

# Физические свойства монокристаллов твердых растворов $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$ и поверхностно-барьерных структур на их основе

© И.В. Боднарь, Е.А. Кудрицкая, И.К. Полушина\*, В.Ю. Рудь\*, Ю.В. Рудь\*

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220069 Минск, Белоруссия

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

(Получена 27 ноября 1997 г. Принята к печати 30 декабря 1997 г.)

На монокристаллах тройных соединений  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и их твердых растворов исследованы электрические свойства, спектры фотолуминесценции. Определены: тип проводимости, подвижность, концентрации носителей заряда и энергии излучательных переходов в этих материалах. На основе монокристаллов изготовлены поверхностно-барьерные структуры и измерена вольтовая фоточувствительность.

## Введение

Тройные полупроводниковые соединения  $\text{CuInS}_2$  и  $\text{AgInS}_2$  в настоящее время утвердились уже как материалы для создания высокоэффективных тонкопленочных преобразователей и светодиодов линейно-поляризованного излучения [1,2]. В процессе развития технологии этих соединений были обнаружены различные фазы в системах  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ , которые могут возникать в определенных технологических условиях, и для получения высокоэффективных преобразователей процессами формирования и подавления различных фаз необходимо управлять. В этой связи возникает необходимость в изучении фундаментальных свойств таких соединений, как, например,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  [3–5]. В настоящей работе представлены результаты исследования некоторых физических свойств соединений  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$ , а также поверхностно-барьерных структур на основе этих материалов.

## Выращивание монокристаллов

Указанные соединения и их твердые растворы предварительно синтезировали двухтемпературным методом. Полученные после синтеза слитки перегружали в двойные кварцевые ампулы с коническим дном. Вакуумированную ампулу помещали в вертикальную двухзонную печь, в которой проводили выращивание монокристаллов. Температуру в зоне расплава поддерживали  $1390 \div 1420$  К, в зоне отжига —  $1100 \div 1120$  К. Ампулу с расплавом протягивали через фронт кристаллизации со скоростью  $0.26 \div 0.52$  мм/ч при градиенте температуры в зоне кристаллизации  $30 \div 40$  град/см. Выращенные монокристаллы имели диаметр  $12 \div 14$  мм и длину  $\sim 50$  мм.

## Рентгеновские исследования

Состав и однородность кристаллов определяли с помощью микронного рентгеноспектрального анализа. Установлено, что состав выращенных кристаллов трой-

ных соединений  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворов на их основе в пределах погрешности метода соответствует расчетному.

Структуру и параметры кристаллических решеток указанных материалов определяли рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали с использованием аппарата ДРОН-3М в излучении  $\text{CuK}_\alpha$  с никелевым фильтром. Проведенные исследования показали, что как тройные соединения  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ , так и твердые растворы  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$  кристаллизуются в кубической структуре типа шпинели. Разрешение высокоугловых линий на дифрактограммах свидетельствует о равновесности тройных соединений и гомогенности твердых растворов. Параметры элементарных ячеек, рассчитанные с использованием метода наименьших квадратов по линиям, для которых  $2\theta > 60^\circ$ , равны:  $a = 10.769$  Å для  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и  $a = 10.825$  Å для  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ . Параметр  $a$  в зависимости от состава ( $x$ ) изменяется линейно в соответствии с законом Вегарда.

