

Четверные твердые растворы $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и фоточувствительные структуры на их основе

© И.В. Боднарь, В.Ю. Рудь*[¶], Ю.В. Рудь⁺, Д.В. Ложкин

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Белоруссия

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

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

(Получена 15 декабря 2010 г. Принята к печати 22 декабря 2010 г.)

Методом направленной кристаллизации расплава $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ выращены гомогенные кристаллы аналогичного атомного состава во всем интервале показателя состава $1 \geq x \geq 0$. Установлено, что кристаллы непрерывного ряда четверных твердых растворов в диапазоне $x = 0-1$ кристаллизуются в структуре шпинели, причем параметр элементарной ячейки a обнаружил линейную зависимость от значения x . Установлена возможность получения фоточувствительных структур $\text{In}(\text{Al})/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$. Получены спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования впервые созданных структур $\text{In}(\text{Al})/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при комнатной температуре. Из анализа этих спектров определены энергии прямых и непрямых межзонных переходов для кристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и обсуждается зависимость этих параметров от показателя состава позиционно-разупорядоченных фаз указанных твердых растворов. Сделан вывод о возможностях использования кристаллов растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ в широкополосных фотопреобразователях оптического излучения.

1. Введение

Многочисленный класс тройных позиционно-упорядоченных полупроводниковых халькогенидов $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, где A^{II} — Mn, Fe, Co, Ni; B^{III} — Ga, In; C^{VI} — S, Se, Te, при переходе к созданию на их основе позиционно-разупорядоченных фаз может обеспечить дальнейшее расширение возможностей управления их фундаментальными свойствами [1–5]. Комплексные исследования и поиск процессов взаимной растворимости соединений указанного типа открывает новые возможности увеличения диапазона и точности воспроизведения необходимых значений параметров таких материалов. Однако до настоящего времени поиск и обнаружение растворимости в таких материалах оставались практически не тронутыми и, что особенно важно, в плане выяснения детальных зависимостей фундаментальных свойств новых фаз от их атомного состава и обеспечения в них условий, способствующих решению важных прикладных задач путем привлечения новых моделей самоорганизации. Вполне очевидно также, что проявление магнетизма в этих веществах, обусловленное контролируемым растворением в них атомов марганца и железа, может получить широкое применение в спинтронике [6], что уже привело к расширению исследований магнетизма в таких средах [7–10]. Настоящая работа принадлежит этому перспективному направлению и посвящена:

а) поиску и изучению растворимости в системе $\text{FeIn}_2\text{S}_4\text{—MnIn}_2\text{S}_4$;

б) выращиванию кристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ в области составов $x = 0-1.0$;

в) созданию и исследованиям первых фоточувствительных структур на их основе.

Выполненные исследования позволили определить фотоэлектрические параметры новых твердых растворов и структур из них, что дало возможность сформулировать первые заключения относительно прикладного потенциала новых полупроводниковых материалов.

2. Методика эксперимента

Кристаллы тройных соединений FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ выращивались методом направленной кристаллизации расплава с горизонтальным расположением тигля. Металлические компоненты (марганец, железо и индий) полупроводниковой степени чистоты, взятые в соотношениях, соответствующих составу соединения или определенному составу твердого раствора, загружались в кварцевый тигель, который располагался в одном из концов кварцевой ампулы. В противоположном ее конце размещалась сера, взятая с таким избытком по отношению к стехиометрии, который обеспечивает давление ее паров над расплавом на уровне ~ 2 атм. После вакуумирования ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па она отпаивалась от вакуумной системы и размещалась в горизонтальной двухзонной печи таким образом, что тигель с металлическими компонентами находился в „горячей“ зоне печи, а сера в „холодной“ зоне. Температуру „горячей“ зоны устанавливали $\sim 1400-1430$ К (в зависимости от соединения или состава твердого раствора). Температура „холодной“ зоны, где локализовалась сера, поднималась со скоростью ~ 100 К/ч до $680-700$ К и выдерживалась

