

Фоточувствительные структуры на монокристаллах MnIn_2S_4 : создание и свойства

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

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 19 марта 2009 г. Принята к печати 26 марта 2009 г.)

Методом направленной кристаллизации близкого к стехиометрии расплава выращены однородные монокристаллы тройного соединения MnIn_2S_4 . Решена проблема создания фоточувствительных структур и выполнены первые исследования спектров фоточувствительности, которые позволили сделать вывод о характере межзонных оптических переходов в этом полупроводнике и оценить значения ширины запрещенной зоны для прямых и непрямых переходов. Отмечены возможности применений разработанных новых структур в широкополосных фотопреобразователях оптических излучений.

PACS: 72.40.+w, 85.60.Gz, 81.05.Hd

В семействе многокомпонентных алмазоподобных полупроводников имеется обширный и малоизученный класс полумагнитных тройных соединений типа $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$, где A^{II} — Mn, Fe, Co, Ni; B^{III} — Ga, In; C^{VI} — S, Se, Te, и твердых растворов на их основе [1–6]. Эти новые материалы пока находятся в стадии технологических разработок и лабораторных исследований, которые могут выявить новые перспективы в создании управляемых магнитными полями оптоэлектронных систем следующего поколения.

В настоящей работе сообщается о получении первых фоточувствительных структур на основе одного из соединений $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$ — MnIn_2S_4 и представлены результаты первых исследований фотоэлектрических свойств поверхностно-барьерных структур In/ MnIn_2S_4 .

1. Развита в работе технология выращивания монокристаллов MnIn_2S_4 состоит из двух этапов. На первом этапе проводился синтез соединения MnIn_2S_4 из исходных компонент двухтемпературным методом. При этом навески марганца и индия помещались в кварцевую лодочку, которая затем располагалась в одной зоне ампулы, а в другой ее зоне помещалась навеска серы, взятая с избытком по отношению к стехиометрии MnIn_2S_4 , после чего ампула откачивалась до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па и помещалась в двухзонную горизонтальную печь. Температура зоны с металлическими компонентами поддерживалась на уровне 1380–1400 К, а температура зоны с источником серы при этом повышалась со скоростью ~ 100 К/ч до 660–700 К и для завершения реакции взаимодействия марганца и индия с серой выдерживалась в течение ~ 2 ч. Наконец, для полного протекания межатомного взаимодействия температура в этой зоне с той же скоростью повышалась до 950 К и в этих условиях проводилась дополнительная выдержка в течение 1 ч.

После этого этапа температура лодочки с продуктом взаимодействия металлов с серой понижалась до 800 К и охлаждение системы протекало в режиме выключенной печи.

На втором этапе слиток MnIn_2S_4 подвергался измельчению и помещался в двойную кварцевую ампулу, причем внутренняя имела цилиндрический капилляр, который служил для зарождения монокристаллической затравки. После вакуумирования внутренней ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее помещали во вторую кварцевую ампулу большего диаметра, которую также вакуумировали. К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем.

Температуру в печи повышали до 1380–1400 К и для гомогенизации расплава выдерживали при этой температуре 2 ч, после чего проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью ~ 2 К/ч до полного завершения фазового перехода расплав→кристалл. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1020 К в течение 150 ч. Выращенные в таком режиме монокристаллы MnIn_2S_4 имели диаметр ~ 14 мм и длину ~ 40 мм.

Элементный состав полученных монокристаллов MnIn_2S_4 определен с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке „Самеса-SX 100“. Относительная погрешность определения концентрации элементов не превышала ± 5 ат%. Результаты анализа показали, что концентрация элементов в выращенных монокристаллах MnIn_2S_4 (Mn : In : S = 14.12 : 28.20 : 57.68 ат%) контролируется составом компонент в исходной шихте (Mn : In : Se = 14.29 : 28.57 : 57.14 ат%) и при этом не обнаруживается его существенных отклонений в разных точках кристалла, что свидетельствует о его однородности.

