

Выращивание монокристаллов FeIn_2S_4 и создание фоточувствительных структур на их основе

© И.В. Боднарь, С.А. Павлюковец, 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 27 марта 2009 г.)

Методом направленной кристаллизации близкого к стехиометрии расплава соединения впервые выращены объемные монокристаллы FeIn_2S_4 . Созданы первые фоточувствительные структуры $\text{In}(\text{Al})/\text{FeIn}_2\text{S}_4$. На указанных кристаллах получены первые спектры фоточувствительности новых структур при $T = 300\text{ K}$. На основании анализа спектров фоточувствительности установлено, что краевое поглощение FeIn_2S_4 формируется непрямыми и прямыми межзонными переходами, а также оценены соответствующие им значения ширины запрещенной зоны. Сделан вывод о возможностях применения полученных структур в широкополосных фотопреобразователях.

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

Многокомпонентные соединения типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ ($\text{A}^{\text{II}} — \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $\text{B}^{\text{III}} — \text{Ga, In}$; $\text{C}^{\text{VI}} — \text{S, Se, Te}$) уже сейчас играют роль основного источника расширения функциональных возможностей современной полупроводниковой электроники [1,2]. Однако проблемы выращивания монокристаллов этих веществ, разработки структур из них и необходимость комплексных исследований их физических свойств пока остаются нерешенными для большинства новых многокомпонентных веществ. Тройное соединение FeIn_2S_4 — одно из таких веществ, обладающих также магнетизмом. В литературе сообщены лишь сведения о некоторых кристаллохимических характеристиках указанных соединений [2]. В данной работе, принадлежащей новому перспективному направлению полупроводниковой электроники, представлены результаты начальных исследований по выращиванию монокристаллов FeIn_2S_4 и созданию первых фоточувствительных структур на их основе, позволивших в итоге начать первые исследования их фотоэлектрических свойств и определить прикладные перспективы нового магнитного полупроводника.

1. Монокристаллы FeIn_2S_4 выращивались методом направленной кристаллизации близкого к стехиометрии этого соединения расплава. Синтез кристаллов FeIn_2S_4 проводился двухтемпературным методом из исходных элементов чистотой не ниже 99.999 вес%. Для подавления диссоциации и получения необходимого стехиометрического состава над расплавом создавалось давление паров серы $\sim 1.5–2.0$ атм, а охлаждение расплава FeIn_2S_4 велось в режиме выключенной печи. Синтезированный слиток измельчался и помещался в двойные кварцевые ампулы, причем внутренняя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром, который обеспечивал формирование монокристаллической

затравки. После вакуумирования ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее помещали в вертикальную однозонную печь. Температуру в печи повышали со скоростью $\sim 100\text{ K/ч}$ до 1400 K и для гомогенизации расплава выдерживали при этой температуре 2 ч, после чего проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру со скоростью $\sim 2\text{ K/ч}$ до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при $\sim 1020\text{ K}$ в течение 150 ч. Разработанный режим обеспечивал воспроизводимое получение монокристаллических слитков диаметром $\sim 14\text{ мм}$ и длиной $\sim 40\text{ мм}$.

Атомный состав выращенных монокристаллов определяли посредством микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке „Cameca SX 100“, погрешность определения концентрации элементов не превышала $\pm 5\text{ вес}\%$.

Структуру полученных кристаллов определяли рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором.

Результаты анализа состава FeIn_2S_4 показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах ($\text{Fe}:\text{In}:\text{S} = 13.94:28.34:57.72\text{ ат}\%$) хорошо согласуется с заданным составом исходной шихты ($\text{Fe}:\text{In}:\text{Se} = 14.29:28.57:57.14\text{ ат}\%$), причем вдоль слитков это соотношение с достаточной точностью воспроизводится, что свидетельствует о хорошей локальной однородности выращенных кристаллов FeIn_2S_4 .

Данные рентгеновских исследований представлены на рис. 1 и в таблице. Видно, что на представленной дифрактограмме присутствуют рефлексы отражения, характерные для кубической структуры шпинели. Параметр элементарной ячейки, рассчитанный методом наи-

[¶] E-mail: rudvas@rambler.ru

меньших квадратов по рефлексам, для которых $2\theta > 60^\circ$ равен $a = 10.612 \pm 0.005 \text{ \AA}$ при $T = 300 \text{ K}$. Полученные нами результаты удовлетворительно согласуются с данными [3]. Разрешение высокоугловых линий на дифрактограммах свидетельствует о равновесности выращенных монокристаллов.

2. Для исследования электрических свойств из монокристаллов FeIn_2S_4 вырезались прямоугольные параллелепипеды со средними размерами $1 \times 2 \times 5 \text{ мм}$, поверхность которых механически шлифовалась и полировалась, а затем обрабатывалась в полирующем травителе.

