

Фоточувствительные структуры на основе соединения $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$

© И.В. Боднар[¶], Г.А. Ильчук⁺, В.Ю. Рудь^{*¶}, Ю.В. Рудь⁺

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220072 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 9 апреля 2003 г. Принята к печати 21 апреля 2003 г.)

Методом Бриджмена (горизонтальный вариант) выращены кристаллы тройного соединения $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$. Проведены измерения кинетических коэффициентов и впервые созданы фоточувствительные структуры на основе полученных кристаллов. Определены фотоэлектрические параметры твердотельных поверхностно-барьерных структур и фотоэлектрохимических ячеек, оценена ширина запрещенной зоны для соединения $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ и обсуждается характер межзонных переходов в этом соединении. Показано, что разработанные структуры могут применяться в фотодетекторах естественного излучения.

1. Введение

Детальные исследования в системах соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ привели к тому, что наряду с достаточно широко известными тройными соединениями $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ появились сведения о существовании целого ряда полупроводниковых фаз типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_n^{\text{III}}\text{C}_m^{\text{VI}}$, где n и m — натуральные числа [1–5]. Анализ взаимодействия в этих системах показал, что при изменении их состава возникают области стабильности позиционно упорядоченных фаз, когда изменение индексов n и m приводит к образованию новых полупроводниковых соединений [5]. Новые вещества, как и соединения $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ [6,7], могут оказаться перспективными материалами при решении проблем современной оптоэлектроники и солнечной фотознергетики.

В настоящей работе представлены результаты исследования физических свойств нового полупроводникового соединения $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ и структур на его основе.

2. Экспериментальная часть

Кристаллы тройного соединения $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ выращивали направленной кристаллизацией расплава (горизонтальный вариант метода Бриджмена). Металлические компоненты серебро и индий марки В4 (в кварцевой лодочке) и сера — В5 находились в разных частях вакуумированной кварцевой ампулы. Серу брали с избытком относительно стехиометрии, необходимым для создания паров над образовавшимся расплавом с давлением 1.5–2.0 атм. Ампулу размещали в двухзонной горизонтальной печи с независимо регулируемые зонами. Температуру зоны с металлическими компонентами поддерживали на уровне ~ 1380 К. Температуру зоны, где находилась сера, повышали со скоростью 50 К/ч до 700 К, затем выдерживали 2 ч для протекания химической реакции между серебром, индием и серой. Для бо-

лее полного протекания указанной реакции температуру этой зоны повышали с той же скоростью до ~ 800 К с повторной выдержкой 1 ч. После этого проводили направленную кристаллизацию путем понижения температуры расплава со скоростью ~ 3 К/ч до 1000 К и при этой температуре осуществляли гомогенизирующий отжиг образовавшихся кристаллов в течение 300 ч. Полученные кристаллы были крупноблочными с размером отдельных блоков $15 \times 8 \times 5$ мм³.

Состав выращенных кристаллов определяли с помощью химического анализа по методикам, предложенным в работах [8–10]. Содержание элементов в полученных кристаллах ($\text{Ag} : \text{In} : \text{S} = 3.54 : 37.78 : 58.68$ ат% соответственно) удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте ($\text{Ag} : \text{In} : \text{S} = 3.45 : 37.83 : 58.72$ ат%). Распределение элементов по длине кристалла в пределах погрешности измерений является однородным.

Структуру и параметры элементарной ячейки полученных кристаллов устанавливали с помощью рентгеновского анализа. Рентгеновские измерения проводили на дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении с Ni-фильтром. Дифрактограммы, измеренные на разных частях кристалла, соответствовали кубической структуре типа шпинели с параметром элементарной ячейки $a = 10.797 \pm 0.002$ Å.