Равновесность и параметры элементарной ячейки монокристаллов MnIn_2S_4 определяли рентгеновским ме-

[¶] E-mail: rudvas@spbstu.ru

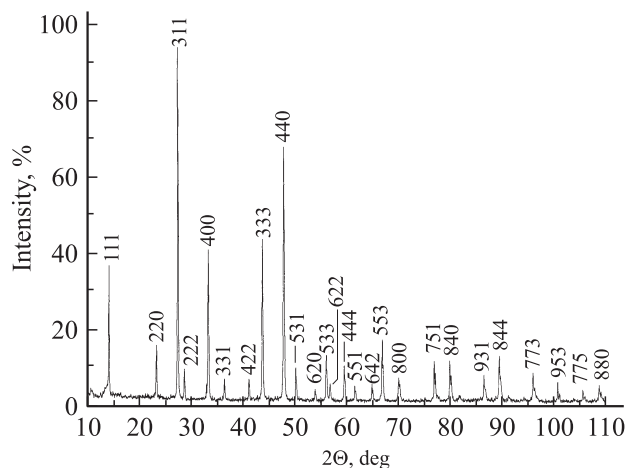


Рис. 1. Дифрактограмма кристалла MnIn_2S_4 ($T = 300 \text{ K}$).

тодом. Дифрактограммы регистрировались на автоматически управляемом с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Образцы для рентгеновских измерений приготавливались растиранием монокристаллов и последующей прессовкой, а снятие возникающих в результате растирания и прессовки механических напряжений проводилось их вакуумной термообработкой при $T = 650 \text{ K}$ в течение $\sim 2 \text{ ч}$.

Результаты рентгеновского анализа кристаллов MnIn_2S_4

$2\theta_{\text{exp}}$, град	$2\theta_{\text{calc}}$, град	d_{exp} , Å	d_{calc} , Å	I/I_0 , %	hkl
14.32	14.30	6.1798	6.1903	37	111
23.48	23.45	3.7856	3.7908	16	220
27.58	27.57	3.2314	3.2325	100	311
28.84	28.82	3.0932	3.0952	10	222
33.42	33.40	2.6804	2.6805	41	400
36.52	36.50	2.4583	2.4596	7	331
41.25	41.21	2.1867	2.1886	7	422
43.82	43.84	2.0642	2.0634	43	333
47.97	47.96	1.8949	1.8952	68	440
50.32	50.30	1.8117	1.8123	10	531
54.06	54.05	1.6949	1.6952	4	620
56.23	56.21	1.6345	1.6350	13	533
56.94	56.92	1.6158	1.6163	6	622
59.70	59.70	1.5475	1.5475	11	444
61.72	61.73	1.5016	1.5014	5	551
65.04	65.04	1.4328	1.4328	6	642
67.00	66.98	1.3955	1.3959	17	553
70.18	70.16	1.3400	1.3402	7	800
76.96	76.95	1.2379	1.2380	12	751
79.96	79.96	1.1988	1.1988	12	840
86.52	86.52	1.1239	1.1239	8	931
89.47	89.48	1.0944	1.0944	13	844
95.99	95.99	1.0366	1.0366	9	773
100.79	100.78	0.9997	0.9998	6	953
105.63	105.64	0.9668	0.9668	4	775
108.75	108.73	0.9476	0.9477	5	880

Типичные результаты рентгеновских исследований приведены на рис. 1 и в таблице. Видно, что на представленной дифрактограмме проявляются рефлексы отражения, характерные для кубической структуры шпинели. Параметр элементарной ячейки, рассчитанный методом наименьших квадратов для рефлексов при углах $2\theta > 60^\circ$, равен $a = 10.722 \pm 0.005 \text{ Å}$ для MnIn_2S_4 . Наблюдаемое на дифрактограммах (рис. 1) разрешение высокоугловых рефлексов указывает на равновесность выращенных с помощью развитой методики направленной кристаллизации расплава монокристаллов MnIn_2S_4 .

