yuryrud@mail.ioffe.ru

Результаты рентгеновского анализа кристаллов CuIn_5Te_8

2θ , град.	I , %	hkl	$d_{\text{экс}}$, Å	$d_{\text{рас}}$, Å	2θ , град.	I , %	hkl	$d_{\text{экс}}$, Å	$d_{\text{рас}}$, Å
14.20	2	100	6.23	6.22	58.46	7	323	1.5774	1.5773
16.07	1	101	5.510	5.508	60.00	4	400	1.5405	1.5405
20.40	6	102	4.350	4.351	62.56	4	411	1.4836	1.4837
25.02	100	112	3.5561	3.5544	66.06	20	332	1.4131	1.4135
26.02	7	103	3.4218	3.4215	66.52	9	413	1.4044	1.4040
28.89	5	200	3.087	3.0812	75.60	27	424	1.2568	1.2572
32.44	7	202	2.7542	2.7542	77.83	5	431	1.2263	1.2263
33.31	10	211	2.6875	2.6889	79.26	3	502	1.2076	1.2083
35.67	5	212	2.5147	2.5145	81.00	7	512	1.1860	1.1858
39.34	5	213	2.2883	2.2865	81.44	3	503	1.1806	1.1802
41.43	56	220	2.1777	2.1786	84.47	2	520	1.1459	1.1443
44.70	4	301	2.0257	2.0259	84.75	4	434	1.1428	1.1438
49.00	70	312	1.8574	1.8574	85.06	2	521	1.1394	1.1393
49.58	4	303	1.8370	1.8361	88.68	3	523	1.1021	1.1021

вibratorе. В процессе нагревания ампулы применялось вибрационное перемешивание расплава, что ускоряет процесс синтеза.

В начальный период синтеза температура ампулы повышалась со скоростью ~ 50 К/ч до $T = 1000\text{--}1020$ К. При этих температурах проводилась изотермическая выдержка ампулы с веществом в течение ~ 2 ч при вибрационном перемешивании. Затем с той же скоростью температуру повышали до $\sim 1200\text{--}1250$ К (без включения вибрации) и снова выдерживали ~ 2 ч. После этого вибрация прекращалась и осуществлялась направленная кристаллизация расплава в результате снижения температуры со скоростью ~ 2 К/ч до 1020 К и при этой температуре проводился гомогенизирующий отжиг выращенных слитков в течение ~ 250 ч. Выращенные монокристаллы имели диаметр ~ 14 мм и длину ~ 40 мм. С помощью микрозондового рентгеноспектрального и дифракционного рентгеновского анализов установлена гомогенность выращенных монокристаллов.

Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа показали, что достигнутое содержание компонент в выращенных монокристаллах ($\text{Cu}:\text{In}:\text{Te} = 7.18:35.31:57.51$ ат%) хорошо согласуется с составом компонент в исходной навеске ($\text{Cu}:\text{In}:\text{Te} = 7.14:35.72:57.14$ ат%) и при этом не установлено значительных отклонений в составе в различных точках монокристалла, что указывает на достигнутую достаточно хорошую однородность слитков.

Структура и параметры элементарной ячейки выращенных монокристаллов CuIn_5Te_8 определялись рентгеновским методом. Дифрактограммы регистрировались управляемым с помощью ЭВМ рентгеновским дифрактометром ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором.

Данные рентгеновских исследований структуры кристаллов CuIn_5Te_8 суммированы на рис. 1 и в таблице. Выполненная идентификация дифрактограмм образцов, взятых из разных участков слитка CuIn_5Te_8 , позволила

установить, что в них присутствуют индексы отражения, характерные только для структуры дефектного халькопирита. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов по рефлексам, для которых выполнялось условие $2\theta > 60^\circ$, равны: $a = 6.162 \pm 0.005$ Å, $c = 12.29 \pm 0.01$ Å при $T = 300$ К, что согласуется с результатами для исходного в семействе тройных полупроводников $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Te}_{3n+2}$ соединения CuInTe_2 ($n = 0$) [3]. Уже сама эта особенность повторяет установленную ранее в семействе соединений $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{2n+2}$ при $n = 2\text{--}6$ [4–7]. Причина этой особенности остается неизвестной, и очевидно, что для ее выяснения еще предстоит проводить дополнительные структурные исследования. При этом остается, как и в случае $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Se}_{3n+2}$, пока ограничиться предположением о том, что причина установленной особенности может указывать на возможную роль процессов самоорганизации межатомных взаимодействий и в семействе соединений $\text{CuIn}_{2n+1}\text{Te}_{3n+2}$. Следует при этом подчеркнуть, что проявившееся в дифрактограммах об-