[¶] E-mail: rudvas.spb@gmail.com

Таблица 1. Данные микронзондового рентгеноспектрального анализа соединений MnIn_2S_4 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при $T = 300 \text{ K}$

x	Mn, ат%		Fe, ат%		In, ат%		S, ат%	
	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
0.0	14.12	14.29	—	—	28.20	28.57	57.68	57.14
0.2	11.30	11.43	2.92	2.86	28.66	28.57	57.12	57.14
0.4	8.44	8.57	5.90	5.72	28.47	28.57	57.19	57.14
0.5	7.36	7.15	7.03	7.14	28.63	28.57	56.98	57.14
0.6	5.59	5.72	8.70	8.57	28.51	28.57	57.20	57.14
0.8	2.77	2.86	11.60	11.43	28.63	28.57	57.00	57.14
0.0	—	—	13.94	14.29	28.34	28.57	57.71	57.14

в течение 2 ч (для обеспечения протекания реакции между металлическими компонентами и парообразной серой). Для достижения более высокой полноты этой реакции температура с такой же скоростью повышалась до 950 К с повторной выдержкой в течение 1 ч. С целью

гомогенизации полученных слитков проводилась их дополнительная термообработка при $T = 1020 \text{ K}$ в течение 260 ч. Выращенные в изложенных выше условиях кристаллы были крупноблочными со средним размером отдельных блоков $8-10 \times 5 \times 3 \text{ мм}$.

