

# 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\*<sup>¶</sup>, Ю.В. Рудь<sup>†</sup>, Е.И. Теруков<sup>†</sup>

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 Минск, Беларусь

\* 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 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  $A^{\text{II}}$  — Mn, Fe, Co, Ni;  $B^{\text{III}}$  — Ga, In;  $C^{\text{VI}}$  — 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  $\sim 1400$  К, и расплав выдерживался в течение  $\sim 2$  ч с целью его гомогенизации. Направленная кристаллизация осуществлялась за счет снижения температуры со скоростью  $\sim 3$  К/ч до 1020 К и твердофазной выдержки

слитка. Выращенные в таком режиме монокристаллы имели диаметр  $\sim 14$  мм и длину  $\sim 40$  мм.

Атомный состав выращенных монокристаллов определялся микрозондовым рентгеноспектральным анализом на установке Cameca-SX100. Реализованная при этом относительная погрешность определения состава составляла  $\pm 5$  ат%. Параметры элементарной ячейки и равновесность выращенных монокристаллических образцов определялись на компьютеризированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении.

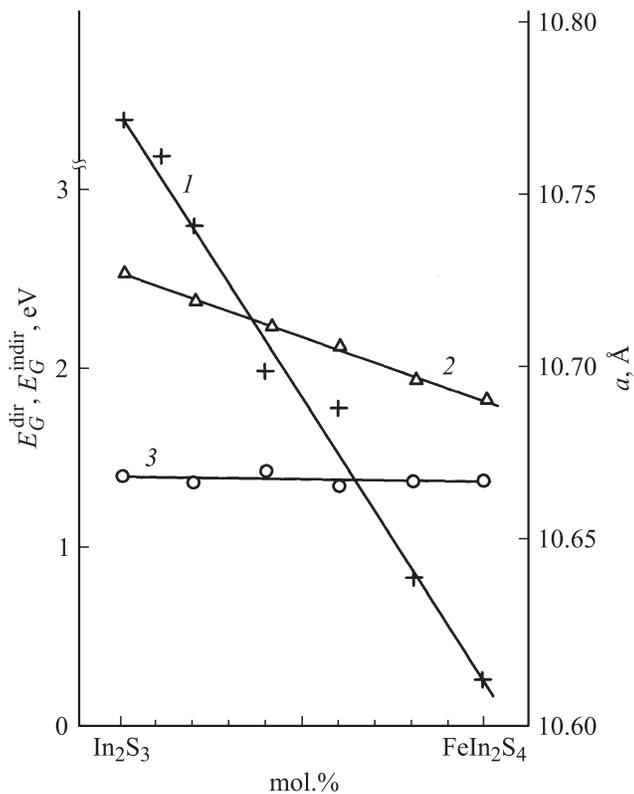
Микрозондовый анализ показал, что концентрация элементов в выращенных монокристаллах  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$  соответствует рассчитанной для исходной шихты. Индексирование позволило установить, что на дифрактограммах всех выращенных кристаллов присутствуют рефлексы, 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  $\text{In}_2\text{S}_3$ – $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ . 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.

<sup>¶</sup> 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	$\rho$ , $\Omega \cdot \text{см}$	$E_A$ , эВ	Структура	$S_U^m$ , В/Вт	$\hbar\omega^m$ , эВ	$\delta$ , эВ	$E_G^{\text{ind}}$ , эВ	$E_G^{\text{dir}}$ , эВ
1.0	$n$	$3 \cdot 10^3$	$\sim 0$	$\text{In}/\text{In}_2\text{S}_3$	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

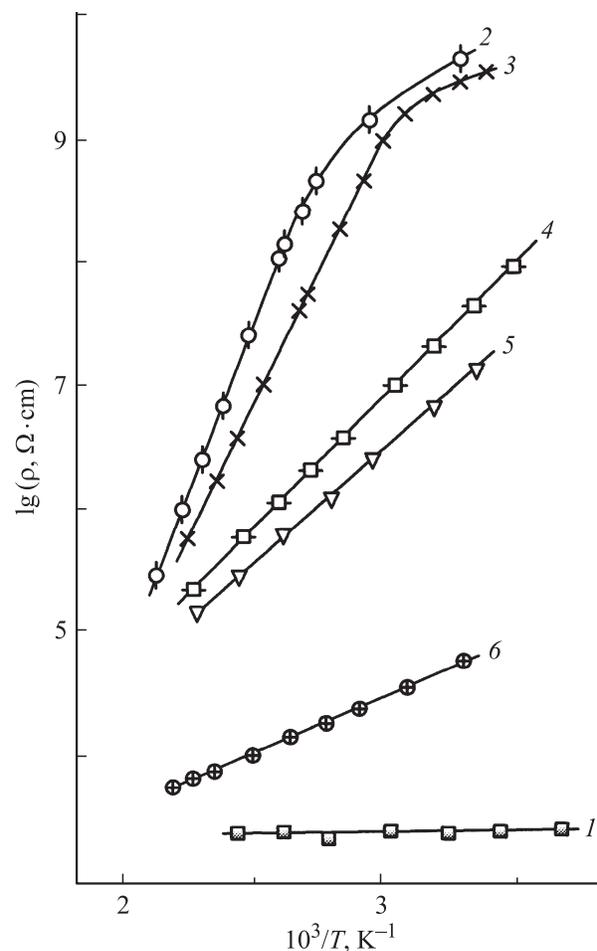


**Рис. 1.** Зависимости параметра элементарной ячейки (кривая 1) и значений ширины запрещенной зоны для прямых (кривая 2) и непрямых (кривая 3) межзонных переходов от состава кристаллов твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$  при  $T = 300 \text{ K}$ .