Кристаллы $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ по знаку термоэдс имели n -тип проводимости с удельным сопротивлением $\rho \approx (2-5) \cdot 10^{-2}$ Ом·см, концентрацией носителей заряда $n \approx (3-5) \cdot 10^{18}$ см⁻³ и подвижностью $\mu_n \approx 30-40$ см²/(В·с) при $T = 300$ К для образцов, вырезанных из разных участков слитка.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Итогом исследований контактных явлений на выращенных кристаллах $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ явилось обнаружение выпрямляющих и фотовольтаических свойств контакта

[¶] E-mail: chemzav@gw.bsuir.unibel.by

^{¶¶} E-mail: rudvas@spbstu.ru

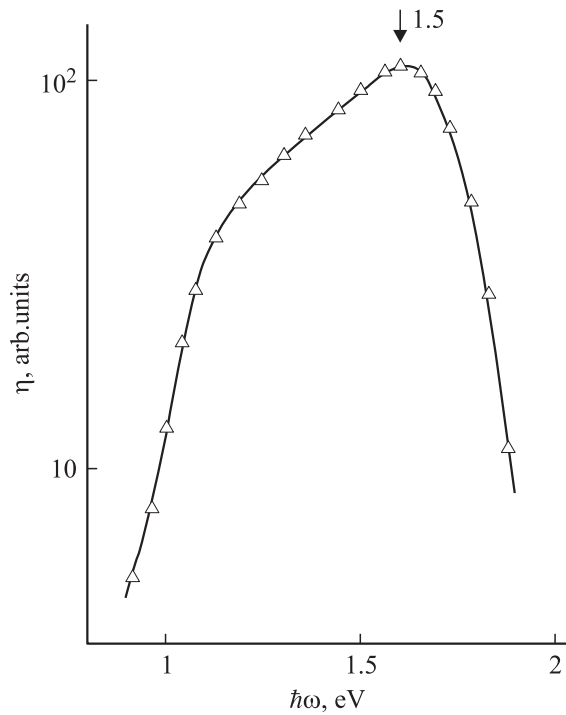


Рис. 1. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры $In/AgIn_{11}S_{17}$ при 300 К. Освещение структуры производилось со стороны барьерного контакта.

тонких слоев металлического индия ($d \approx 1-3$ мкм) с поверхностью естественного скола. В табл. 1 приведены параметры впервые созданных поверхностно-барьерных структур $In/AgIn_{11}S_{17}$. Как показали измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ), указанные структуры обладают выпрямлением, причем пропускному направлению отвечает отрицательная полярность внешнего смещения на полупроводнике. Коэффициент выпрямления (K) в этих структурах, определенный как отношение прямого и обратного токов при напряжениях $U \approx 0.5$ В, оказался невысоким и составляет ~ 5 . Прямая ветвь ВАХ полученных структур при $U > 0.3$ В подчиняется закону

$$U = U_0 + IR_0. \quad (1)$$

Величина остаточного сопротивления R_0 полученных структур приведена в табл. 1, а напряжение отсечки $U_0 \approx 0.4$ В.

При освещении таких структур наблюдается фотовольтаический эффект с положительной полярностью фотонапряжения на барьерном контакте, что согласуется с направлением выпрямления. Максимальная величина вольтовой фоточувствительности (S_u^{max}) для лучших поверхностно-барьерных структур приведена в табл. 1. Для полученных барьеров $In/AgIn_{11}S_{17}$ максимальное фотонапряжение достигается при их освещении со стороны индиевого контакта.

На рис. 1 приведена спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразова-

ния $\eta(\hbar\omega)$ для структуры $In/AgIn_{11}S_{17}$ при $T = 300$ К при ее освещении со стороны барьерного контакта. Видно, что представленная зависимость $\eta(\hbar\omega)$ для таких структур имеет вид кривых с максимумом при энергии фотонов $\hbar\omega_{max}$. Быстрый рост фоточувствительности начинается при энергии $\hbar\omega \approx 0.9$ эВ, причем длинноволновый край этих спектров подчиняется закону Фаулера [11] (рис. 2) и его можно связать с фотоэмиссией. Экстраполяция зависимости $\eta^{1/2}(\hbar\omega)$ к нулю позволяет определить высоту энергетического барьера ϕ_b для структур $In/AgIn_{11}S_{17}$. Значение ϕ_b для указанных структур приведено в табл. 1.

Таблица 1. Фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерной структуры на основе соединения $AgIn_{11}S_{17}$ при 300 К

Структура	$R_0, \text{ Ом}$	$\hbar\omega_{max}, \text{ эВ}$	$\phi_b, \text{ эВ}$	$\delta, \text{ эВ}$	$S_u^{max}, \text{ В/Вт}$
$In/AgIn_{11}S_{17}$	75	1.57	0.82	0.6	0.02

Следует также отметить и вторую особенность спектральной зависимости $\eta(\hbar\omega)$ для полученной поверхностно-барьерной структуры: наличие достаточно резкого коротковолнового спада фоточувствительности, который проявляется как при освещении структур со стороны барьерного контакта, так и со стороны кристалла.

