

Обнаружение твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и создание фоточувствительных структур на их основе

© В.Ю. Рудь[¶], Ю.В. Рудь*, М.А. Осипова⁺, И.В. Боднар⁺

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

⁺ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь

(Получена 8 июня 2009 г. Принята к печати 15 июня 2009 г.)

Развита технология выращивания монокристаллов твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, обеспечивающая контроль их атомного состава во всем интервале концентраций $0 \leq x \leq 1$. Показано, что монокристаллы в диапазоне $x = 0-1$ имеют кубическую структуру шпинели, причем параметр элементарной ячейки a подчиняется линейной зависимости от x . Обнаружен экспоненциальный характер температурной зависимости удельного сопротивления твердых растворов, на которых получены первые фоточувствительные структуры $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$. Получены первые спектры фоточувствительности этих структур, на основании которых определены зависимости энергии прямых и непрямых межзонных переходов от состава x . Сделан вывод о возможности их применения в широкополосных фотопреобразователях оптических излучений.

1. Введение

Тройные соединения $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ (A^{II} — Mn, Fe, Co, Ni; B^{III} — Ga, In; C^{VI} — S, Se, Te) принадлежат к широкому классу полупроводников, в пределах которого наблюдаются сильные изменения физических свойств, контролируемые атомным составом и процессами межатомного взаимодействия, определяемыми спецификой эффектов самоорганизации в этих веществах [1–6]. Очевидно, что исследования процессов взаимной растворимости между соединениями этого типа позволят расширить диапазон и точность управления параметрами таких веществ. Однако до сих пор проблемы обнаружения растворимости в таких системах оставались практически не изученными, особенно в плане установления детальных зависимостей свойств новых фаз от их атомного состава и процессов самоорганизации. Очевидно, что наличие магнетизма в этих веществах, связанное с возможностью контролируемого введения атомов Mn и Fe, может также найти использование в новом научном направлении — спинтронике [7], что стимулирует расширение исследований магнетизма этих веществ [8–10].

Данная работа принадлежит этому перспективному направлению и посвящена исследованию растворимости в пределах псевдобинарного разреза $\text{In}_2\text{S}_3-\text{MnIn}_2\text{S}_4$, получению первых монокристаллов в области составов $x = 0-1$, созданию и исследованию первых фоточувствительных структур на их основе. Такие исследования позволили определить фотоэлектрические параметры полупроводниковых фаз и структур из них, что в итоге дает возможности высказать первые заключения относительно перспектив практического применения новых полупроводниковых фаз.

2. Технологические основы выращивания монокристаллов твердых растворов

Однофазные монокристаллические слитки разреза $\text{In}_2\text{S}_3-\text{MnIn}_2\text{S}_4$ синтезированы двухтемпературным методом из исходных элементов полупроводниковой степени чистоты. При этом навески металлов загружались в графитизированные кварцевые лодочки, которые в свою очередь помещались в одной части кварцевой ампулы, а в другой ее части размещалась навеска серы, взятая с избытком относительно стехиометрического состава фаз, что обеспечивало во время синтеза давление паров серы ~ 2 атм. Ампула затем вакуумировалась до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па, отплавлялась и размещалась в двухзонной печи. Температура зоны в области лодочки поднималась до ~ 1400 К, а зона источника паров серы со скоростью 100 К/ч поднималась до 700 К и поддерживалась на этом уровне в течение 2 ч, что обеспечивало протекание реакции взаимодействия паров серы с металлическими компонентами. После завершения этой реакции производилось охлаждение лодочки с синтезированным веществом. Полученные поликристаллические слитки измельчались и помещались в двойную кварцевую ампулу, снабженную цилиндрическим капилляром, предназначенным для формирования в процессе направленной кристаллизации монокристаллической заправки. После вакуумирования (10^{-3} Па) и отпайки внутренняя ампула помещалась в наружную, которая также вакуумировалась и отплавлялась от вакуумной системы, после чего двойная ампула помещалась в установку для проведения направленной кристаллизации. Основные этапы этой части технологического процесса состоят в повышении температуры ампулы до ~ 1400 К и гомогенизирующей