2. Выращенные из близкого к стехиометрии соединения расплава монокристаллы MnIn_2S_4 обычно имеют при $T = 300 \text{ K}$ электронный тип проводимости, как и в случае образцов, полученных из газовой фазы [5,6]. Удельное сопротивление выращенных направленной кристаллизацией монокристаллов MnIn_2S_4 оказалось достаточно высоким $\rho \approx 10^9 - 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, но все же несколько ниже, чем в случае их получения из газовой фазы [5,6]. В диапазоне $300 - 450 \text{ K}$ удельное сопротивление монокристаллов MnIn_2S_4 подчиняется экспоненциальному закону

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right), \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, а E_d — энергия активации донорных центров. Для полученных нами монокристаллов MnIn_2S_4 энергия активации донорных центров, оцененная в предположении их высокой компенсации акцепторными центрами [7], достигает величин $E_d \approx 0.4 - 0.5 \text{ эВ}$ для разных образцов, что удовлетворительно согласуется с результатами [6]. Обращает на себя внимание тот факт, что электрические свойства MnIn_2S_4 оказались весьма близкими для газофазной [5,6] и расплавной методик выращивания этих кристаллов. Учет близости электрических свойств выращенных из близкого к стехиометрии MnIn_2S_4 расплава и из газовой фазы [6] позволяет считать, что электрические свойства этого соединения определяются собственными точечными дефектами кристаллической решетки, а детальное изучение влияния параметров технологических процессов на свойства MnIn_2S_4 может дать ответ относительно возможностей управления физическими параметрами таких полупроводников посредством изменения условий кристаллизации.

3. Исследование контактных явлений на кристаллах MnIn_2S_4 позволило установить, что контакт термически осажденных в вакууме тонких слоев индия ($d \approx 1 \text{ мкм}$) на поверхность естественных сколов или механически полированную поверхность выращенных кристаллов обнаруживает выпрямление и фотовольтаический эффект. Омический контакт на таких кристаллах удалось получить химическим осаждением слоев чистой меди или нанесением серебряной пасты на поверхность скола, а также на механически полированную поверхность.

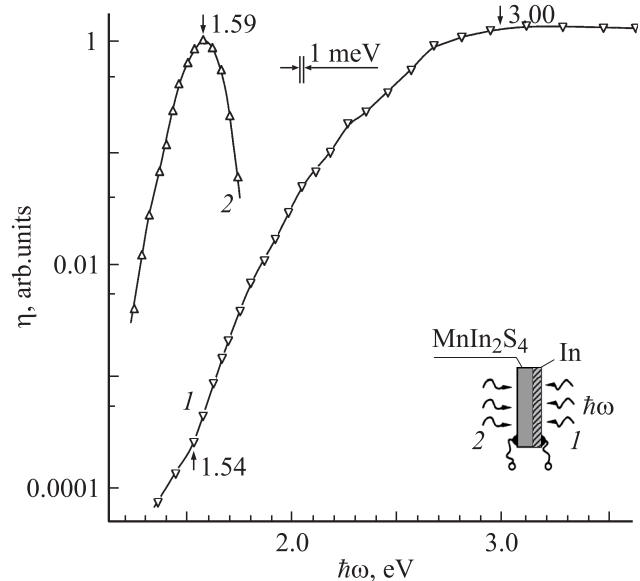


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур $In/MnIn_2S_4$. Освещение структуры со стороны энергетического барьера (1) и со стороны кристалла подложки (2). На вставке схематически представлено строение поверхностно-барьерной структуры и исследованные геометрии фоторегистрации: 1 — освещение со стороны барьерной пленки, 2 — освещение со стороны кристалла подложки. Стрелками указано энергетическое положение спектральных особенностей.

Спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования η рассчитаны как отношение фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов на регистрирующую поверхность структур $In/MnIn_2S_4$ при постоянном или модулированном (20 Гц) излучении лампы накаливания с последующим выделением излучения с требуемой энергией фотонов монохроматором SPM-2 с кварцевой призмой. При исследовании спектров $\eta(\hbar\omega)$ полученных структур реализовано спектральное разрешение не хуже 1 мэВ.