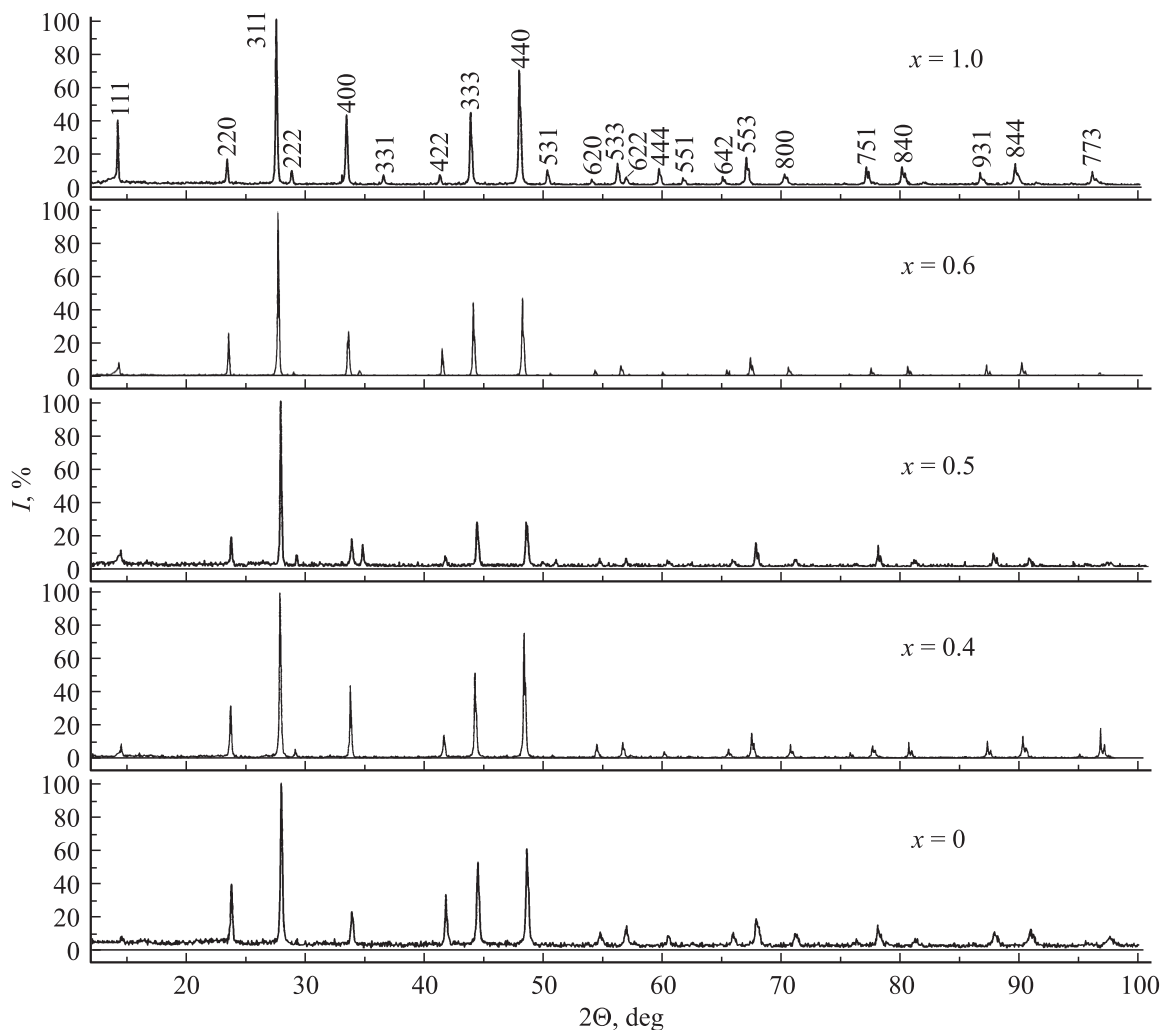


Рис. 1. Дифрактограммы твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при различных значениях показателя состава $x = 0-1.0$ ($T = 300 \text{ K}$).

Таблица 2. Электрические свойства кристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и фотоэлектрические параметры структур $\text{In}(\text{Al})/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при $T = 300 \text{ K}$

x	Тип проводимости	ρ , $\Omega \cdot \text{см}$	S_U^{max} , В/Вт	$\hbar\omega_{\text{max}}$, эВ	δ , эВ	E_G^{ind} , эВ	E_G^{dir} , эВ	Источник
0.0	n	$7 \cdot 10^7$	1600	3.15	> 1.2	1.71	2.22	[10]
0.2	n	$5 \cdot 10^9$	50	2.5–3.5	> 1.3	1.20	1.46	
0.4	n	$1 \cdot 10^8$	10	3.0–3.5	> 1.2	1.27	1.59	
0.6	n	$2 \cdot 10^7$	110	3.0–3.5	> 1.2	1.33	1.57	
0.8	p	$3 \cdot 10^6$	0	–	–	–	–	
1.0	p	$10^4\text{--}10^5$	50	2.2	~ 1.2	1.38	1.68	[9]

Состав выращенных кристаллов определялся с помощью микрондвового рентгеноспектрального анализа. В качестве возбудителя тормозного рентгеновского излучения в образце использовался электронный луч растрового электронного микроскопа Stereoscan-360, а анализатором рентгеновского спектра служил спектрометр Avalon-8000, что обеспечило относительную погрешность определения содержания компонентов $\sim 5 \text{ ат\%}$.

Равновесность выращенных кристаллов соединений FeIn_2S_4 и MnIn_2S_4 , а также гомогенность твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ определялись рентгеновским методом. Угловые положения линий на дифрактограммах регистрировались на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Запись дифрактограмм проводилась с изменением удвоенных углов отражения 2θ со скоростью 0.5 град/мин . Рентгеновские исследования осуществлялись на порошках, полученных растирианием кристаллов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ в агатовой ступке. Для снятия механических напряжений, возникающих в процессе измельчения вещества, проводился отжиг порошков при температуре 650 K в течение 2 ч .

3. Экспериментальные результаты

Результаты проведенных микрондвовых рентгеноспектральных измерений представлены в табл. 1, из которой следует, что содержание компонент в выращенных кристаллах $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ достаточно хорошо согласуется с составом компонентов в исходной шихте.