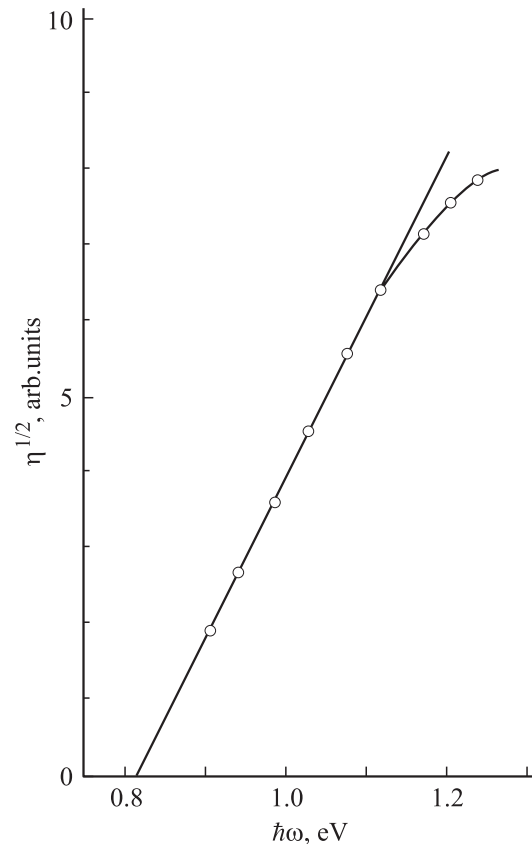


Рис. 2. Зависимость $\eta^{1/2} = f(\hbar\omega)$ для поверхностно-барьерной структуры $In/AgIn_{11}S_{17}$ при 300 К.

Таблица 2. Фотоэлектрические свойства структуры $\text{H}_2\text{O}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ и энергии межзонных переходов для соединения $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ при 300 К

Структура	$\hbar\omega_{\max}$, эВ	δ , эВ	S , эВ ⁻¹	S_u^{\max} , В/Вт	E_g^{in} , эВ	E_g^{dir} , эВ
$\text{H}_2\text{O}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$	3–3.4	~ 1.2	12	1900	1.83	2.48

Проведенные исследования показали, что энергетическое положение коротковолнового спада η в структурах $\text{In}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ практически не зависит от геометрии освещения. Это обстоятельство позволяет считать, что созданные барьеры не обеспечивают подавления влияния поверхностной рекомбинации фотогенерированных пар, которая, по-видимому, и ответственна за коротковолновый спад η при $\hbar\omega > \hbar\omega_{\max}$.

В табл. 1 приведены значения полной ширины спектров $\eta(\hbar\omega)$ на их полувысоте (δ). Видно, что для структур на основе тройного соединения $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ спектр fotocувствительности, нормированный на число падающих фотонов, имеет широкополосный характер.

Наряду с твердотельными поверхностно-барьерными структурами на кристаллах $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ была изучена также возможность создания фотоэлектрохимических ячеек (ФЭХЯ) [12,13]. В качестве электролита использовалась дистиллированная вода с добавлением NaCl , которая приводилась в прямой контакт со сколотой поверхностью кристаллов, снабженных омическим контактом. Для изоляции электролита от омического контакта последний покрывался диэлектрическим лаком. В качестве контрэлектрода в ФЭХЯ использовался заостренный платиновый проводник. Измерения fotocувствительности ФЭХЯ $\text{H}_2\text{O}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ проводились на модулированном ($f \approx 20$ Гц) освещении со стороны контрэлектрода неполяризованным излучением [13]. Все созданные ФЭХЯ обнаружили более высокие, чем твердотельные структуры, выпрямление электрического тока ($K \approx 20$ при $U \approx 10$ В) и фотовольтаический эффект. Как видно из данных табл. 2, максимальная вольтовая fotocувствительность ФЭХЯ на несколько порядков выше, чем для поверхностно-барьерной структуры $\text{In}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$. Следует также отметить отсутствие какой-либо деградации фотоэлектрических параметров изготовленных ФЭХЯ.