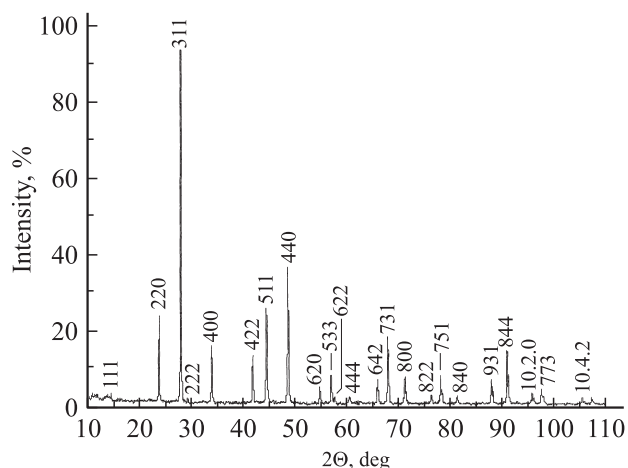


Рис. 1. Дифрактограмма тройного соединения FeIn_2S_4 при $T = 300 \text{ K}$.

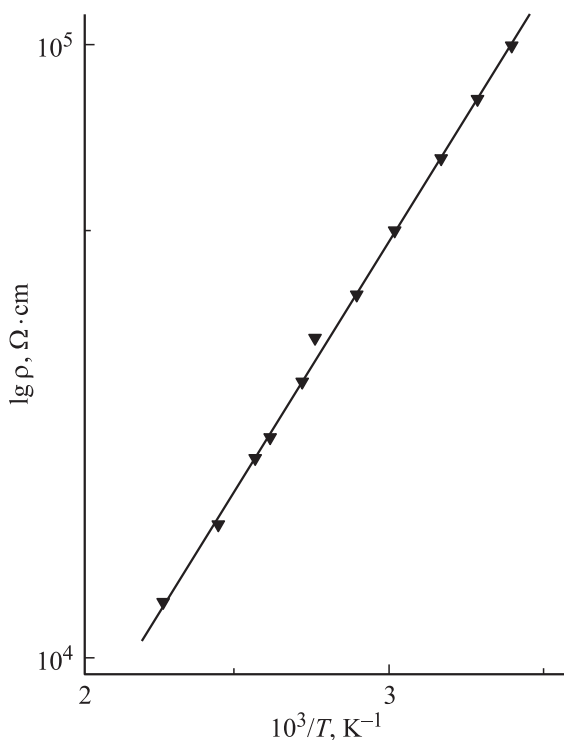


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления монокристалла FeIn_2S_4 .

Результаты рентгеновского анализа кристаллов FeIn_2S_4

$2\theta_{\text{exp}}$, град	I/I_0 , %	d_{exp} , \AA	d_{calc} , \AA	hkl	$2\theta_{\text{calc}}$, град
14.44	4.1	6.1282	6.1268	111	14.44
23.69	24.2	2.7523	3.7519	220	23.69
27.87	100	3.1985	3.1996	311	27.86
29.12	2.7	3.0638	3.0634	222	29.13
33.75	16.2	2.6534	2.6530	400	33.76
41.65	13.8	2.1665	2.1662	422	41.66
44.31	26.0	2.0423	2.0425	511	44.32
48.48	36.9	1.8760	1.8769	440	48.48
54.67	5.6	1.6774	1.6778	620	54.65
56.85	8.6	1.6182	1.6183	533	56.84
57.55	2.9	1.5998	1.6001	622	57.56
60.38	2.8	1.5317	1.5317	444	60.38
65.78	7.6	1.4184	1.4181	642	65.80
67.78	18.6	1.3814	1.3816	731	67.77
71.01	8.0	1.3263	1.3265	800	71.00
76.03	3.3	1.2506	1.2506	822	76.03
77.88	8.5	1.2255	1.2254	751	77.89
80.97	3.2	1.1864	1.1865	840	80.96
87.63	7.4	1.1125	1.1124	931	87.64
90.64	14.9	1.0833	1.0831	844	90.66
95.51	3.9	1.0405	1.0406	10.2.0	95.50
97.32	5.0	1.0259	1.0259	773	97.32
105.30	2.7	0.9689	0.9687	10.4.2	105.33

В ряде случаев применялись образцы с зеркальными поверхностями сколов и тогда дополнительная обработка поверхностей образца не применялась.