[¶] E-mail: rudvas@rambler.ru

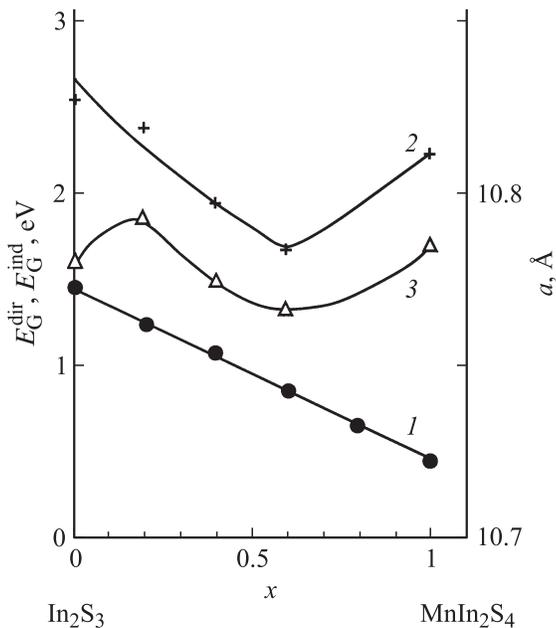


Рис. 1. Зависимости параметра элементарной ячейки a (кривая 1), E_G^{dir} (кривая 2) и E_G^{ind} (кривая 3) от атомного состава монокристаллов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при $T = 300 \text{ K}$.

„выдержке“ расплава в течение ~ 2 ч. Последующая направленная кристаллизация достигалась снижением температуры печи со скоростью $\sim 2 \text{ K/ч}$ до 1020 K и последующей твердофазной выдержкой слитка при этой температуре в течение 300 ч. Таким образом, были получены монокристаллы с диаметром 14 и длиной $40\text{--}50$ мм при составах с $x = 0\text{--}1$.

Атомный состав монокристаллов контролировался на установке „Сатеса-SX100“ с относительной погрешностью $\pm 5 \text{ ат\%}$. Гомогенность, тип структуры и параметры элементарной ячейки полученных монокристаллов определялись с помощью компьютеризованного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Микронзондовые исследования позволяют считать, что установленный в этом цикле режим кристаллизации позволяет осуществить процесс таким образом, что в выращенных монокристаллах твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ атомный состав соответствует расчетному для исходных компонент.

Индицирование порошкограмм полученных составов показало, что для выращенных монокристаллов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ проявляются только рефлексы, характерные для кубической структуры шпинели во всем диапазоне $x = 0\text{--}1$.

На рис. 1 (кривая 1) представлена экспериментальная зависимость параметра элементарной ячейки a от состава твердого раствора x . Эта зависимость оказалась линейной, что соответствует закону Vegard и служит основанием для формирования вывода о наличии непрерывной растворимости в пределах выбранного разреза

$\text{In}_2\text{S}_3\text{--MnIn}_2\text{S}_4$. При этом следует указать, что установленное на порошкограммах разрешение высокоугловых линий рефлексов свидетельствует о высокой гомогенности впервые выращенных из близких к стехиометрии расплавов монокристаллов твердых растворов в пределах всей системы $\text{In}_2\text{S}_3\text{--MnIn}_2\text{S}_4$, когда показатель состава x изменяется в диапазоне от 0 до 1 .

3. Электрические свойства монокристаллов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$

Первые сведения об электрических свойствах монокристаллов твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ были достигнуты на образцах, полученных в виде прямоугольных параллелепипедов со средними размерами $0.3 \times 2 \times 10 \text{ мм}$ путем их шлифовки и последующего химического травления. Для создания омических контактов оказалась пригодной серебряная паста. На каждом из образцов на плоскостях торцов параллелепипедов создавались сплошные токовые контакты, а на их боковых гранях точечные потенциальные зонды для измерения падения напряжения, необходимого для определения удельного сопротивления ρ и коэффициента Холла R .