Исследование стационарных вольт-амперных характеристик структур $In/MnIn_2S_4$, изготовленных на монокристаллических пластинах $MnIn_2S_4$ со средними размерами $\sim 0.5 \times 5 \times 5$ мм, показало, что полученные поверхностно-барьерные структуры обладают выпрямлением, характеризуемым отношением прямого тока к обратному $K \approx 5$ при напряжениях смещения $|U| \approx 10$ В. При освещении воспроизводимо наблюдается фотовольтаический эффект, при котором кристалл подложки заряжается отрицательно, что соответствует направлению выпрямления. Фоточувствительность лучших структур достигает ≈ 100 В/Вт при $T = 300$ К, причем знак фотонапряжения не зависит от энергии фотонов и места падения светового зонда на поверхность структур. Это обстоятельство позволяет считать, что полученные спектры относительной квантовой эф-

фективности $\eta(\hbar\omega)$ определяются свойствами барьеров индия с поверхностью $MnIn_2S_4$.

Типичные спектры $\eta(\hbar\omega)$ для одной из полученных структур в двух геометриях освещения приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2 (кривая 1), при освещении структур $In/MnIn_2S_4$ со стороны барьера фоточувствительность проявляется в широком спектральном диапазоне 1.3–3.6 эВ, тогда как переход к освещению со стороны кристалла $\eta(\hbar\omega)$ приводит к тому, что спектр $\eta(\hbar\omega)$ становится селективным и его максимум $\hbar\omega^m \approx 1.59$ эВ (рис. 2, кривая 2) по мере снижения толщины подложек смещается в коротковолновую область. Коротковолновый спад фоточувствительности следует связывать с ростом коэффициента оптического поглощения, в результате чего область фотогенерации неравновесных носителей заряда все больше удаляется от активной области структуры и происходит понижение η . Полная ширина спектров $\eta(\hbar\omega)$ на их полувысоте (рис. 2, кривые 1 и 2) в случае освещения барьеров со стороны кристалла подложки $MnIn_2S_4$ $\delta \approx 0.3$ эВ при толщине подложки ~ 2 мм оказывается существенно ниже, чем при освещении этой же структуры со стороны барьера. Наблюдаемый спад η указывает на быстрое увеличение коэффициента оптического поглощения в кристалле $MnIn_2S_4$ при $\hbar\omega > 1.6$ эВ, что может быть связано с наступлением межзонных переходов. Как видно из рис. 2, при освещении структур $In/MnIn_2S_4$

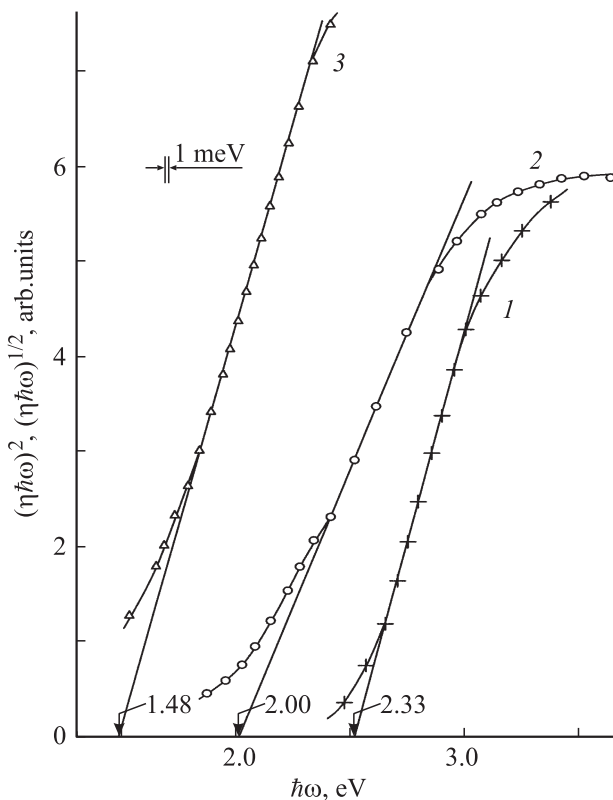


Рис. 3. Зависимости $\eta(\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ (кривая 1), $\eta(\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ (кривая 2) и $\eta^{1/2} - \hbar\omega$ (кривая 3) для структуры $In/MnIn_2S_4$ при $T = 300$ К.