По знаку термоэдс было установлено, что монокристаллы, выращенные направленной кристаллизацией расплава, имеют дырочный тип проводимости. Удельное сопротивление монокристаллов достигает $\sim 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при комнатной температуре. На рис. 2 представлена типичная для выращенных монокристаллов температурная зависимость $\rho(T)$ в диапазоне 295–400 К. Видно, что в исследованной области температур наблюдается экспоненциальная температурная зависимость удельного сопротивления

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

где k — постоянная Больцмана, а $E_a \approx 0.16 \text{ эВ}$ — энергия активации акцепторных центров, оцененная в предположении их сильной компенсации донорами разной природы [4,5]. В результате измерений зависимости $\rho(T)$ при термоциклировании исследовавшихся кристаллов было показано, что экспериментальные кривые $\rho(T)$ не проявляют каких-либо гистерезисных явлений. Этот факт дает основание полагать, что в кристаллах FeIn_2S_4 фазовые переходы первого рода в области 295–400 К не проявляются.

3. Как установлено в ходе первых исследований контактных явлений, фоточувствительные структуры удается воспроизводить создавать при термическом вакуум-

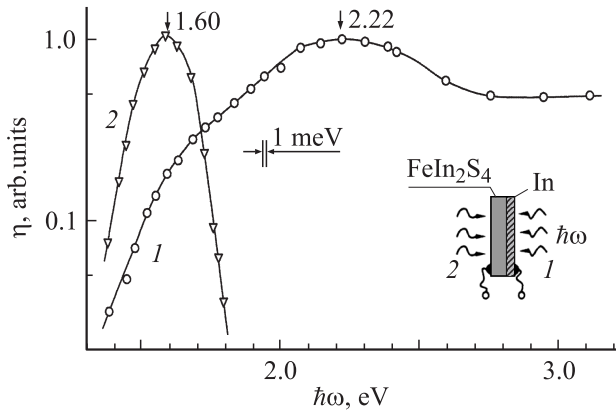


Рис. 3. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры $\text{In}/\text{FeIn}_2\text{S}_4$ при освещении со стороны барьера (кривая 1) и кристалла подложки (кривая 2).

ном напылении тонких слоев индия и алюминия на механически и химически полированную, а также сколотую поверхности кристаллов FeIn_2S_4 . Омический контакт создавался химическим осаждением меди из водного раствора Cu_2SO_4 или нанесением серебряной пасты. Согласно проведенным измерениям стационарных вольт-амперных характеристик структуры $\text{In}(\text{Al})/\text{FeIn}_2\text{S}_4$, обнаружили выпрямление $K \approx 5$ при напряжениях смещения $U \approx 0.5$ В при 300 К, причем пропускное направление отвечает положительной полярности внешнего смещения на кристалле FeIn_2S_4 .

При освещении поверхностно-барьерных структур воспроизводимо проявляется фотовольтаический эффект, знак которого согласуется с направлением выпрямления и не зависит от локализации светового зонда (диаметр ≈ 3 мм) на поверхности структуры, интенсивности освещения и энергии фотонов. Эти особенности служат основанием для того, чтобы связывать их с энергетическим барьером, созданным на контакте металла с полупроводником. Вольтовая фоточувствительность всегда преобладает при освещении структур со стороны барьерной пленки и в лучших структурах достигает ~ 50 В/Вт при $T = 300$ К.

На рис. 3 приведены первые спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ структур $\text{In}/\text{FeIn}_2\text{S}_4$, рассчитанные как отношение фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов в зависимости от геометрии фоторегистрации. При освещении структур со стороны полупроводника спектры $\eta(\hbar\omega)$ имеют четко выраженную коротковолновую границу (рис. 3, кривая 2), тогда как с переходом к освещению со стороны барьера на месте спада возникает рост η . В результате полная ширина спектров $\eta(\hbar\omega)$ на полувысоте δ возрастает от 0.2 до 1.2 эВ, а максимум фоточувствительности $\hbar\omega^m$ смещается в коротковолновую область от 1.6 до 2.2 эВ. Коротковолновой спад η при $\hbar\omega > 1.6$ эВ (рис. 3, кривая 2) с уменьшением толщины

пластины FeIn_2S_4 смещается в коротковолновую область из-за понижения поглощения излучения в подложке структуры и поэтому может свидетельствовать о его связи с началом фундаментального поглощения в FeIn_2S_4 . Высокое значение $\delta = 1.2$ эВ при освещении структур $\text{In}(\text{Al})/\text{FeIn}_2\text{S}_4$ со стороны барьерных слоев демонстрирует высокую эффективность полученных барьеров, которые позволяют сильно подавить роль поверхностной рекомбинации при фотопреобразовании в геометрии 1 (см. вставку на рис. 3).