В таблице приводятся типичные значения ρ для образцов с различными величинами $x = 0\text{--}1$, а на рис. 2 представлены температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$, которые следуют типичному для компенсированных полупроводников экспоненциальному закону [11]

$$\rho = \rho_0 \exp(E/kT), \quad (1)$$

где E — энергия активации доминирующих уровней дефектов решетки, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Оцененная из экспериментальных зависимостей $\rho(T)$ энергия активации уровней дефектов в предположении высокой степени их компенсации приведена в таблице. Важно указать, что в исследованном интервале температур $290\text{--}450 \text{ K}$ полученные зависимости не обнаружили каких-либо гистерезисных явлений и поэтому оказались воспроизводимыми. Эта особенность позволяет считать, что в указанном интервале температур в кристаллах твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ фазовые переходы первого рода не обнаруживаются и определяются в основном термической активацией носителей в свободную зону. При этом следует указать, что в случае образцов с показателем состава $x = 1$ в исследованном интервале температур удельное сопротивление кристаллов практически не зависело от температуры и только при $x < 1$ в образцах возникает типичный для полученных твердых растворов экспоненциальный характер проводимости.

По знаку термоэдс для образцов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при комнатной температуре обнаруживается электронный тип проводимости (см. таблицу). Попытка измерять эффект Холла в кристаллах данной системы при всех значениях x была неудачной, что, по-видимому, связано

Электрические свойства объемных монокристаллов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ и фотоэлектрические параметры структур $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при $T = 300$ К. Освещение структур со стороны барьеров

x	Тип проводимости	ρ , $\Omega \cdot \text{см}$	E , эВ	Структуры	S_U^m , В/Вт	$\hbar\omega_{\text{max}}$, эВ	δ , эВ	E_G^{ind} , эВ	E_G^{dir} , эВ
1.0	n	$10^3 - 10^4$	0	$\text{In}/\text{In}_2\text{S}_3$	3300	2.14–2.30	> 2.9	1.40	2.54
0.8	n	10^9	0.87	$\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.8}(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{0.2}$	80	2.0	0.82	1.50	1.93
0.6	n	$3 \cdot 10^8$	0.50	$\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.6}(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{0.4}$	100	2.09–3.0	> 1.9	1.33	1.94
0.4	n	$2 \cdot 10^{11}$	0.95	$\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_{0.4}(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{0.6}$	300	2.12	> 0.8	1.38	1.68
0	n	$7 \cdot 10^7$	0.2	$\text{Cu}/\text{MnIn}_2\text{S}_4$	1600	3.15	> 1.2	1.71	2.22

с низкими значениями холловской подвижности в полученных кристаллах и их высоким сопротивлением.

Следовательно, первые исследования электрических свойств твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ привели к обнаружению в них активационного характера проводимости, определяемого присутствием глубоких уровней дефектов решетки.

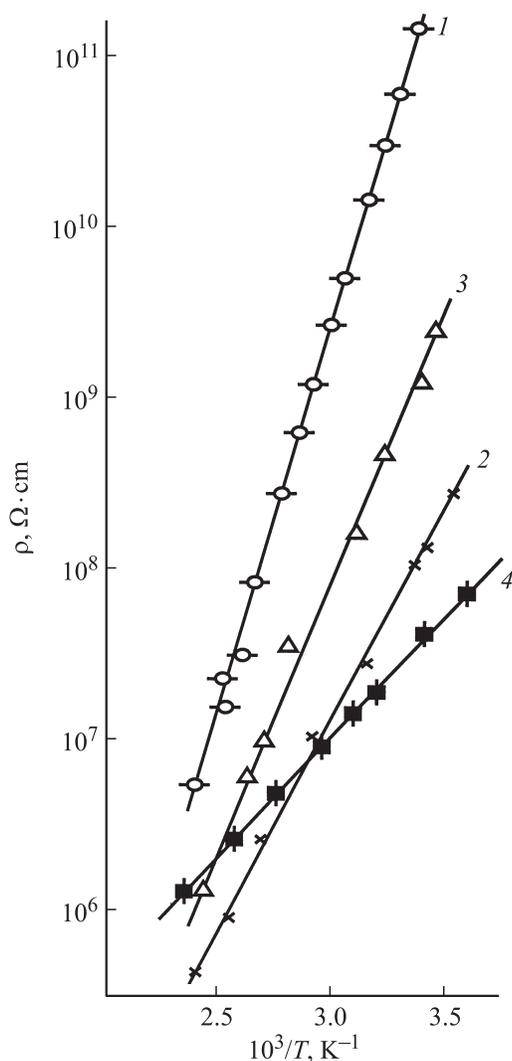


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления монокристаллов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$. Величина x : 1 — 0.4, 2 — 0.6, 3 — 0.8, 4 — 0.