Типичные для созданных ФЭХЯ спектры $\eta(\hbar\omega)$ при освещении их неполяризованным излучением со стороны электролита представлены на рис. 3. Видно, что приведенный спектр существенно отличается от аналогичного спектра для поверхностно-барьерной структуры, созданной на этих же кристаллах (рис. 1). Действительно, в области $\hbar\omega < 2$ эВ для ФЭХЯ $\text{H}_2\text{O}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ возникает практически экспоненциальное возрастание зависимости $\eta = f(\hbar\omega)$. Этому возрастанию можно сопоставить крутизну S , определяемую из соотношения

$$S = \Delta(\ln \eta) / \Delta(\hbar\omega). \quad (2)$$

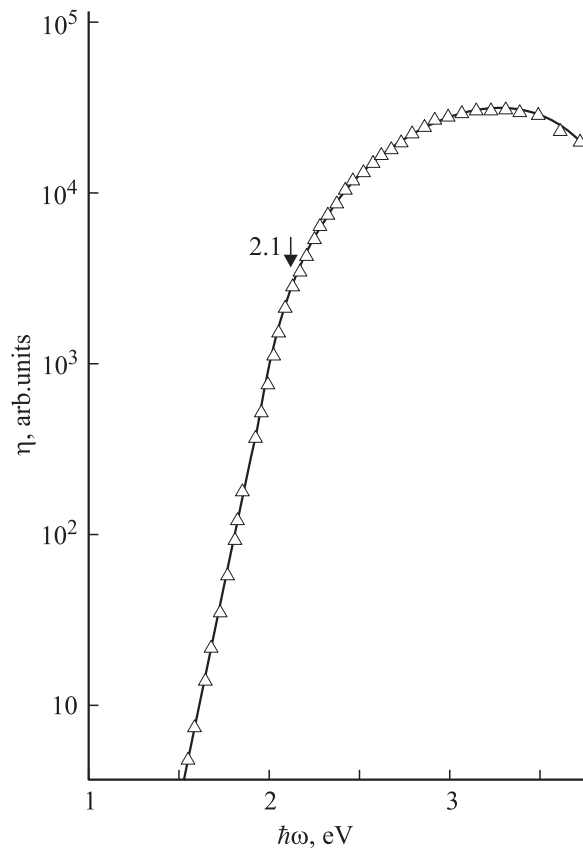


Рис. 3. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования ячеек $\text{H}_2\text{O}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ при 300 К. Освещение структуры производилось со стороны электролита.

Основным отличием спектров fotocувствительности ФЭХЯ, полученных на кристаллах $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ по отношению к рассмотренным для поверхностно-барьерных твердотельных структур, следует считать отсутствие выраженного коротковолнового спада η . Последнее дает основание считать, что эффективность разделения и сбора фотогенерированных пар в барьерах полупроводник/электролит оказывается намного выше, чем для твердотельных структур $\text{In}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$. В табл. 2 указан спектральный диапазон максимальной fotocувствительности $\hbar\omega_{\max}$ ФЭХЯ. Величина δ наряду с высокими значениями S_u^{\max} для таких ячеек, определенная из спектров $\eta(\hbar\omega)$, оказалась значительно выше, чем для поверхностно-барьерных структур (табл. 1).

На рис. 4 представлены спектральные зависимости $\eta(\hbar\omega)$ для ФЭХЯ, построенные в координатах $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ и $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$. Предполагая, что эти зависимости в основном определяются процессами межзонного поглощения, на основании существующей теории [14] можно оценить характер межзонных переходов и ширину запрещенной зоны тройного соединения $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$. Видно, что в более длинноволновой области спектра рост fotocувствительности ФЭХЯ спрямляется в координатах $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$. Это позволяет пред-