## Электрические свойства монокристаллов

Электрические свойства исследовались в слабых постоянных электрическом и магнитном полях на образцах в виде прямоугольных параллелепипедов со средними размерами  $1 \times 2 \times 8$  мм<sup>3</sup>. Омический контакт изготавливался сплавлением чистого индия (температура  $\sim 200^\circ\text{C}$ , время  $\sim 3$  мин). Как показали измерения, результаты которых приведены в таблице, все кристаллы твердых растворов, как и исходные соединения  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ , имели электронный тип проводимости. Значения концентрации свободных электронов  $n$  в этих кристаллах охватывают широкий диапазон от  $10^{14}$  до  $10^{19}$  см<sup>-3</sup>. Измерения показывают, что значение  $n$  не имеет определенной корреляции с составом твердого раствора, т.е. с  $x$ , а скорее определяется, согласно [5], концентрацией доминирующих донорных дефектов  $V_S$ . Следует обратить внимание на величины холловской подвижности  $\mu$ , достаточно типичные для алмазоподобных полупроводников (см. таблицу). Поэтому можно

Электрические и люминесцентные свойства монокристаллов твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$

$x$	$T = 300 \text{ K}$		$T = 77 \text{ K}$		$E_g, \text{эВ}$ [5]
	$n, \text{см}^{-3}$	$\mu, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$\hbar\omega_m, \text{эВ}$	$\delta_{1/2}, \text{мэВ}$	
1.0	$2 \cdot 10^{16}$	240	1.22 (перегиб 1.35)	270	1.30
0.8	$7 \cdot 10^{14}$	75	1.09	160	—
0.6	$1 \cdot 10^{18}$	5	1.26 (перегиб 1.35)	280	—
0.2	$2 \cdot 10^{17}$	150	1.26 (перегиб 1.35)	230	—
0.0	$3 \cdot 10^{19}$	120	1.63	260	1.80

допустить, что в кристаллической структуре шпинели также имеются условия для эффективного транспорта носителей заряда. Этот вывод весьма важен, поскольку ранее считалось, что для реализации полупроводниковых свойств необходима алмазоподобная структура [6,7]. Для исследованных кристаллов, как и обычных полупроводников III-V и их аналогов, нами установлено, что с ростом  $n$  происходит уменьшение холловской подвижности электронов. Последнее может быть обусловлено усилением рассеяния на статических дефектах решетки, роль которых в образцах данной системы выполняют вакансии в подрешетке серы  $V_S$ .

## Исследование люминесценции

На образцах тройных соединений  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворах  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$  при возбуждении излучением аргонового лазера (с плотностью мощности  $P \approx 0.8 \text{ Вт/см}^2$ ) при 77 К наблюдалась фотолюминесценция (ФЛ), интенсивность которой быстро падала с ростом температуры. ФЛ регистрировалась от поверхностей свежего скола с той же стороны, на которую падал возбуждающий луч. Спектральные зависимости ФЛ хорошо воспроизводились при сканировании различных участков поверхности образцов (диаметр возбуждающего пятна  $\sim 0.2 \text{ мм}$ ), что свидетельствует об их однородности в отношении излучательных свойств. Следует также подчеркнуть и то обстоятельство, что интенсивность ФЛ при непрерывном возбуждении не обнаруживала какой-либо деградации. Типичные спектральные зависимости ФЛ приведены на рис. 1, а количественные параметры, положение максимума полосы  $\hbar\omega_m$  и полная ширина на полувысоте  $\delta_{1/2}$  приведены в таблице. Видно, что спектры ФЛ как для исходных соединений, так и для твердых растворов характеризуются достаточно широкими полосами. Найденные значения их полной ширины на полувысоте  $\delta_{1/2}$  позволяют считать, что излучательные переходы, ответственные за полосы ФЛ, неэлементарны. В пользу этого свидетельствует также то обстоятельство,

что для некоторых образцов на коротковолновом спаде дополнительно разрешается еще и четкий перегиб, связанный с изменениями в каналах рекомбинации. Энергия максимума полос ФЛ, как можно видеть из таблицы, во всех образцах оказалась меньше ширины запрещенной зоны  $E_g$  для исходных соединений [5]. Поэтому есть основания считать, что ФЛ в исследованных материалах связана с излучательными переходами неравновесных носителей на уровне дефектов решетки, удаленные от одной из свободных зон на  $0.08 \div 0.17 \text{ эВ}$ . Полученные результаты позволяют также отметить, что  $\hbar\omega_m$ , как и электрические характеристики кристаллов, не обнаруживает плавной зависимости от  $x$ . Это скорее всего отражает тот факт, что в области составов, соответствующих  $x < 0.2$ , рекомбинация обусловлена дефектами решетки одного типа, для которых энергия уровня оказывается нечувствительной к соотношению атомов меди и серебра в твердой фазе, и скорее всего это, в основном, дефекты в подрешетке серы.