4. Создание и свойства структур из твердых растворов

Начало исследований новых материалов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ привело к обнаружению возможностей получения первых фоточувствительных структур, представляющих собой контакт пленки чистой меди с поверхностью естественного скола или механически, а затем химически полированной поверхности пластин со значением x в диапазоне от 0 до 1. Тонкие пленки меди ($t_1 \approx 0.5 - 2$ мкм) наносились на поверхность кристаллов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ с использованием реакции замещения в водном растворе Cu_2SO_4 меди чистым индием, что и приводило к образованию пленки меди на поверхности $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$. В качестве омического контакта к кристаллам $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ использовалась серебряная паста.

Измерение стационарных вольт-амперных характеристик структур $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}/\text{Ag}$ позволили установить, что максимальный коэффициент выпрямления при напряжениях смещения $U \approx 50$ В и $T = 300$ К для лучших из полученных структур $K \approx 10$. Пропускное направление в таких структурах соответствовало положительной полярности внешнего смещения на барьерной пленке меди.

При освещении полученных структур $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ обнаруживается фотовольтаический эффект, который всегда оказывается выше при поступлении излучения в активную область структуры со стороны барьерной пленки, а знак фотонапряжения не зависит от геометрии освещения структур, интенсивности и энергии падающих фотонов. Эти особенности позволяют считать, что фоточувствительность впервые созданных на монокристаллах этих твердых растворов структур во всем исследованном диапазоне показателя составов $x = 0 - 1$ в основном определяется свойствами потенциального барьера металл-полупроводник.

На рис. 3 представлены типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ полученных поверхностно-барьерных структур $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ во всем интервале изменения показателя состава подложек $x = 0 - 1$. На вставке к рис. 3 указана геометрия освещения этих структур, обеспечивающая их максимальную фоточувствительность. Главной закономерностью для

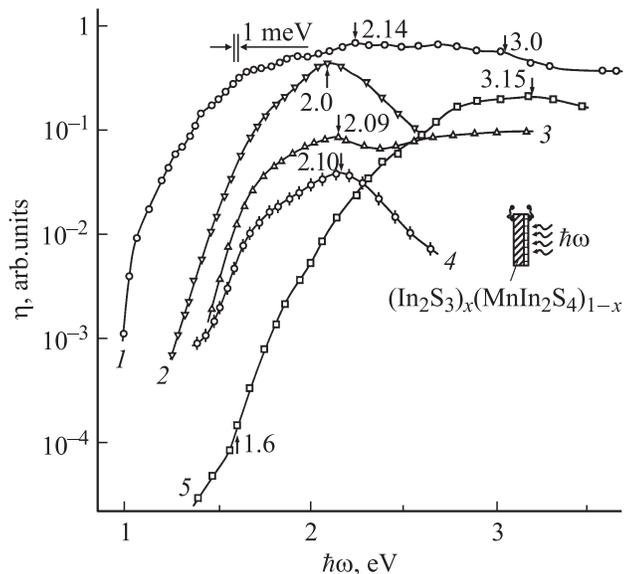


Рис. 3. Спектры относительной квантовой эффективности $\eta(\hbar\omega)$ барьеров Шоттки $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ (кривые 1–5). На вставке — геометрия освещения барьеров Шоттки. Состав x : 1 — 1.0, 2 — 0.8, 3 — 0.6, 4 — 0.4, 5 — 0. Для исключения наложения спектры смещены вдоль оси ординат. Энергетическое положение спектральных особенностей указано стрелками у кривых.

полученных структур является широкополосная фоточувствительность в диапазоне энергий от 1.0 до 3.5 эВ (рис. 3, кривые 1–5) при $T = 300$ К.