Данные рентгеновских исследований представлены на рис. 1. Индицирования порошковых дифрактограмм позволили установить, что на всех представленных дифрактограммах присутствуют линии с индексами отражений, характерными для кубической структуры шпинели. Наблюдаемое разрешение высокоугловых линий на полученных дифрактограммах свидетельствует о равновесности кристаллов тройных соединений FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 и гомогенности твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, равны для FeIn_2S_4 $a = 10.612 \pm 0.005 \text{ \AA}$, для MnIn_2S_4 $a = 10.722 \pm 0.005 \text{ \AA}$. Изменение параметров элементарной ячейки в зависимости от показателя

состава x подчиняется закону Вегарда и следует соотношению

$$a [\text{Å}] = 10.612 + 0.110x, \quad (1)$$

что характерно для непрерывной растворимости.

Измерения удельного сопротивления (ρ) кристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ проводились на образцах в виде прямоугольных параллелепипедов со средним размером $1 \times 2 \times 6 \text{ мм}$, поверхность которых была подвергнута вначале механической шлифовке на абразивных порошках с различным размером зерна и полировке, а затем обрабатывалась в полирующем травителе. Для ряда составов твердых растворов удалось приготовить образцы со сколотыми зеркальными плоскостями, и тогда дополнительная обработка поверхности не применялась.

По знаку термоэдс монокристаллы с показателями состава $x = 0\text{--}0.6$ имели n -тип, а в образцах с

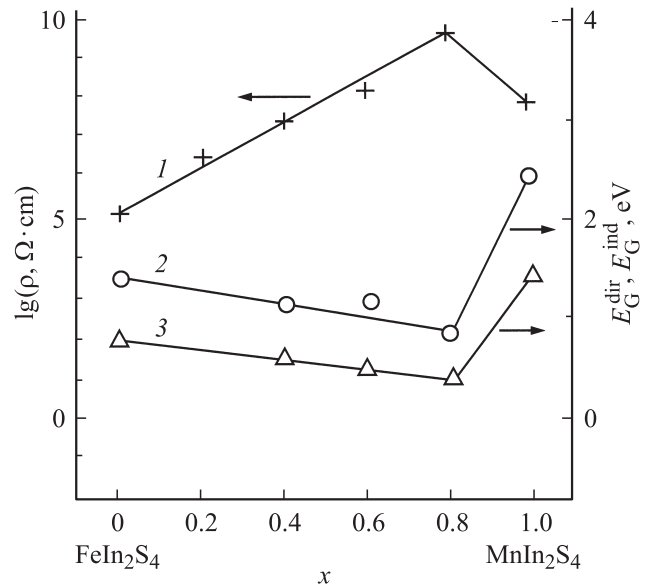


Рис. 2. Зависимости удельного сопротивления (кривая 1) и значений ширины запрещенной зоны твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ для прямых (E_G^{dir} , кривая 2) и непрямых (E_G^{ind} , кривая 3) межзонных переходов в зависимости от показателя состава x при $T = 300 \text{ K}$.

$x = 0.8$ и 1.0 происходила конверсия типа проводимости $n \rightarrow p$ (табл. 2). С учетом того что преднамеренного легирования исходной шихты посторонними примесями не предпринималось, есть основания предположить, что обнаруженная конверсия типа проводимости вызвана изменениями в ансамбле дефектов решетки кристаллов. Следует отметить, что для кристаллов p -типа проводимости удельное сопротивление составляет $\rho \approx 10^4 - 10^5$ Ом·см, тогда как в кристаллах n -типа сопротивление возрастает до максимального в исследованном разрезе значения (табл. 2, рис. 2). Можно предположить, что причина конверсии типа проводимости $n \rightarrow p$ инициирована ростом показателя состава $x > 0.2$.

Температурные зависимости удельного сопротивления образцов твердых растворов на основе тройных соединений FeIn_2S_4 , MnIn_2S_4 проявляют характерную для компенсированных полупроводников экспоненциальную зависимость

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (2)$$

где E — энергия активации доминирующих центров, определяющих перенос носителей заряда, k — постоянная Больцмана [11].