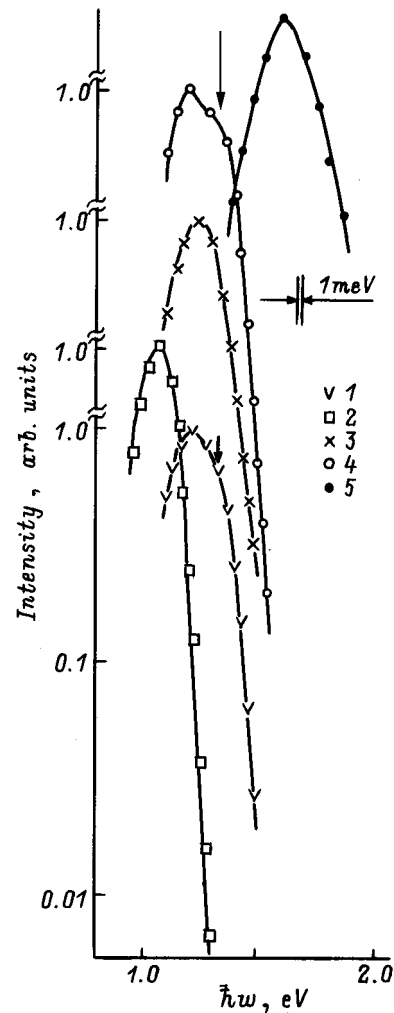
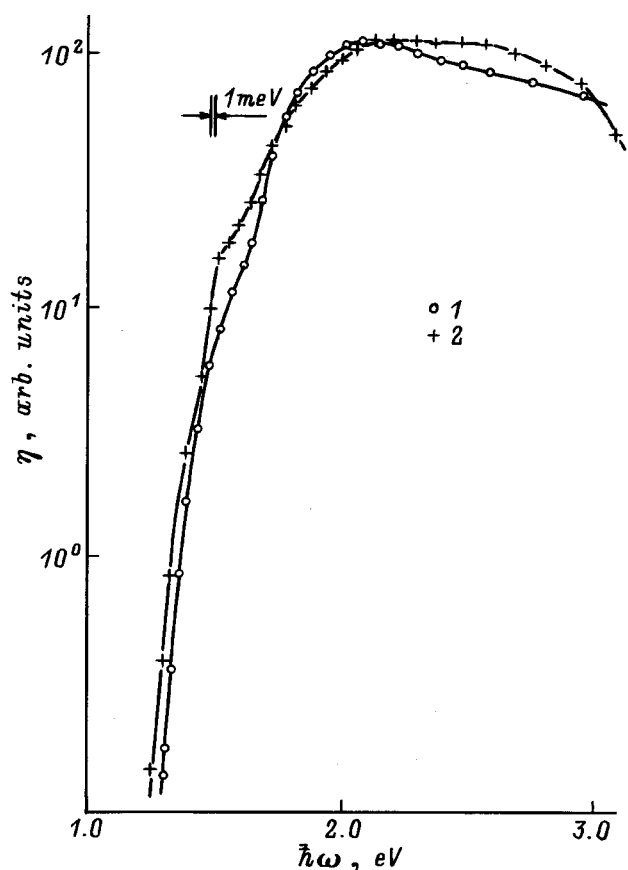


Рис. 1. Спектральные зависимости стационарной фотолюминесценции монокристаллов  $n\text{-Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$  при  $T = 77 \text{ K}$ .  $x$ : 1 — 1.0, 2 — 0.8, 3 — 0.6, 4 — 0.2, 5 — 0.0. Стрелками показан перегиб при 1.35 эВ.