Следовательно, как видно из рис. 3, при освещении структур $\text{In}(\text{Al})/\text{FeIn}_2\text{S}_4$ со стороны барьеров спектры фоточувствительности широкополосные и обеспечивают фоторегистрацию в диапазоне от 1.3 до 3.2 эВ при 300 К.

Анализ спектров фотоактивного поглощения структур $\text{In}(\text{Al})/\text{FeIn}_2\text{S}_4$ с позиций теории фундаментального поглощения [5] в координатах $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ и $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (рис. 4) дает возможность предположить, что край межзонного поглощения в FeIn_2S_4 формируется прямыми (рис. 4, кривая 1) и непрямыми (рис. 4, кривая 2) переходами, тогда как соответствующие им значения ширины запрещенной зоны для прямых E_g^d и не прямых E_g^{ind} межзонных переходов в FeIn_2S_4 оцениваются из экстраполяции зависимостей $(\eta\hbar\omega)^2$

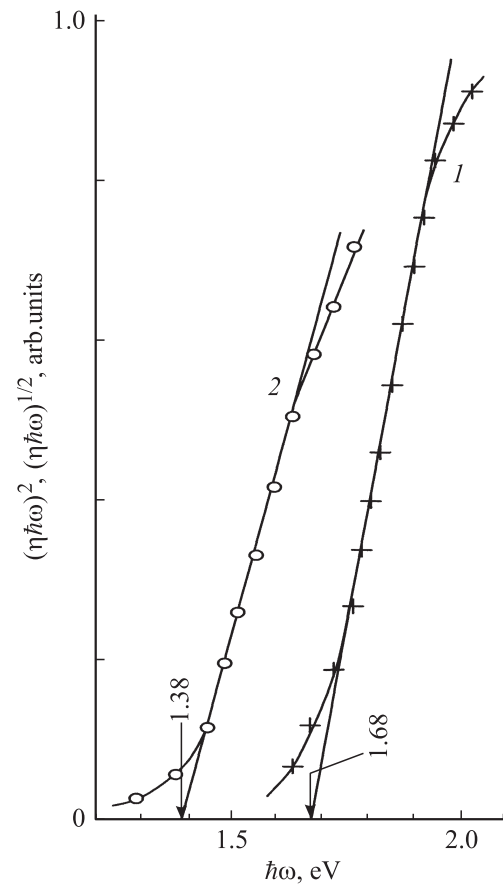


Рис. 4. Зависимости $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (кривая 1) и $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (кривая 2) для структуры $\text{In}/\text{FeIn}_2\text{S}_4$ при $T = 300$ К.

и $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$, и тогда из отсечек на оси энергии получаем $E_g^d = 1.68$ и $E_g^{\text{ind}} = 1.38$ эВ для специально не легированных монокристаллов FeIn_2S_4 при 300 К.

Таким образом, методом направленной кристаллизации расплава выращены монокристаллы FeIn_2S_4 p -типа проводимости и получены первые фоточувствительные барьеры Шоттки $\text{In}(\text{Al})/\text{FeIn}_2\text{S}_4$. Установлено, что при освещении новых структур со стороны барьера воспроизводимо наблюдается широкополосный фотовольтаический эффект. Получены первые спектры фоточувствительности указанных барьеров. Показано, что в зависимости от геометрии фоторегистрации достигается широкополосная или селективная фоточувствительность. По результатам выполненных исследований установлено, что краевое поглощение в FeIn_2S_4 формируется прямыми и непрямыми межзонными переходами, оценена ширина запрещенной зоны для указанных переходов. Сделан вывод о возможности применения нового магнитного полупроводника FeIn_2S_4 в широкополосных фотопреобразователях.

Список литературы

- [1] B.Ch. Bairamov, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud. MRS Bulletin, **23**, 91 (1998).
- [2] H.D. Lutz, M. Feher. Spectrochim. Acta, **27A**, 357 (1971).
- [3] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев. ФТП, **38**, 164 (2004).
- [4] J.S. Blakemore. *Semiconductor Statistic* (N.Y., Pergamon Press, 1962).
- [5] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Willey Interscience Publ., 1981).

Редактор Л.В. Беляков

Growth of FeIn_2S_4 single crystals and photosensitive structures on their basis

I.V. Bodnar, S.A. Pavlyukovets, 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 FeIn_2S_4 bulk single crystals have been grown by the directed crystallization from the melt (close to the stoichiometry). Photosensitive structures were created on this material. Photoelectric properties dependence on the geometry of illumination were investigated and discussed. The nature of interband optical transitions and the corresponding values of the band gap of the FeIn_2S_4 crystals were determined from the photosensitivity spectra for different structures. It is concluded that new photosensitivity structures can be used as broad band photoconverters of unpolarized radiations.