В таблице приведены значения максимальной вольтовой фоточувствительности S_V^m для созданных барьеров при различных составах твердого раствора. Видно, что максимальные значения S_V^m достигаются для подложек, состав которых отвечает крайним точкам системы $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, т.е. для подложек из позиционно упорядоченных фаз In_2S_3 и MnIn_2S_4 . Резкое понижение вольтовой фоточувствительности, как видно из таблицы, возникает при использовании в качестве подложек кристаллов твердого раствора с $x = 0.8–0.4$. Можно полагать, что эта закономерность определяется наступлением позиционного разупорядочения атомов в структуре твердого раствора.

Обращает на себя внимание также большое сходство в спектрах структур при столь сильном изменении показателя $x = 0–1$ (рис. 3, кривые 1–5). Для этих структур длинноволновый рост η завершается достижением абсолютного максимума при $\hbar\omega_{\text{max}}$ (см. рис. 3 и таблицу). В ряде структур этот максимум сохраняется в достаточно широком диапазоне энергий фотонов (рис. 3, кривые 1 и 3), тогда как в некоторых структурах с подложками составов $x = 0.4–0.8$ в области энергии фотонов при $\hbar\omega > \hbar\omega_{\text{max}}$ возникает коротковолновый спад η , что вызывает некоторое понижение величины полной ширины δ спектров $\eta(\hbar\omega)$ на их полувысоте (см. таблицу и рис. 3, кривые 2–4). Это понижение

может быть связано с недостаточно хорошим качеством поверхностных барьеров. На наш взгляд, сам факт получения в барьерах Шоттки высоких значений $\delta > 2.9$ эВ (см. таблицу) характеризует первые фоточувствительные структуры $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ как структуры с достаточно хорошим качеством интерфейса $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$.

Полученные в данной работе первые спектры $\eta(\hbar\omega)$ для поверхностно-барьерных структур $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ (рис. 3) открыли возможность провести на основе теории фундаментального поглощения в полупроводниках [11,12] первый анализ спектров фотоактивного поглощения твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$.

Типичные примеры такого анализа представлены на рис. 4. Из него вытекает, что спектры длинноволнового фундаментального фотоактивного поглощения в полученных структурах спрямляются в координатах $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (рис. 4, кривые 1 и 2), тогда как в коротковолновой части спектров $\eta(\hbar\omega)$ (рис. 4, кривые 3 и 4) спрямление наблюдается уже в координатах $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$. Обычной для такого рода анализа экстраполяцией прямолинейных участков зависимостей $(\eta\hbar\omega)^{1/2}$ и $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ (рис. 4) были впервые получены значения ширины запрещенной зоны для прямых E_G^{dir} и непрямых E_G^{ind} межзонных переходов в кристаллах твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$. В таблице приведены также аналогично полученные значения E_G^{dir} и E_G^{ind} в области $x = 0–1$.

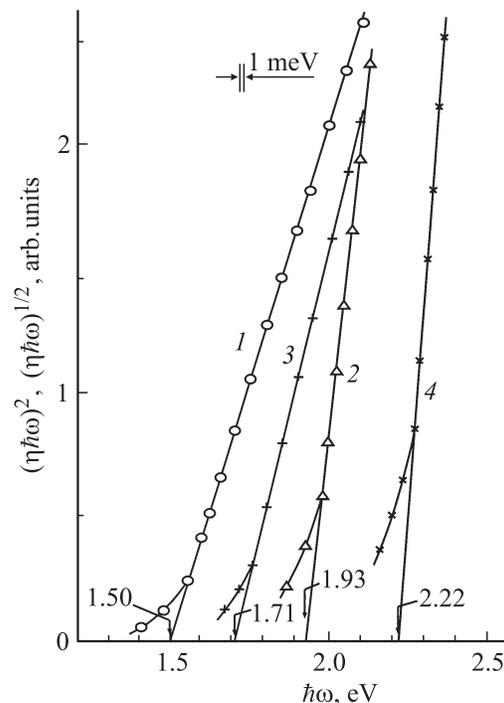


Рис. 4. Зависимости $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (кривые 1 и 2) и $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (кривые 3 и 4) барьеров Шоттки $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ при $T = 300$ К. Состав подложек x : 1 и 2 — 0.8, 3 и 4 — 0.