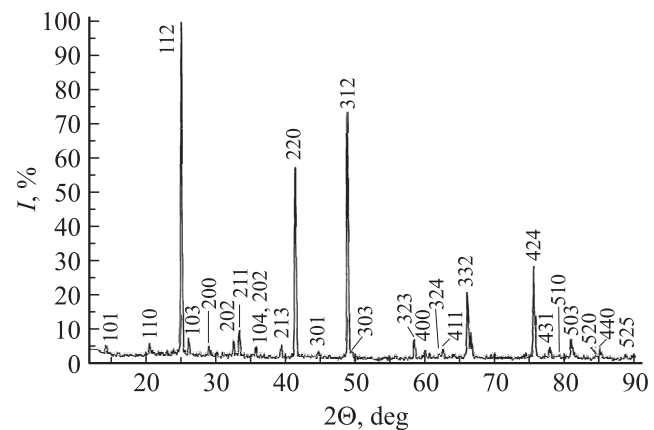


Рис. 1. Дифрактограмма тройного соединения CuIn_5Te_8 при $T = 300$ К. У максимумов представлены сопоставленные им индексы.

разцов CuIn_5Te_8 расщепление высокоугловых рефлексов (рис. 1) указывает на достаточную равновесность структуры впервые полученных монокристаллов этого теллурида.

3. Температурные свойства

По знаку термоэдс все выращенные монокристаллы CuIn_5Te_8 имели дырочный тип проводимости, как и кристаллы этого семейства CuInTe_2 при $n = 0$.

Удельное сопротивление ρ полученных в отсутствие преднамеренного легирования однородных монокристаллов $p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$ лежало в пределах $\rho \cong \cong 10^4\text{--}10^6$ Ом·см при $T = 300$ К. Измерения ρ проводились на образцах в форме прямоугольного параллелепипеда со средними размерами $1 \times 2 \times 10$ мм. Поверхность образцов обрабатывалась на абразивных порошках и затем подвергалась травлению, а в ряде случаев удавалось приготовить образцы с поверхностями естественных сколов. Омические контакты получены за счет осаждения меди из водного раствора Cu_2SO_4 при $T = 300$ К на необходимые места образцов. Температурные зависимости $\rho(T)$ в интервале 295–410 К для всех образцов следовали типичному для полупроводников экспоненциальному закону

$$\rho = \rho_0 \exp(E_A/kT),$$

где E_A — энергия активации акцепторных центров в выращенных монокристаллах $p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$, k — постоянная Больцмана. Оцененная в предположении высокой степени компенсации акцепторов донорными центрами энергия активации акцепторов в исследованных кристаллах лежала в пределах 0.2–0.4 эВ. Температурные зависимости $\rho(T)$ при термоциклировании кристаллов в исследованном температурном диапазоне не обнаруживали каких-либо гистерезисных явлений, что может свидетельствовать об отсутствии в кристаллах $p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$ в исследованном диапазоне температур фазовых переходов первого рода.

4. Фоточувствительные структуры

Для получения первых фоточувствительных структур на монокристаллах $p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$ предпринимались попытки создания поверхностно-барьерных структур и по аналогии с другими соединениями класса $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ в качестве материала для барьерного контакта применялся чистый индий [4], который осаждался в основном на поверхность свежего скола путем вакуумного термического напыления тонких пленок чистого индия ($t_1 \approx 1$ мкм). В качестве омических контактов для пластин $p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$ пригодными оказались серебряная паста К-136, а также чистая медь. Средние размеры создаваемых структур составляли $3 \times 3 \times 0.4$ мм.

