Структуры на основе полупроводниковых соединений Cu(Ag)In_nS_m

© И.В. Боднарь[¶], В.А. Полубок, В.Ю. Рудь^{*¶¶}, Ю.В. Рудь⁺, М.С. Сергинов⁺

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

195251 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

(Получена 15 апреля 2003 г. Принята к печати 22 апреля 2003 г.)

Методом направленной кристаллизации расплава выращены кристаллы тройных соединений CuIn₇S₁₁, CuIn₁₁S₁₇ и AgIn₁₁S₁₇. На основании измерения кинетических коэффициентов определены тип проводимости, удельное сопротивление, концентрация электронов и холловская подвижность носителей заряда, что позволяет отнести полученные вещества к полупроводниковым материалам. Установлена возможность и созданы первые фоточувствительные структуры на основе выращенных соединений. Определены фотоэлектрические параметры полученных твердотельных поверхностно-барьерных структур и фотоэлектрохимических ячеек, обсуждается характер межзонных переходов и оценена ширина запрещенной зоны новых полупроводников. Показано, что разработанные структуры могут применяться в фотодетекторах естественного излучения.

1. Введение

Детальные исследования взаимодействия в системах I-III-VI привели к тому, что наряду с достаточно широко известными тройными соединениями A^IB^{III}C^{VI} появились сведения о существовании целого ряда новых полупроводниковых фаз типа $A^{I}B_{n}^{III}C_{m}^{VI}$ (где n и т — натуральные числа) [1-5]. Такие фазы представляют собой эффективный путь к управлению свойствами полупроводников за счет изменения соотношения между атомами фиксированной природы. Теоретический анализ взаимодействия в этих системах показал, что при изменении состава возникают области стабильности позиционно-упорядоченных фаз, когда изменение индексов *n* и *m* приводит к образованию новых полупроводниковых соединений [5]. Такие вещества, как и соединения типа А^IВ^{III}С^{VI} [6,7], могут оказаться перспективными в решении проблем современной оптоэлектроники и солнечной фотоэнергетики.

В настоящей работе, принадлежащей этому новому направлению, впервые решена проблема получения нескольких новых полупроводниковых соединений $A^{I}B_{n}^{IIC}C_{m}^{VI}$, изучены их физические свойства и предложены методы создания фоточувствительных структур на их основе.

2. Экспериментальная часть

Кристаллы тройных соединений CuIn₇S₁₁, CuIn₁₁S₁₇ и AgIn₁₁S₁₇ выращивали направленной кристаллизацией расплава (горизонтальный вариант метода Бриджмена). Металлические компоненты — медь (серебро) и индий марки B4 (в кварцевой лодочке) и сера — B5 находились в разных частях вакуумированной кварцевой ампулы. Серу брали с избытком относительно стехиометрии,

необходимым для создания паров над образовавшимся расплавом до 2.0 атм. Амплулу размещали в двухзонной горизонтальной печи с независимо регулируемыми зонами. Температуру зоны с металлическими компонентами поддерживали в интервале 1370-1400 К (в зависимости от соединения), температуру зоны, где находилась сера, повышали со скоростью 50 К/ч до 700 К, выдерживали 2 ч для протекания химической реакции между медью (серебром), индием и серой. Для более полного протекания указанной реакции температуру этой зоны повышали с той же скоростью до $\approx 800 \,\mathrm{K}$ с повторной выдержкой 1 ч. После этого проводили направленную кристаллизацию путем понижения температуры расплава со скоростью 2-3 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 $15 \times 8 \times 5$ мм.

Состав выращенных кристаллов определяли с помощью химического анализа по методикам, предложенным в [8–10]. Полученные нами результаты представлены в табл. 1.

Видно, что расчетные и экспериментальные величины вполне удовлетворительно согласуются между собой. Распределение элементов по длине кристалла в пределах погрешности измерений является однородным.

Таблица 1. Результаты химического анализа тройных соединений $CuIn_7S_{11}$, $CuIn_{11}S_{17}$, $AgIn_{11}S_{17}$

Соелинение	Cu, ат%		Ад, ат%		In, ат%		S, ат%	
	Ι	II	Ι	II	Ι	II	I 57.85	II
$\begin{array}{c} CuIn_7S_{11}\\ CuIn_{11}S_{17}\\ AgIn_{11}S_{17} \end{array}$	5.27 3.45 3.45	5.30 3.39 3.54			36.84 37.93 37.93	36.52 38.10 37.78	57.85 58.62 58.62	58.18 58.51 58.68

Примечание. І — расчет, ІІ — эксперимент.