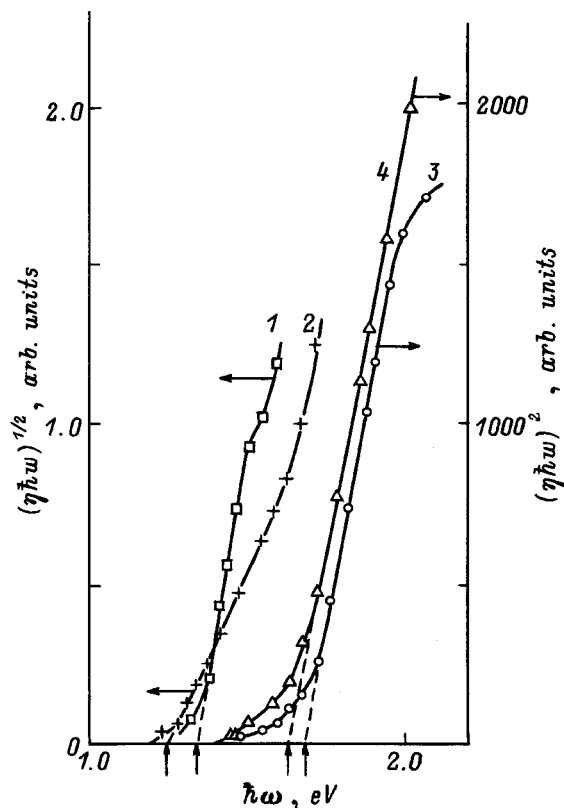
## Поверхностно-барьерные структуры

На кристаллах данной системы была также предпринята попытка создания первых фоточувствительных структур. Как показали наши исследования, фоточувствительные структуры могут быть получены вакуумным термическим осаждением чистого индия на поверхность скола кристалла без какого-либо его подогрева в процессе и после осаждения. Такой контакт характеризуется коэффициентом выпрямления до  $10^2$  при напряжениях смещения до 5 В, а при его освещении генерируется фотонапряжение, отвечающее положительной полярности на кристалле  $n-Cu_xAg_{1-x}In_5S_8$ .

На образцах с  $x = 1$  и 0.8 были получены структуры с максимальной вольтовой фоточувствительностью  $S_u \approx 10^2$  В/Вт при 300 К. Знак фотонапряжения не зависел ни от положения светового зонда, ни от энергии падающих фотонов, что указывает на отсутствие помимо поверхностного барьера других "паразитных" барьерных структур. При этом наибольшая фоточувствительность реализуется при освещении структур со стороны барьерного слоя металла. Типичные примеры спектральных зависимостей относительной квантовой



**Рис. 2.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования поверхностно-барьерных структур  $In/n-Cu_xAg_{1-x}In_5S_8$  при  $T = 300$  К. Воздействие естественным излучением вдоль нормали к поверхности со стороны барьерного контакта.  $x$ : 1 — 1.0, 2 — 0.8.  $\hbar\omega_m$ , эВ: 1 — 2.02; 2 — 2.15.



**Рис. 3.** Спектральные зависимости длинноволнового края относительной квантовой эффективности фотопреобразования поверхностно-барьерных структур  $In/n-Cu_xAg_{1-x}In_5S_8$  при  $T = 300$  К.  $x$ : 1, 3 — 1.0; 2, 4 — 0.8. Полученные экстраполяцией линейных участков отсечки на оси энергий (указаны стрелками) соответствуют значениям 1.28, 1.34, 1.62, 1.68 эВ.