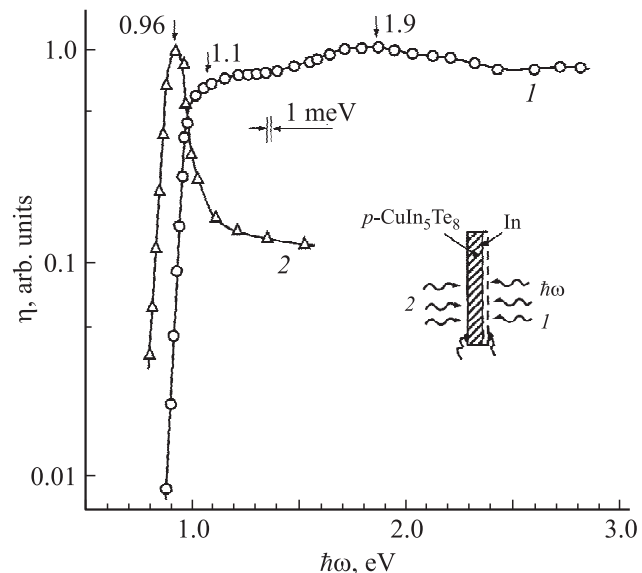


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования поверхностно-барьерных структур $\text{In}/p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$ при их освещении со стороны барьерного контакта (кривая 1) и подложки (кривая 2). $T = 300$ К. На вставке показана схема структуры и использованные геометрии ее освещения: 1 — освещение со стороны барьерной пленки In, 2 — освещение со стороны монокристалла подложки $p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$.

Согласно измерениям стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ), полученные нами первые структуры $\text{In}/p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$ обнаружили четкий эффект выпрямления, причем для всех полученных структур пропускное направление отвечает отрицательной полярности на барьерном контакте из In. Коэффициент выпрямления для лучших структур не превышает 1.5 при напряжениях смещения $U \approx 5$ В.

Освещение структур $\text{In}/p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$ воспроизводимо сопровождается возникновением фотовольтаического эффекта. Для всех полученных структур фоточувствительность, как правило, преобладает при их освещении со стороны индиевого контакта. Максимальная величина вольтовой фоточувствительности $S_U^m \cong 1300$ В/Вт при $T = 300$ К. Барьерный контакт из In, как правило, заряжается отрицательно относительно подложки $p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$ и не зависит от локализации светового зонда (диаметр ~ 0.5 мм) на фотоприемной поверхности структур, а также изменений энергии падающих фотонов. Перечисленные особенности позволяют связать наблюдаемые процессы фоточувствительности с разделением фотогенерированных носителей заряда единственной активной областью, локализованной на границе $\text{In}/p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$.

Типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ при освещении одной из исследованных структур $\text{In}/p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$ со стороны барьерного контакта (см. вставку на рис. 2) представлена на рис. 2 (кри-

вая I). Из этого спектра следует, что fotocувствительность полученных структур с ростом $\hbar\omega > 0.9$ эВ быстро увеличивается по близкому к экспоненциальному закону, который обычно характеризуется крутизной $S = \delta \ln \eta / \delta(\hbar\omega) \cong 50 \text{ эВ}^{-1}$, что характерно прямым межзонным переходам [8]. Это обстоятельство дает основания впервые высказать предположение о том, что обнаруженный длинноволновый рост η связан с прямыми межзонными переходами в CuIn_5Te_8 . Это значение оказалось хорошо воспроизводимым в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ для всех полученных структур $\text{In}/p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$.

Из спектральной зависимости $\eta(\hbar\omega)$ видно, что в условиях освещения структур $\text{In}/p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$ со стороны кристалла подложки $p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$ (рис. 2, вставка и кривая 2) длинноволновый рост $\eta(\hbar\omega)$ „обрывается“ при $\hbar\omega > 0.96$ эВ, что смещено на ~ 60 мэВ в длинноволновую область относительно геометрии освещения структуры со стороны барьера (рис. 2, кривая 1), а с ростом толщины подложки коротковолновый спад η смещается в длинноволновую область спектра (рис. 2, кривая 2). Резкий коротковолновый спад η при освещении структур со стороны барьера, обусловленный быстрым ростом поглощения излучения в подложке $p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$ с наступлением прямого межзонного перехода (рис. 2, кривая 2), может найти применение при создании узкоселективных фотодетекторов на энергию фотона $\hbar\omega \approx 0.96$ эВ, тогда как широкополосное фотопреобразование при $\hbar\omega > 1.1$ эВ перспективно в фотопреобразователях солнечной энергии. Действительно, из полученных спектров $\eta(\hbar\omega)$ и освещения структур со стороны барьера в структурах $\text{In}/p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$ в диапазоне энергий от 1.1 эВ и вплоть до 3 эВ спад η не обнаруживается вообще, что также указывает на перспективы в использовании нового полупроводникового соединения при создании высокоэффективных тонкопленочных фотопреобразователей солнечного излучения.