Установлено, что энергия активации в указанных кристаллах возрастает с ростом значения ρ от 0.2 до 0.6 эВ для разных образцов и при этом зависимости $\rho(T)$ не обнаруживают каких-либо гистерезисных явлений даже при преднамеренном термоциклировании образцов, что связывается с отсутствием в этих веществах фазовых переходов первого рода в области температур 300–450 К.

Предпринятые нами начальные исследования контактных явлений между тонкими пленками индия и алюминия ($t_1 \approx 1$ мкм) и поверхностью пластин кристаллов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ привели к созданию первых фоточувствительных структур на указанных твердых растворах. Омический контакт к кристаллам удается воспроизводимо получать химическим осаждением чистой меди из водного раствора Cu_2SO_4 , а также нанесением серебряной пасты. На основании измеренных стационарных вольт-амперных характеристик в лучших структурах $\text{In}(\text{Al})/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при напряжениях смещения $U < 5$ В обнаруживается выпрямление ~ 5 , причем пропускное направление всегда реализуется при положительной полярности внешнего смещения на кристаллах твердых растворов p -типа проводимости и отрицательной для n -типа.

Первые исследования таких структур показали, что при их освещении интегральным светом лампы накаливания воспроизводимо проявляется фотовольтаический эффект, знак которого согласуется с направлением выпрямления, а изменения в локализации светового зонда на фотоприемной поверхности таких структур, энергии падающих фотонов и интенсивности освещения не влияют на знак фотонапряжения. Перечисленные закономерности фоточувствительности созданных

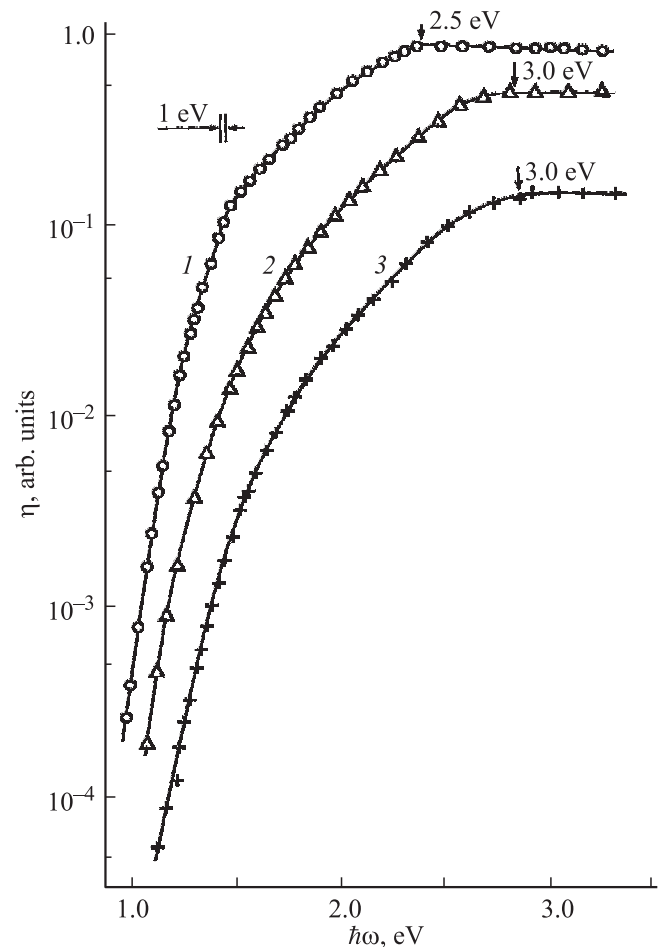


Рис. 3. Спектры относительной квантовой эффективности $\eta(\hbar\omega)$ барьеров Шоттки $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ (кривые 1–3) при $T = 300$ К. Показатель состава x : 1 — 0.2, 2 — 0.2, 2 — 0.4, 3 — 0.6. Спектры $\eta(\hbar\omega)$ для исключения их наложений смещены вдоль оси ординат. Стрелками у кривых 1–3 указано энергетическое положение точек перехода к максимальному значению $\eta(\hbar\omega)$.