эффективности фотопреобразования  $\eta$  в условиях слабого сигнала, когда фотоответ пропорционален плотности падающего на структуру светового потока, приведены на рис. 2. Как и в случае структуры на основе тройного соединения (кривая 1), так и для структуры из твердого раствора (кривая 2) спектр фоточувствительности, нормированной на число падающих фотонов, имеет широкополосный характер. Быстрый рост фоточувствительности в обеих структурах начинается при энергии фотонов  $\hbar\omega > 1.2$  эВ. Спектральные контуры фоточувствительности для барьеров, созданных на кристаллах различного состава, оказались сходными. Максимальная фоточувствительность в них достигается при энергиях  $\hbar\omega \approx 2.0$  эВ, что оказывается выше  $E_g$  исходных соединений (см. таблицу). Высокая квантовая эффективность фотопреобразования в глубине фундаментального поглощения указывает на то, что полученные энергетические барьеры достаточно эффективно подавляют влияние поверхностной рекомбинации, которая проявилась в резких коротковолновых спадах фотопроводимости [5]. Это обстоятельство указывает на то, что такие барьеры на кристаллах  $Cu_xAg_{1-x}In_5S_8$  могут применяться в качестве широкополосных фотопреобразователей естественного излучения в диапазоне энергий  $\hbar\omega = 1.8 \div 2.7$  эВ.

Длинноволновый край fotocувствительности типичных структур в координатах  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$  и  $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$  показан на рис. 3. Результаты этого анализа сходны с полученными для коэффициента оптического поглощения исходных соединений  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  в работе [5]. Как видно из рис. 3 (кривые 1 и 2), экспериментальные спектры  $\eta(\hbar\omega)$  спрямляются в координатах  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ . Это позволяет сделать вывод о том, что межзонные переходы в тройном соединении  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и в твердом растворе (на примере состава с  $x = 0.8$ ) — не прямые, и экстраполяцией  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$  можно получить значения энергии для не прямых оптических переходов: 1.28 эВ для  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и 1.34 эВ для  $\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{In}_5\text{S}_8$  при 300 К. Высокоэнергетичный участок спектральный зависимостей  $\eta(\hbar\omega)$  спрямляется в координатах  $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ , и аналогичная экстраполяция (кривые 3 и 4, рис. 3) позволяет оценить энергии прямых оптических переходов для  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  — 1.62 эВ и для  $\text{Cu}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}\text{In}_5\text{S}_8$  — 1.68 эВ. Полученная нами из фотоэлектрических измерений оценка энергии межзонных переходов для тройного соединения  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  удовлетворительно согласуется с результатами традиционного анализа коэффициента оптического поглощения [5], а наблюдаемое расхождение этих оценок может быть следствием отклонений от стехиометрии. Последнее требует проведения дополнительных исследований.

Важно отметить, что при образовании твердых растворов характер межзонного поглощения остается таким же, как и в исходных соединениях.

## Список литературы

- [1] К. Чопра, С. Дас. *Тонкопленочные солнечные элементы* (М., Мир, 1986).
- [2] Ю.В. Рудь, З.А. Паримбеков. *ЖТФ*, **54**, 2253 (1984).
- [3] M. Robbins, M.A. Miksovsky. *Mater. Res. Bull.*, **6**, 359 (1971).
- [4] C. Paorici, L. Zanotti, N. Romeo, G. Sberveglieri, L. Tarricone. *Mater. Res. Bull.*, **12**, 1207 (1977).
- [5] A. Usujima, S. Takeuchi, S. Endo, T. Trie. *Japan J. Appl. Phys.*, **20**, 505 (1981).
- [6] Н.А. Горюнова. *Химия алмазоподобных полупроводников* (Л., ЛГУ, 1963).
- [7] Ф.П. Кесаманлы, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **27**, 1761 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

## Physical properties of $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$ solid solution single crystals and related surface-barrier structures

I.V. Bodnar, E.A. Kudritskaya, I.K. Polushina\*,  
V.Yu. Rud\*, Yu.V. Rud\*

Belarus State University of Information  
Science and Radioelectronics,  
220069 Minsk, Belarus

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