²²⁰⁰⁷² Минск, Белоруссия

¹⁹⁴⁰²¹ Санкт-Петербург, Россия

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

^{¶¶} E-mail: rudvas@spbstu.ru

	Тип проводимости		$T = 300 \mathrm{K}$		$T = 77 \mathrm{K}$			
Соединение		<i>ρ</i> , Ом · см	<i>п</i> , см ⁻³	μ , cm ² /B · c	<i>ρ</i> , Ом · см	<i>п</i> , см ⁻²	μ , cm ² /B · c	
CuIn ₇ S ₁₁	п	0.4	$4\cdot 10^{17}$	40	2	$2\cdot 10^{17}$	20	
$CuIn_{11}S_{17}$	п	38	$5\cdot 10^{15}$	40	$4 \cdot 10^3$	$3\cdot 10^{14}$	5	
$AgIn_{11}S_{17}$	п	$2 \cdot 10^{-2}$	$4\cdot 10^{18}$	30	—	—	—	

Таблица 2. Электрические свойства кристаллов соединений I-III_n-VI_m

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, снятые с разных частей кристалла, соответствовали кубической структуре типа шпинели.

3. Результаты и их обсуждение

Исследования кинетических коэффициентов проводили на однородных образцах полученных соединений, вырезанных в виде прямоугольных параллелепипедов со средними размерами $1 \times 2 \times 10$ мм, в постоянных слабых электрических и магнитных полях. Омические контакты создавались привариванием в электрическом разряде тонких (~ 100 мкм) проводников из платины. Типичные результаты указанных измерений представлены в табл. 2. Видно, что все выращенные нами кристаллы обладают электронным типом проводимости. Их удельное сопротивление и концентрация носителей заряда изменяются в достаточно широких пределах. Уменьшение холловской подвижности электронов с понижением температуры до 77 К, наблюдавшееся в образцах соединений CuIn₇S₁₁ и CuIn₁₁S₁₇ (табл. 2), свидетельствует, по-видимому, о том, что рассеяние носителей заряда определяется статическими дефектами. Из сопоставления концентрации свободных электронов в кристаллах $CuIn_7S_{11}$ и $CuIn_{11}S_{17}$ при T = 300 и 77 К можно сделать предположение о том, что электрические свойства этих соединений обусловлены термической ионизацией электронов с уровней дефектов. В целом электрические свойства выращенных нами новых соединений с общей формулой А^IВ_n^{III}С_m^{VI} (табл. 2) демонстрируют возможности вариации значениями n и m (на примере систем $CuIn_nS_m$ и $AgIn_nS_m$) для управления электрическими свойствами полупроводников с неизменной природой образующих их атомов.

Результатом исследований контактных явлений на полученных полупроводниках *n*-типа проводимости явилось обнаружение выпрямляющих и фотовольтаических свойств контакта тонких слоев металлического индия (d = 1-3 мкм) с поверхностью естественного скола кристаллов $A^{I}B_{n}^{III}C_{m}^{VI}$. В табл. 3 приведены параметры впервые созданных поверхностно-барьерных структур $In/A^{I}B_{n}^{III}C_{m}^{VI}$. Как показали измерения стационар-

ных вольт-амперных характеристик (BAX), структуры In/CuIn₇S₁₁, In/CuIn₁₁S₁₇ и AgIn₁₁S₁₇ обладают выпрямлением, причем пропускному направлению отвечает отрицательная полярность внешнего смещения на указанных кристаллах. Коэффициент выпрямления (K) в этих структурах, определенный как отношение прямого и обратного токов при напряжениях $U \approx 0.5$ В, оказался невысоким (2–5). Прямая ветвь BAX при U > 0.3 В обычно подчиняется закону

$$U = U_0 + I \cdot R. \tag{1}$$

Значения величин остаточного сопротивления R_0 созданных структур приведены в табл. 3, а напряжения отсечки составляют $U_0 = 0.2 - 0.4$ В.