структур $\text{In}(\text{Al})/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ служат основанием для заключения о том, что их можно объяснить существованием единственного энергетического барьера, возникающего в результате приведения тонких пленок металлов In, Al в контакт с кристаллами твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$. Вольтовая фоточувствительность S_U полученных структур $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ всегда преобладает при их освещении со стороны барьерной пленки (табл. 2).

На рис. 3 представлены типичные спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ полученных поверхностно-барьерных структур $\text{In}(\text{Al})/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, рассчитанные как отношение фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов (рис. 3). Из рис. 3 видно, что в условиях освещения структур со стороны тонких барьерных пленок In, Al быстрый рост η наступает при $\hbar\omega > 1$ эВ и этот рост практически одинаков во всех

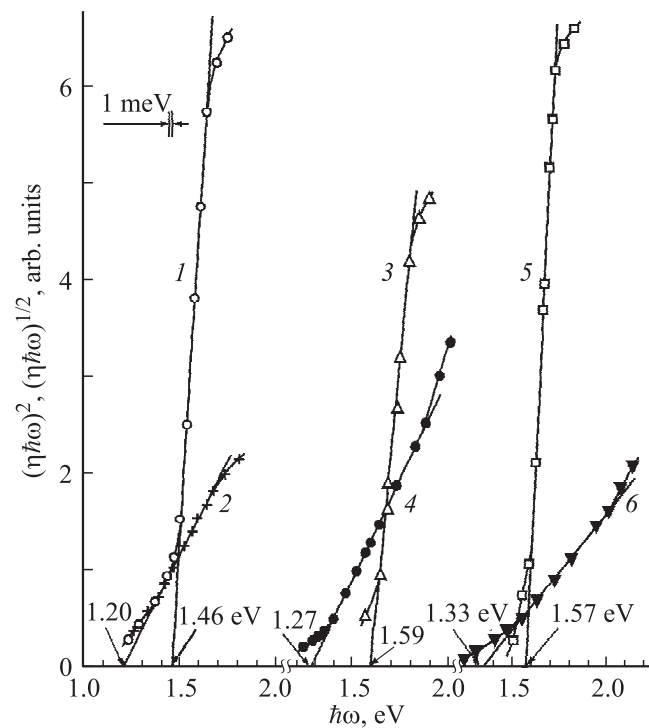


Рис. 4. Спектры $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ — кривые 1, 3, 5 и $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ — кривые 2, 4, 6 структур $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$; x , мол%: 1, 2 — 0.2; 3, 4 — 0.4; 5, 6 — 0.6. $T = 300$ К.

кристаллах твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$. Несмотря на большие изменения в соотношении концентраций железа и марганца, спектры фотопреобразования характеризуются практически одинаковым по структуре контуром и обеспечивают непрерывно возрастающую с ростом энергии фотонов фоточувствительность в весьма широком спектральном диапазоне от 1 до 3.5 эВ, как и в поверхностно-барьерных структурах на основе позиционно-упорядоченных соединений FeIn_2S_4 и MnIn_2S_4 [9,10]. Это свойство структур $\text{In}(\text{Al})/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ можно считать их главным достоинством.