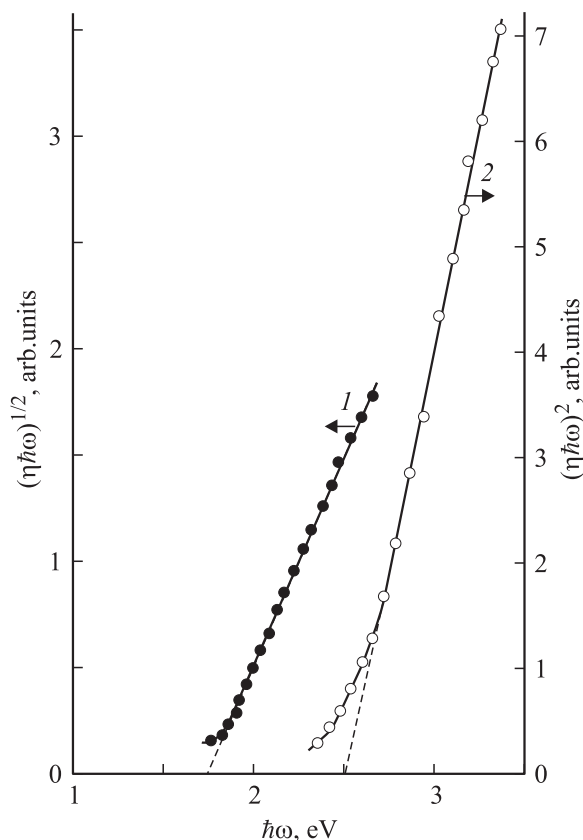


Рис. 4. Зависимости: 1 — $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ и 2 — $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ для ячеек $\text{H}_2\text{O}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ при 300 К.

положить, что длинноволновый край $\eta(\hbar\omega)$ определяется непрямими межзонными переходами в тройном соединении $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$, а из экстраполяции $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ определить ширину запрещенной зоны E_g^{in} для таких переходов. Значения E_g^{in} приведены в табл. 2. Из рис. 4 также видно, что более коротковолновая часть спектра фоточувствительности ФЭХЯ уже подчиняется квадратичной зависимости $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$. Поэтому есть основания связывать эту особенность с наступлением прямых межзонных переходов, а из экстраполяции зависимости $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ оценить энергию прямых межзонных переходов (E_g^{dir}) для указанного соединения. Результаты этой оценки даны в табл. 2.

4. Заключение

Таким образом, на кристаллах тройного соединения $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ впервые созданы фоточувствительные барьеры Шоттки $\text{In}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ и фотоэлектрохимические ячейки $\text{H}_2\text{O}/\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ и исследованы их фотоэлектрические свойства. Сделан вывод о характере межзонных переходов в указанном соединении и оценена ширина запрещенной зоны. Показано, что созданные структуры могут использоваться в качестве селективных и широкополосных фотодетекторов естественного излучения.

Работа выполнена при поддержке ОФН РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“ и INTAS 01-283.

Список литературы

- [1] И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев. ЖПС, **69**, 519 (2002).
- [2] C. Rincon, S.M. Wasim, G. Marin, R. Marques. *Book of Abstracts of 13 ICTMC* (Paris, 2002) p. 83.
- [3] S.M. Wasim, G. Marin, C. Rincon, R. Marques, C. Torres, A. Rincon. *Book of Abstracts of 13 ICTMC* (Paris, 2002) p. 205.
- [4] N.M. Gasanly, A. Serpengurel, A. Audinly, O. Gurli, I. Vilmax. *J. Appl. Phys.*, **85**, 3198 (1999).
- [5] S.B. Tsang, S.H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yochida. *Phys. Rev. B*, **57**, 9642 (1998).
- [6] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications* (N. Y., Pergamon Press, 1975).
- [7] *Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications*, ed. by T.J. Coutts, L.L. Kazmerskii, S. Wagner (Amsterdam, Elsevier, 1986).
- [8] Н.Н. Ищенко, Л.Г. Старобинец, Л.И. Ганаго. Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, № 5, 132 (1977).
- [9] Л.Г. Старобинец, Н.Н. Ищенко, Л.И. Ганаго. Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, № 1, 111 (1988).
- [10] П.П. Киш, С.Т. Орловский. ЖАХ, **17**, 1057 (1962).
- [11] Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника* (М., Мир, 1963).
- [12] Ю.Я. Гуревич, Ю.В. Плесков. *Фотоэлектрохимия полупроводников* (М., Наука, 1976).
- [13] Ю.В. Рудь, М. Таиров. ФТП, **21**, 615 (1987).
- [14] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).

Редактор Т.А. Полянская

Photosensitive structures based on $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$ compounds

I.V. Bodnar, G.A. Ilchuk⁺, V.Yu. Rud^{*}, Yu.V. Rud⁺

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