При освещении таких структур наблюдается фотовольтаический эффект с положительной полярностью фотонапряжения на барьерном контакте, что согласуется с направлением выпрямления. Максимальные величины вольтовой фоточувствительности для лучших поверхностно-барьерных структур S_u^m представлены в табл. 3. В полученных барьерах In/A¹B_n^{III}C_m^{VI} максимальное фотонапряжение достигается при их освещении со стороны барьерного индиевого контакта.

На рис. 1 представлены спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ для структур In/A^IB^{III}C^{VI}_m при T = 300 К при освещении их со стороны барьерного контакта. Видно, что спектральные зависимости $\eta(\hbar\omega)$ в этих структурах имеют вид кривых с максимумом. Быстрый рост фоточувствительности в представленных структурах начинается при энергии фотонов $\hbar\omega \approx 0.9$ эВ, причем длинноволновый край этих спектров при $\hbar\omega < 1.1$ эВ (рис. 2) подчиняется закону Фаулера [11], и поэтому его можно связать с фотоэмиссией. Экстраполяция зависимостей $\eta^{1/2}(\hbar\omega)$ к нулю ($\eta \approx 0$) позволяет определить высоту энергетического барьера (φ_B) в структурах In/A^IB^{III}C^{VI}_m.

Таблица 3. Фотоэлектрические свойства поверхностнобарьерных структур из соединений $I-III_n-VI_m$ при T = 300 K

Соединение	<i>R</i> ₀ ,	ћω ^т ,	<i>φ</i> ,	<i>δ</i> ,	<i>S</i> ^{<i>m</i>} _{<i>u</i>} ,
	Ом	эВ	эВ	эВ	В/Вт
$In/CuIn_7S_{17} \\ In/CuIn_{11}S_{17} \\ In/AgIn_{11}S_{17}$	160	1.23	0.82	0.27	1.0
	800	1.24	0.82	0.26	0.1
	75	1.57	0.82	0.60	2



Рис. 1. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур $In/CuIn_7S_{11}$ (1), $In/CuIn_{11}S_{17}$ (2) и $In/AgIn_{11}S_{17}$ (3) при 300 К. Освещение структур со стороны барьерного контакта.



Рис. 2. Зависимости $\eta^{1/2} - \hbar \omega$ для поверхностно-барьерных структур In/Cu(Ag)In_nS_m при T = 300 K. Обозначения у кривых соответствуют рис. 1.

Она оказалась практически независимой от атомного состава использовавшихся при создании поверхностнобарьерных структур полупроводников (табл. 3). Причину установленной особенности еще предстоит выяснить, для чего необходимо будет провести дополнительные исследования.

Следует также отметить и вторую особенность для полученных поверхностно-барьерных структур. Она заключается в наличии достаточно резкого коротковолнового спада фоточувствительности, проявившегося как при освещении структур со стороны барьерного контакта, так и со стороны кристалла. Проведенные измерения показали, что при толщинах пластин кристаллов ≈ 0.1 мм энергетическое положение коротковолнового спада η в полученных структурах $In/A^{I}B_{n}^{III}C_{m}^{VI}$ практически не зависит от геометрии освещения. Это обстоятельство позволяет считать, что полученные барьеры не обеспечивают подавления влияния поверхностной рекомбинации фотогенерированных пар, которая, по-видимому, и ответственна за коротковолновый спад η при $\hbar \omega > \hbar \omega^{m}$.