со стороны барьера полная ширина δ спектров $\eta(\hbar\omega)$ на их полувысоте сильно возрастает, а при $\hbar\omega > 3.0$ эВ фоточувствительность структур достигает максимальной величины и не обнаруживает коротковолнового спада. Это обстоятельство указывает на достаточно высокое качество созданных барьеров In/MnIn₂S₄, из-за чего в изученном спектральном диапазоне влияние поверхностной рекомбинации практически не проявилось.

Из рис. 3 видно, что спектр $\eta(\hbar\omega)$ при $\hbar\omega > 1.54$ эВ в условиях освещения структур со стороны барьера линейризуется в координатах $\eta(\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ в коротковолновой области и $\eta(\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ в длинноволновой области спектра фотоактивного поглощения, а экстраполяция этих зависимостей $\eta(\hbar\omega)^2$ и $\eta(\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ дает значения отсечки, которые на основании теории межзонного поглощения в полупроводниках [8] сопоставлены ширине запрещенной зоны тройного соединения MnIn₂S₄ для прямых $E_g^d = 2.53$ эВ и непрямых $E_g^{ind} = 2.0$ эВ межзонных оптических переходов при $T = 300$ К.

Длинноволновый хвост спектров $\eta(\hbar\omega)$ в барьерах Шоттки на тройном соединении MnIn₂S₄, как видно из рис. 3 (кривая 3), подчиняется закону Фаулера [8] $\eta^{1/2} \propto \hbar\omega$, откуда путем экстраполяции $\eta^{1/2} \rightarrow 0$ впервые получена высота барьера индия $\phi_B \approx 1.48$ эВ, возникающего в поверхностно-барьерных структурах In/MnIn₂S₄.

Следовательно, методом направленной кристаллизации впервые выращены полуизолирующие монокристаллы MnIn₂S₄ и на них решена проблема создания фоточувствительных барьеров Шоттки In/MnIn₂S₄, а также выполнены первые исследования спектров их фоточувствительности. На основании анализа спектральных зависимостей $\eta(\hbar\omega)$ сделан вывод о характере межзонного поглощения и оценены соответствующие им значения ширины запрещенного тройного соединения MnIn₂S₄, которые в научной литературе до настоящего времени все еще отсутствуют [2–6,9].

Список литературы

- [1] З. Метфессель, Д. Маттис. *Магнитные полупроводники* (М., Мир, 1972).
- [2] H.D. Lutz, M. Feher. *Spectrochim. Acta*, **27A**, 357 (1971).
- [3] Р.Н. Бекимбетов, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. *ФТП*, **21**, 1051 (1987).
- [4] V.B. Sastry, B.A. Rao, P.V.M. Rao, K.S. Murthy. *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 489 (1987).
- [5] N.N. Niftiev, O.A. Tagiev. *Sol. St. Commun.*, **81**, 693 (1992).
- [6] Н.Н. Нифтиев. *ФТП*, **38**, 166 (2004).
- [7] J.S. Blakemore. *Semiconductor Statistic* (N.Y., Pergamon Press, 1962).
- [8] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Wiley Interscience Publ., 1981).
- [9] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой (М., Наука, 1979).

Редактор Л.В. Беляков

Photosensitive structure based on the MnIn₂S₄ single crystals: creation and characteristics

I.V. Bodnar, V.Yu. Rud'*, Yu.V. Rud'+

Belorussian State University of Informatics and Radioelectronics,
220030 Minsk, Belarus

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

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

Abstract Using directed crystallization method we have grown bulk single crystals of the MnIn₂S₄. Photosensitive surface-barrier structures In/MnIn₂S₄ have been fabricated and their photosensitivity was measured. Nature of interband optical transitions and the corresponding values of the band gaps for the direct and indirect transitions were clarified. It was established that the developed photosensitive structures on the MnIn₂S₄ single crystals can be used as high efficiency wide-band photoconverters.