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 ( $\rho$ ) полученных

образцов обнаруживают также зависимость величины  $\rho$  от состава образцов (см. таблицу). Важно подчеркнуть, что наиболее низкоомные образцы характерны для позиционно-упорядоченных фаз  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ , 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  $\rho$  возникает выраженная температурная зависимость удельного сопротивления, которая подчиняется типичному для компенсированных полупроводников закону [7,8]:

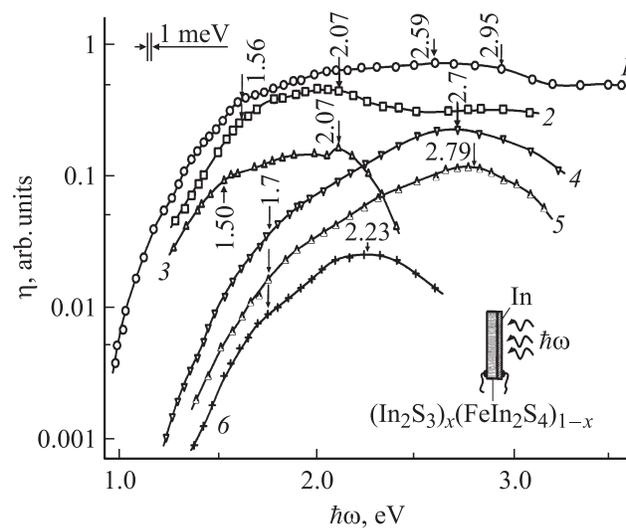
$$\rho = \rho_0 \exp(E_{A(D)}/kT), \quad (1)$$

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  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ . 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  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ .

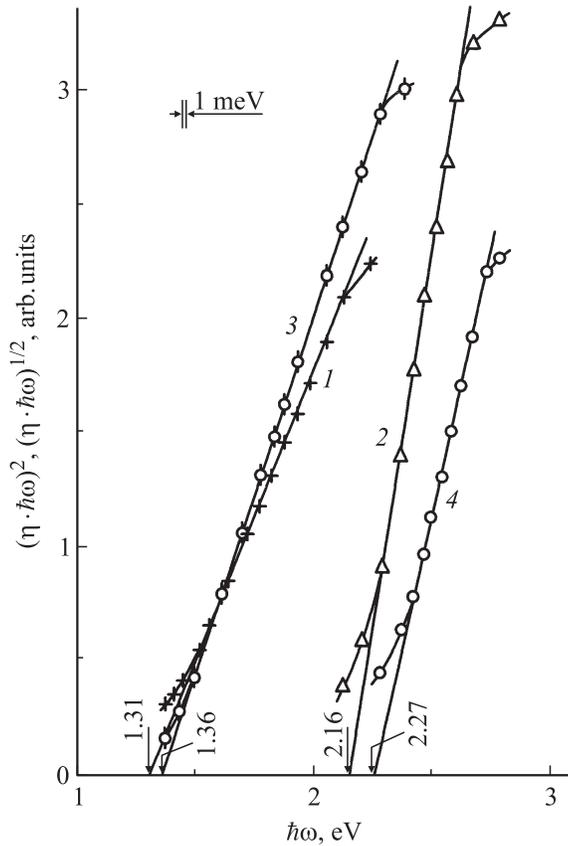
**5. Освещение поверхностно-барьерных структур** на основе твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$  сопровождается проявлением фотовольтаического эффекта, доминирующего при освещении структур со стороны барьеров из индия и серебра, причем знак фотонапряжения согласуется 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 ( $E_G^{\text{ind}}$ ) и прямыми ( $E_G^{\text{dir}}$ ) 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  $\text{In}_2\text{S}_3$  (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  $E_G^{\text{dir}}$  (кривая 2) и  $E_G^{\text{ind}}$  (кривая 3) от атомного состава компонент псевдобинарного разреза, построенного на соединениях  $\text{In}_2\text{S}_3$

и  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ . Видно, что ширина запрещенной зоны для неярких межзонных переходов  $E_G^{\text{ind}}$  практически не зависит от показателя состава  $x$ , тогда как ширина запрещенной зоны для прямых межзонных переходов  $E_G^{\text{dir}}$  с повышением содержания тройного соединения  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  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 фоточувствительности, определена зависимость параметров зонного спектра в зависимости от состава твердых растворов. Сделан вывод о перспективности использования впервые созданных фоточувствительных 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 Statistics* (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*<sup>†</sup>, *E.I. Terukov*<sup>†</sup>

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.