Полученные спектры фоточувствительности структур позволили осуществить первый анализ энергетического спектра новых материалов с позиций теории фундаментального поглощения многокомпонентных разбавленных магнитных полупроводников [11]. Из рис. 4 следует, что спектры фотоактивного фундаментального поглощения барьеров Шоттки, созданных на кристаллах твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, спрямляются в координатах $(\alpha\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (рис. 4, кривые 1 и 3), а в их более длинноволновой части — в координатах $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (рис. 4, кривые 2 и 4), что служит основанием для вывода: фотоактивное поглощение в указанных структурах формируется прямыми (E_G^{dir}) и непрямыми (E_G^{ind}) межзонными оптическими переходами, значения которых приведены в табл. 2. Там же даны значения фотоэлектрических параметров созданных барьеров

Шоттки на основе кристаллов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$. Максимальная вольтовая фоточувствительность при образовании твердых растворов находится на уровне известного значения S_V^{max} для барьеров Шоттки на основе позиционно-упорядоченного тройного соединения FeIn_2S_4 . Энергетическое положение максимальной фоточувствительности $\hbar\omega^{\text{max}}$ в полученных на основе твердых растворов структурах реализуется в пределах 0.5–1.0 эВ. Полная ширина полосы фоточувствительности полученных структур практически не зависит от показателя состава твердого раствора. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения полученных структур в качестве широкополосных фотопреобразователей оптического излучения.

4. Заключение

Таким образом, доказано существование непрерывного ряда твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и созданы первые фоточувствительные структуры на их основе. Получены первые спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования в новых структурах и сделан вывод о характере межзонного поглощения, а также определены значения ширины запрещенной зоны для непрямых и прямых оптических переходов в этих твердых растворах. Сформулировано также заключение о возможностях практического применения новых структур в широкополосных фотопреобразователях оптического излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф10МЛД-001).

Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. *Сложные алмазоподобные полупроводники* (М. Сов. радио, 1968).
- [2] Ж.И. Алфёров, Б.В. Царенков. *ФТП*, **19**, 2113 (1985).
- [3] В.И. Стафеев. *ФТП*, **44**, 577 (2010).
- [4] I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, F.J. Manjon, V.E. Tezlevan. *J. Phys. Chem. Sol.*, **64**, 1603 (2003).
- [5] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев. *ФТП*, **38**, 164 (2004).
- [6] А.В. Ведяев. *УФН*, **172**, 1458 (2002).
- [7] E. Agostinelli, D. Fiorani, A.M. Testa. *Fundamental and Applicative Aspects of Disordered Magnetism* (World Scientific Publ. Co, Singapore 30, 1988).
- [8] V. Sagredo, M.C. Moron, L. Betancouri, G.E. Delgado. *J. Magn. Mater.*, **312**, 294 (2007).
- [9] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. *ФТП*, **44**, 39 (2010).
- [10] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.А. Осипова, И.В. Боднар. *ФТП*, **44**, 48 (2010).
- [11] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Wiley Interscience Publ., 1981).
- [12] H.D. Lutz, M. Feher. *Spectrochim. Acta*, **27A**, 357 (1971).

Редактор Т.А. Полянская

Quaternary solid solutions (FeIn_2S_4)_x(MnIn_2S_4)_{1-x} and photosensitive structures on their base

I.V. Bodnar, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud⁺, D.V. Lozhkin*

Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220027 Minsk, Belorussia

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

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

Abstract Employing the method of the directed crystallization of melt (FeIn_2S_4)_x(MnIn_2S_4)_{1-x} the homogenous crystals of a similar atom composition have been grown within the complete range of the index of $1 \geq x \geq 0$ compound. As we see the crystals of the continuous raw of the quaternary solid solutions in the range of $x = 0-1$ were crystallized in the spinel structure and the elementary cell parameter a enjoys the linear dependence on the value x . $\text{In(Al)}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ photosensitive structures is likely to be obtained. We obtained first spectra of the relative quantum efficiency of photo transformation of the structure $\text{In(Al)}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ at room temperature. According to the those spectra analysis we determined the energies of direct and indirect interzone transitions for the crystals of solid solutions (FeIn_2S_4)_x(MnIn_2S_4)_{1-x}. The dependence of those parameters on the positiondisordered phases' composition of given solutions is being discussed. We draw a conclusion that the crystals of the solutions (FeIn_2S_4)_x(MnIn_2S_4)_{1-x} could possibly be used in the broad band photoconverters of the optical radiation.