В табл. З приведена также полная ширина δ спектров $\eta(\hbar\omega)$ на их полувысоте. Видно, что наиболее широкополосные спектры фоточувствительности характерны для структур In/AgIn₁₁S₁₇. Наряду с твердотельными поверхностно-барьерными структурами на новых полупроводниковых соединениях 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 А^IВ^{III}С^{VI}_m, снабженных омическим контактом. Для изоляции электролита от омического контакта последний покрывался диэлектрическим лаком. В качестве контрэлектрода в ФЭХЯ использовался заостренный платиновый проводник. Измерения фоточувствительности ячеек H₂O/A^IB^{III}C^{VI}_m проводились на модулированном ($f \approx 20 \, \Gamma$ ц) освещении со стороны контрэлектрода неполяризованным излучением [12]. Все полученные ФЭХЯ обнаружили более высокие, чем для твердотельных структур на этих же кристаллах, выпрямление электрического тока ($K \approx 20$ при $U \approx 10$ В при $T = 300 \, \text{K}$) и фотовольтаический эффект. Из сравнения табл. 3 и 4 видно, что максимальная вольтовая фоточувствительность ФЭХЯ оказывается на 3-4 порядка выше, чем в случае поверхностно-барьерных структур $In/A^{I}B_{n}^{III}C_{m}^{VI}$. При этом следует отметить отсутствие какой-либо деградации фотоэлектрических параметров, созданных ФЭХЯ. На рис. 3 представлены спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ для фотоэлектрохимических ячеек $H_2O/A^IB_n^{III}C_m^{VI}$ при освещении их со стороны электролита. Видно, что указанные спектры существенно отличаются от аналогичных спектров для поверхностнобарьерных структур $In/A^{I}B_{n}^{III}C_{m}^{VI}$ (рис. 1). Действительно, на месте коротковолнового спада η в ФЭХЯ H₂O/A^IB^{III}_nC^{VI}_m возникает практически экспоненциальное возрастание фоточувствительности. Этому возрастанию



Рис. 3. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования ячеек $H_2O/Cu(Ag)In_nS_m$ при 300 К. Освещение со стороны электролита. Вещество фотоэлектрода: $1 - CuIn_7S_{11}$, $2 - CuIn_{11}S_{17}$, $3 - AgIn_{11}S_{17}$. Для исключения наложения кривые смещены параллельно вдоль оси ординат.



Рис. 4. Зависимости $(\eta \cdot \hbar \omega)^{1/2} - \hbar \omega$ (*I*-3) и $(\eta \cdot \hbar \omega)^2 - \hbar \omega$ (4-6) для ячеек H₂O/Cu(Ag)In_nS_m при 300 K. Вещество фотоэлектрода: *I* и 4 — CuIn₇S₁₁, 2 и 5 — CuIn₁₁S₁₇, 3 и 6 — AgIn₁₁S₁₇.

Физика и техника полупроводников, 2004, том 38, вып. 2

соответствует крутизна S, определяемая из соотношения

$$S = \delta(\ln \eta) / \delta(\hbar \omega). \tag{2}$$

Из табл. 4 видно, что крутизна длинноволнового роста в спектрах фоточувствительности оказывается более высокой в случае ФЭХЯ, изготовленных из кристаллов CuIn_nS_m, чем для ячеек, созданных на основе кристаллов соединения AgIn₁₁S₁₇. Основываясь на величине крутизны согласно [14], экспоненциальный рост η в случае ячеек из CuIn₇S₁₁ и CuIn₁₁S₁₇ может свидетельствовать о прямых межзонных переходах, тогда как более низкое значение $S \approx 12$ эВ⁻¹ в ячейках из AgIn₁₁S₁₇ можно приписать псевдопрямым межзонным переходам, которые известны для ряда полупроводников A^{II}B^{IV}C₂^V с решеткой халькопирита [15].

Таблица 4. Фотоэлектрические свойства структур $H_2O/I-III_n-VI_m$ и энергии межзонных переходов для соединений $I-III_n-VI_m$ при T = 300 К

Структуры	ћω,	<i>δ</i> ,	<i>S</i> и,	<i>S</i> ^{<i>m</i>} _{<i>u</i>} ,	$E_g^{\rm in}$,	$E_g^{ m dir}$,
	эВ	эВ	эВ	В/Вт	9 ${ m B}$	9 ${ m B}$
$\begin{array}{c} H_2O/CuIn_7S_{11} \\ H_2O/CuIn_{11}S_{17} \\ H_2O/AgIn_{11}S_{17} \end{array}$	2.4-2.8 2.8-3.6 3.0-3.4	$\sim 1.8 \\> 1.1 \\\sim 1.2$	21 19 12	8000 5000 1900	1.36 1.37 1.83	1.74 2.23 2.48

Основным отличием спектров фоточувствительности, впервые полученных на кристаллах $A^{I}B_{n}^{III}C_{m}^{VI} \Phi \ni X$ я, по отношению к рассмотренным для поверхностнобарьерных твердотельных структур следует считать отсутствие выраженного коротковолнового спада η . В табл. 4 указан спектральный диапазон максимальной фоточувствительности полученных $\Phi \ni X$ я. Значение δ для ячеек $H_2O/A^{I}B_{n}^{III}C_{m}^{VI}$, оцененное из спектров $\eta(\hbar\omega)$, оказывается намного выше, чем для поверхностнобарьерных структур. Последнее наряду с высокими значениями S_{u}^{m} , дает основание считать, что эффективность разделения и собирания фотогенерированных пар в барьерах полупроводник/электролит оказывается намного выше, чем для твердотельных структур $In/A^{I}B_{n}^{III}C_{m}^{VI}$.