5. Заключение

Решение проблемы создания первых fotocувствительных структур на монокристаллах CuIn_5Te_8 продемонстрировало не только возможности применений нового соединения в качестве широкополосных фотопреобразователей (рис. 2), но и позволило на основании данных по фотоактивному поглощению определить характер межзонных переходов и значения энергий соответствующих переходов в этом своеобразном полупроводниковом соединении. Как следует из рис. 3, анализ спектров фотопреобразования структур $\text{In}/p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$ на основании теории фундаментального оптического поглощения [9] позволяет выявить в них характерные для прямых и непрямых межзонных переходов прямолинейные участки и их экстраполяцией $(\eta\hbar\omega)^2$ и $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ впервые оценить значения энергии прямых $E_G^{\text{dir}} \cong 0.91$ эВ (кривая 1) и непрямых $E_G^{\text{ind}} \cong 0.82$ эВ (кривая 2) меж-

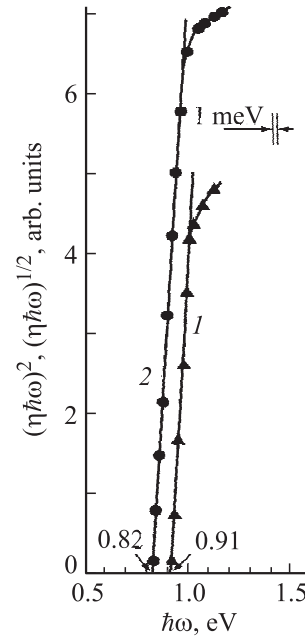


Рис. 3. Зависимости $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (кривая 1) и $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (кривая 2) для структур $\text{In}/p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$ при $T = 300$ К.

зонных переходов в тройном соединении CuIn_5Te_8 при $T = 300$ К.

Таким образом, *a* — впервые выращены монокристаллы CuIn_5Te_8 , принадлежащие обширному семейству малоизученных тройных соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_{2n+1}^{\text{III}}\text{C}_{3n+2}^{\text{VI}}$, и *b* — созданы первые fotocувствительные структуры $\text{In}/p\text{-CuIn}_5\text{Te}_8$. Проведены исследования новых структур и на основании анализа полученных в данной работе первых спектров fotocувствительности определены характер межзонных переходов и значения ширины запрещенной зоны нового тройного полупроводника CuIn_5Te_8 , а также выявлены перспективы применения этих кристаллов в качестве широкополосных фотопреобразователей.

Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники* (М., Сов. радио, 1968).
- [2] Л.И. Бергер, В.Д. Прочухан. *Тройные алмазоподобные полупроводники* (М., Металлургия, 1968).
- [3] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1979).
- [4] И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев. *ЖПС*, **69**, 520 (2002).
- [5] I.V. Bodnar, I.A. Viktorov, M. Leon, B.Ch. Bairamov, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud. *Phys. Status Solidi C*, **3**, 2635 (2006).
- [6] I.V. Bodnar, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud, B.Ch. Bairamov, I.A. Viktorov, M. Leon. *Thin Sol. Films.*, **515**, 5763 (2007).
- [7] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, И.В. Боднар, Д.В. Горбачев, Т.Н. Ушакова. *ФТП*, **43**, 391 (2009).
- [8] A. Shileika. *Surf. Sci.*, **37**, 730 (1973).

[9] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов*, под ред. Р.А. Сурица. В 2-х кн. (М., Мир, 1984).

Редактор Л.В. Беляков

Photosensitive structures on CuIn_5Te_8 single crystals: creation and properties

*I.V. Bodnar, V.Yu. Rud**, *Yu.V. Rud⁺*, *E.I. Terukov⁺*,
A.M. Kovalchuk

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

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

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

Abstract A new ternary compound has been synthesized and its volumetric single crystals of CuIn_5Te_8 have been grown for the first time with the method of the directed crystallization close to the melt stoichiometry. According to the crystals diffractograms those are characterized by the defected chalcopyrite with the elementary cell of CuIn_5Te_8 that is absolved closely to already known ternary compound CuInTe_2 with composition index $n = 0$. Using CuIn_5Te_8 crystals new photosensitive structures were created and the first spectra of photosensitivity were obtained for those. Also the broad band photosensitivity was obtained when the structure was illuminated from the barrier side. On the ground of analysis of the photosensitivity spectra of the new structures we originally determined character of the interband transitions and their energies' values in CuIn_5Te_8 . According to our research the new semiconductor can prospectively be used in solar radiation photoconvertors.