Как видно из рис. 1 (кривые 2 и 3), зависимости E_G^{dir} и E_G^{ind} от показателя состава x оказались весьма сложными, и интерпретация их природы нуждается в продолжении этих исследований. Наличие минимума вблизи $x \approx 0.6$ в зависимостях значений E_G^{dir} и E_G^{ind} от состава x может свидетельствовать в пользу возникновения существенных изменений в зонном спектре этих твердых растворов относительно исходных упорядоченных фаз In_2S_3 и MnIn_2S_4 .

5. Заключение

Таким образом, развита технология выращивания монокристаллов твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$, обеспечивающая контроль их атомного состава во всем интервале концентраций, допускаемом этой системой. Показано, что выращенные монокристаллы в области $x = 0-1$ имеют кубическую структуру шпинели, причем параметр элементарной ячейки проявляет линейный характер зависимости от показателя состава, что обеспечивает простоту в управлении его величиной. Обнаружен экспоненциальный характер температурной зависимости удельного сопротивления монокристаллов твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_3(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$. Одновременно с получением первых монокристаллов принципиально решена также проблема получения новых широкополосных фоточувствительных структур на основе твердых растворов, имеющих в своем составе атомы марганца, что может представить интерес в плане выяснения возможностей расширения круга новых материалов спинтроники [7]. На основании анализа спектров фотоактивного поглощения оценены значения ширины запрещенной зоны от состава твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$. Сделан вывод о возможностях применений полученных структур в качестве широкополосных фотопреобразователей.

Список литературы

- [1] H.D. Lutz, M. Feher. *Spectrochim. Acta*, **27A**, 357 (1971).
- [2] B. Kh. Bairamov, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'. *MRS Bulletin*, **23**, 9 (1998).
- [3] Р.Н. Бекимбетов, Ю.В. Рудь, В.Ю. Рудь, М.А. Таиров. *ФТП*, **21**, 1051 (1987).
- [4] N.N. Niftiev, O.A. Tagiev. *Sol. St. Commun.*, **81**, 693 (1992).
- [5] B.K. Sharma, A.C. Rastogi, S. Kohli, T.W. Kang, G. Singh. *Phys. Rev. B*, **351**, 45 (2004).
- [6] I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, F.J. Manjon, V.E. Tezlevan. *J. Phys. Chem. Sol.*, **64**, 1603 (2003).
- [7] А.В. Ведяев. *УФН*, **172**, 1458 (2002).
- [8] E. Agostinelli, D. Fiorani, A.M. Testa. *Fundamental and Applicative Aspects of Disordered Magnetism* (World Scientific Publ. Co, Singapore, 1988) p. 30.
- [9] J. Alvarez, V. Sagredo, J. Mantilla. *J. Magn. Magn. Mater.*, **196-197**, 407 (1999).
- [10] V. Sagredo, M.C. Moron, L. Betancouri, G.E. Delgado. *J. Magn. Magn. Mater.*, **312**, 294 (2007).

- [11] M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Wiley Interscience Publ., 1981).
- [12] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).

Редактор Т.А. Полянская

Finding of $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ solid solutions and the photosensitive structures making on their base

V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'* , M.A. Osipova⁺, I.V. Bodnar⁺⁺

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

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,

194021 St. Petersburg, Russia

+ Belarussian State University of Informatics
and Radio Electronics,
220013 Minsk, Belarus

Abstract Growth technology of $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ solid solution single crystals providing the control of their atomic composition in all enterval of concentrations $0 \leq x \leq 1$ has been developed. It is shown that the single crystals in a range $x = 0-1$ reveal cubic spinel structure, and the cell parameters change linearly with composition x . It was found the exponential character of resistivity of the solid solutions on temperature on which the first photosensitive structures $\text{Cu}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{MnIn}_2\text{S}_4)_{1-x}$ are created. The first spectra of photosensitivity of these structures on which basis energies of direct and indirect interband transitions on composition x are determined. The conclusion on possibilities of their application in wide-band photoconverters of optical radiation is drawn.