На рис. 4 представлены спектральные зависимости $\eta(\hbar\omega)$ для ФЭХЯ $H_2O/A^IB_n^{III}C_m^{VI}$, построенные в координатах $(\eta \cdot \hbar \omega)^{1/2} - \hbar \omega$ и $(\eta \cdot \hbar \omega)^2 - \hbar \omega$. Предполагая, что эти зависимости определяются в основном процессами межзонного поглощения, на основании существующей теории [16] можно оценить характер межзонных переходов и ширину запрещенной зоны исследованных соединений. Из рис. 4 видно, что длинноволновый рост фоточувствительности ФЭХЯ (кривые 1-3) спрямляется в координатах $(\eta \cdot \hbar \omega)^{1/2} - \hbar \omega$. Это позволяет предположить, что длинноволновый край $\eta(\hbar\omega)$ определяется непрямыми межзонными переходами в кристаллах $\mathbf{A}^{\mathrm{I}}\mathbf{B}_{n}^{\mathrm{III}}\mathbf{C}_{m}^{\mathrm{VI}}$ и из экстраполяции $(\eta\cdot\hbar\omega)^{1/2}
ightarrow 0$ можно оценить ширину запрещенной зоны для непрямых оптических переходов (Egⁱⁿ). Результаты этой оценки даны в табл. 4. Следует отметить, что энергетическое

положение коротковолнового спада в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ поверхностно-барьерных структур удовлетворительно согласуется с Eg^{in} для соответствующих соединений (табл. 4). Поэтому коротковолновый спад $\eta(\hbar\omega)$ можно связать с ростом оптического поглощения падающего излучения в результате наступления непрямых межзонных переходов в соединениях $A^{I}B_{m}^{II}C_{m}^{VI}$.

Из рис. 4 также видно, что коротковолновая часть спектров фоточувствительности ФЭХЯ уже подчиняется квадратичному закону $(\eta \cdot \hbar \omega)^2 - \hbar \omega$. Поэтому есть основания связывать эту особенность с наступлением прямых межзонных переходов и из экстраполяции $(\eta \cdot \hbar \omega)^2 \rightarrow 0$ можно оценить энергию прямых межзонных переходов (Eg^{dir}) для указанных соединений. Результаты этой оценки приведены в табл. 4.

4. Заключение

На кристаллах тройных соединений $A^{I}B_{n}^{III}C_{m}^{VI}$ впервые установлена возможность получения фоточувствительных барьеров Шоттки и фотоэлектрохимических ячеек. Исследованы фотоэлектрические свойства указанных структур, сделан вывод о характере межзонных переходов в электронном спектре этих материалов и оценена их ширина запрещенной зоны. Показано, что новые фоточувствительные структуры могут найти применение в качестве селективных и широкополосных фотодетекторов естественного излучения.

Работа поддержана грантами ОФН РАН "Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах" и INTAS 01-283.

Список литературы

- И.В. Боднарь, 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. Abstracts 13th ICTMC (Paris, 2002) p. 83.
- [3] S.M. Wasim, G. Marin, C. Rincon, R. Marques, C. Torres, A. Rincon. *Abstracts* 13th 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] A. Shileika. Surf. Sci., 37, 730 (1973).
- [15] В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. ФТП, 12, 209 (1978).
- [16] Ж. Панков. Оптические процессы в полупроводниках (М., Мир, 1973).

Редактор Л.В. Беляков

The Structures based on the $Cu(Ag)In_nS_m$ semiconductor compounds

I.V. Bodnar, V.A. Polubok, V.Yu. Rud*, Yu.V. Rud+, M.S. Serginov+

Belarusian State University of informatics and radioelectronics, 220072 Minsk, Belarus * St. Petersburg State Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia + Ioffe Physicotechnical Institute of Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia