

УДК 621.315.592

## ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$

И.В. БОДНАРЬ, М.А. ЖАФАР

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 22 мая 2017

**Аннотация.** Методом Бриджмена выращены монокристаллы  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$ . Исследован их состав, кристаллическая структура и удельное сопротивление. На основе выращенных монокристаллов созданы поверхностно-барьерные структуры  $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$  и изучены их фотоэлектрические свойства.

**Ключевые слова:** выращивание, монокристаллы, кристаллическая структура, поверхностно-барьерные структуры, фоточувствительность.

**Abstract.** The single crystals  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$  have been grown using Bridgeman method. Its composition and crystal structure and resistivity were examined. The surface-barrier structures  $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$  were created on their basis and their photoelectrical properties were studied.

**Keywords:** growing, single crystals, crystal structure, surface-barrier structures, photosensitivity.

**Doklady BGUIR. 2017, Vol. 107, No. 5, pp. 40-45**  
**Surface-barrier structures based on single crystals**  
**of a solid solution  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$**   
**I.V. Bodnar, M.A. Jaafar**

### Введение

Тройное соединение  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  относится к магнитным полупроводникам типа  $\text{MB}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_4$  ( $\text{M} - \text{Mn, Fe}$ ),  $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga, In, Al}$ ;  $\text{C}^{\text{VI}} - \text{S, Se}$ ) и является перспективным материалом для создания устройств, управляемых магнитным полем [1–8]. Соединение  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  относится к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке ~ 25 %. Указанное соединение является перспективным материалом для создания широкополосных преобразователей естественного излучения, высокоэффективных радиационностойких преобразователей солнечной энергии, инфракрасных детекторов, различных типов гетеропереходов и других устройств [9–11].

В настоящей работе впервые представлены результаты исследования кристаллической структуры, электрических свойств и поверхностно-барьерных структур на основе монокристаллов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$ .

### Методика эксперимента

Монокристаллы  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$  выращивались двухтемпературным методом из предварительно синтезированных поликристаллических слитков. Элементарные компоненты (медь, индий, железо) чистой > 999,999 % загружали в кварцевую лодочку, которую располагали в одном конце кварцевой ампулы. В противоположном ее конце находилась сера, взятая с избытком от стехиометрии, необходимым для создания давления ее паров

над расплавом  $\sim 2,0$  атм. После откачки ампулы до остаточного давления  $\sim 10^{-3}$  Па ее отплавляли от вакуумной системы и располагали в горизонтальной двухзонной печи таким образом, чтобы лодочка с металлическими компонентами находилась в «горячей» зоне печи, сера – в «холодной» зоне. Общее давление в ампуле определяется температурой «холодной» зоны, которую можно регулировать таким образом, что давление в ампуле не будет превышать допустимое. Температуру «горячей» зоны устанавливали  $\sim 1420$  К. Температуру «холодной» зоны повышали со скоростью  $\sim 100$  К/ч до 700 К и выдерживали в течение 2 ч (для протекания реакции между металлическими компонентами и парами серы). Для более полного протекания этой реакции температуру с такой же скоростью повышали до 950 К с повторной выдержкой в течение 1 ч. По истечении указанного времени проводили направленную кристаллизацию расплава в зоне, где находились металлические компоненты, до 800 К и печь отключали от сети.

Полученные слитки перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром. К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем. После вакуумирования ампулы ее помещали в вертикальную однозонную печь с заданным температурным градиентом, в которой проводили выращивание монокристаллов. Температуру печи повышали до  $\sim 1420$  К и, для гомогенизации расплава, выдерживали при этой температуре 2 ч. После указанного времени выдержки, проводили направленную кристаллизацию расплава до полного затвердевания, понижая температуру печи со скоростью  $\sim 2$  К/ч. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1020 К в течение 350 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр  $\sim 16$  мм и длину  $\sim 45$  мм, были однородными и гомогенными, что было установлено методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

Состав выращенных монокристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа. В качестве возбудителя тормозного рентгеновского излучения образца использовали электронный луч растрового электронного микроскопа «Stereoscan-360». В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр «AVALON-8000». Относительная погрешность определения компонентов составляла  $\pm 5\%$ .

Гомогенность монокристаллов определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий на дифрактограммах регистрировали на аппарате ДРОН-3М в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Образцы для измерений готовили путем измельчения кристаллов и последующей их запрессовкой в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании монокристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре 700 К в течение 2 ч.

Температурные и полевые зависимости удельного сопротивления были измерены на универсальной высокополевой измерительной системе (Liquid Helium Free High Field Measurement System by Cryogenic Ltd, London, UK) стандартным четырехзондовым методом в интервале температур 130–300 К и полей 0–5 Тл. Контакты формировались с помощью ультразвукового паяльника индиевым припоем. Для измерений использовались образцы в форме параллелепипеда со средними размерами  $8 \times 4 \times 4$  мм<sup>3</sup>. Направление электрического тока совпадало с длинной стороной образцов.

Для создания фоточувствительных поверхностно-барьерных структур  $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$  из выращенных монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки, которые механически шлифовали и полировали с двух сторон, а затем подвергали обработке в полирующем травителе состава  $\text{Br}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:3$ . Средние размеры пластин после такой обработки составляли  $5 \times 5 \times 1$  мм. Структуры получали вакуумным термическим испарением металлического индия (толщина слоя  $\sim 2$  мкм) на поверхность монокристаллов, находившихся при комнатной температуре и не подвергавшихся какому-либо нагреву при напылении слоев металлов, что позволяло не принимать в учет возможность образования на границе слоя с подложкой других фаз. Омический контакт создавался нанесением серебряной пасты (контактол).

## Результаты и их обсуждение

Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах ( $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{In}:\text{S} = 4.91:4.66:33.24:57.19$  ат. %) хорошо

согласуется с заданным составом в исходной шихте (Fe:Cu:In:S = 4,76:4,76:33,34:57,14 ат. %).

Дифрактограмма твердого раствора  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$  представлена на рис. 1. Видно, что на указанной дифрактограмме присутствуют индексы отражения, характерные для кубической структуры шпинели. Разрешение высокоугловых линий свидетельствует о гомогенности выращенных монокристаллов.

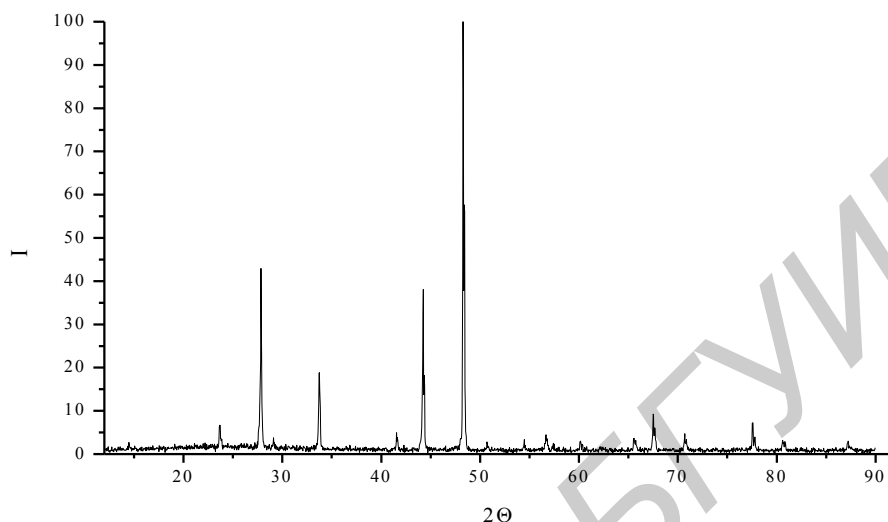


Рис. 1. Дифрактограмма твердого раствора  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$

Углы отражения ( $2\theta$ ), межплоскостные расстояния ( $d$ ), относительные интенсивности рефлексов ( $I/I_0$ ), индексы Миллера плоскостей ( $hkl$ ) для монокристаллов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$  представлены в таблице. Там же приведены рассчитанные значения указанных величин. Видно, что имеется хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными величинами. По измеренным значениям углов дифракции методом наименьших квадратов был рассчитан параметр элементарной ячейки, который равен  $a = 10,648 \pm 0,005 \text{ \AA}$ .

Таблица. Результаты рентгеновского анализа кристаллов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$

$2\theta_{\text{эксп.}}$ , град	$2\theta_{\text{расч.}}$ , град	$d_{\text{эксп.}}$ , $\text{\AA}$	$d_{\text{расч.}}$ , $\text{\AA}$	$hkl$	$I/I_0$ , %
14,46	14,42	6,12	6,14	111	1
23,65	23,62	3,76	3,77	220	7
27,80	27,77	3,2063	3,2097	311	38
29,11	29,10	3,0650	3,0661	222	3
33,63	33,64	2,6626	2,6620	400	19
41,54	41,51	2,1721	2,1735	422	4
44,14	44,15	2,0450	2,0495	511	34
48,28	48,29	1,8837	1,8831	440	100
54,46	54,45	1,6834	1,6836	620	3
56,64	56,63	1,6237	1,6238	533	4
57,36	57,35	1,6050	1,6052	622	2
60,15	60,16	1,5370	1,5368	444	4
65,55	65,55	1,4229	1,4229	642	4
67,53	67,52	1,3861	1,3861	731	9
70,71	70,72	1,3311	1,3310	800	4
77,57	77,57	1,2296	1,2296	751	7
80,63	80,62	1,1905	1,1906	840	3
87,24	87,26	1,1165	1,1163	931	3

Температурная зависимость удельного сопротивления для монокристаллов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5}(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$  представлена на рис. 2. Видно, что с уменьшением температуры удельные сопротивления образцов указанных монокристаллов возрастают и они демонстрируют активационный характер. На указанной зависимости удельного сопротивления не наблюдается каких-либо аномалий во всем исследованном интервале температур.

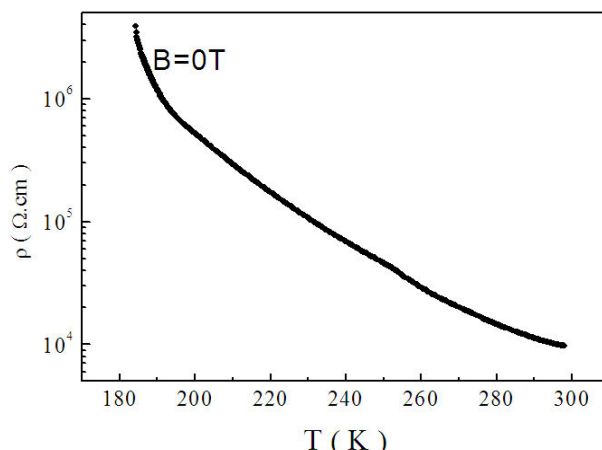


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления от температуры для монокристаллов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$

Следует отметить, что удельное сопротивление исследуемых монокристаллов удовлетворительно описывается уравнением  $\ln \rho \sim T^{-1}$  (рис. 3). На указанной зависимости  $\ln \rho(T^{-1})$  четко выделяются два линейных участка с разным углом наклона при высоких и низких температурах. Низкотемпературная область соответствует примесной проводимости, в то время как высокотемпературная область – собственной. По углу наклона определена энергия активации, которая при комнатной температуре составляет  $\rho \approx 0,35$  эВ.

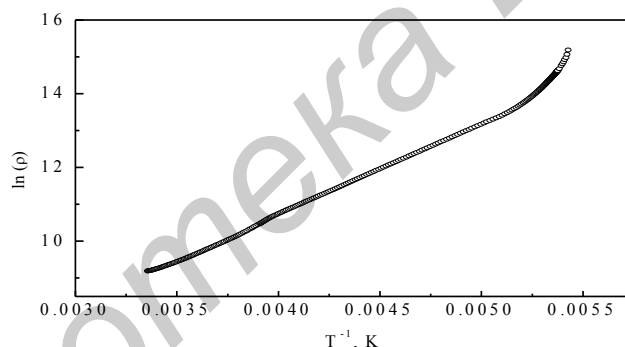


Рис. 3. Зависимость натурального логарифма удельного сопротивления от обратной температуры для твердых растворов  $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_x$

Проведенные исследования вольт-амперных характеристик поверхностно-барьерных структур  $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$  показали, что они обладают выпрямлением, характеризуемым отношением прямого тока к обратному  $K \approx 5$  при напряжениях смещения  $U = 5$  В, причем пропускное направление всегда реализуется при отрицательной полярности. При освещении созданных структур светом воспроизводимо проявляется фотовольтаический эффект, знак которого согласуется с направлением выпрямления, а изменения в локализации светового зонда на фотоприемной поверхности таких структур, энергии падающих фотонов и интенсивности освещения не влияют на знак фотонапряжения. Полученные результаты служат основанием для вывода о том, что наблюдаемый фотовольтаический эффект связан с возникновением энергетического барьера на контакте металла (In) с монокристаллами. Вольтовая фоточувствительность ( $S_U$ ) поверхностно-барьерных структур преобладает при их освещении со стороны барьерной пленки.

На рис. 4 представлены спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(\hbar\omega)$  поверхностно-барьерных структур  $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$ . Из рис. 4 видно, что в условиях освещения структур со стороны барьерных пленок индия быстрый рост  $\eta$  наступает при  $\hbar\omega > 1,2$  эВ. Видно, что созданные структуры обладают фоточувствительностью в диапазоне энергий от 1,2 до 3,5 эВ при  $T = 300$  К и могут быть использованы в качестве широкодиапазонных фотопреобразователей оптического излучения.

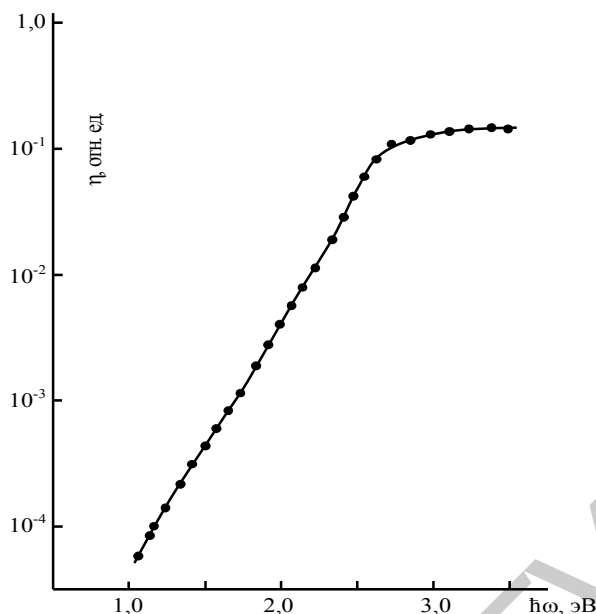


Рис. 4. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры  $\text{In}/(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{0.5} \cdot (\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{0.5}$

### Список литературы

1. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure / Y. Ohno [et al.] // Nature. 1999. Vol. 402, № 6763. P. 790–797.
2. Ferromagnetic Order Induced by Photogenerated Carriers in Magnetic III-V Semiconductor Heterostructures of (In,Mn)As/GaSb / S. Koshihara [et al.] // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78, № 24. P. 4617–4620.
3. Electric-field control of ferromagnetism / Y. Ohno [et al.] // Nature. 2000. Vol. 408, № 6815. P. 944–950.
4. Бекимбетов Р.Н., Рудь Ю.В., Таиров М.А. Электрические свойства монокристаллов  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  // ФТП. 1987. Т. 21, № 8. С. 1051–1053.
5. Выращивание монокристаллов  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$  и создание фоточувствительных структур на их основе / И.В. Боднар [и др.] // ФТП. 2009. Т. 43, № 11. С. 1553–1556.
6. Нифтиев Н.Н., Тагиев О.Б., Рустамов П.Г. Оптические свойства монокристаллов  $\text{MnGa}_2\text{S}_4$  // ФТП. 1990. Т. 24, № 4. С. 758–760.
7. Нифтиев Н.Н., Тагиев О.Б. Вольт-амперные характеристики монокристаллов  $\text{MnIn}_2\text{S}_4$  и  $\text{MnGa}_2\text{S}_4$  // ФТП. 2004. Т. 38, № 2. С. 164–165.
8. Reil S., Haeseler H. Materials with layered structures  $X^{\text{I}}$ : subsolidus phase diagram of the system  $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ – $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  // J. Alloys Compounds. 1998. Vol. 270, № 1–2. P. 83–87.
9. Kitamura S., Endo S., Irie T. Semiconducting properties of  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  single crystals // J. Phys. Chem. Solids. 1985. Vol. 46, № 8. P. 881–885.
10. Орлова Н.С., Боднар И.В., Кудрицкая Е.А. Структура и физико-химические свойства  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  // Неорган. материалы. 1997. Т. 33, № 8. С. 932–934.
11. Физические свойства монокристаллов твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}\text{In}_5\text{S}_8$  / И.В. Боднар [и др.] // ФТП. 1998. Т. 32, № 9. С. 1043–1046.

### References

1. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure / Y. Ohno [et al.] // Nature. 1999. Vol. 402, № 6763. R. 790–797.
2. Ferromagnetic Order Induced by Photogenerated Carriers in Magnetic III-V Semiconductor Heterostructures of (In,Mn)As/GaSb / S. Koshihara [et al.] // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78, № 24. P. 4617–4620.
3. Electric-field control of ferromagnetism / Y. Ohno [et al.] // Nature. 2000. Vol. 408, № 6815. P. 944–950.
4. Bekimbetov R.N., Rud' Ju.V., Tairov M.A. Jelektricheskie svoystva monokristallov  $\text{FeIn}_2\text{Se}_4$  // FTP. 1987. Т. 21, № 8. S. 1051–1053. (in Russ)

5. Vyrashhivanie monokristallov FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> i sozdanie fotochuvstvitel'nyh struktur na ih osnove / I.V. Bodnar' [i dr.] // FTP. 2009. T. 43, № 11. С. 1553–1556. (in Russ)
6. Niftiev N.N., Tagiev O.B., Rustamov P.G. Opticheskie svoystva monokristallov MnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> // FTP. 1990. T. 24, № 4. S. 758–760. (in Russ)
7. Niftiev N.N., Tagiev O.B. Vol't-ampernye harakteristiki monokristallov MnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> i MnGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> // FTP. 2004. T. 38, № 2. S. 164–165.
8. Reil S., Haeseler H. Materials with layered structures X<sup>1</sup>: subsolidus phase diagram of the system FeIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–FeIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> // J. Alloys Compounds. 1998. Vol. 270, № 1–2. R. 83–87.
9. Kitamura S., Endo S., Irie T. Semiconducting properties of CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> single crystals // J. Phys. Chem. Solids. 1985. Vol. 46, № 8. R. 881–885.
10. Orlova N.S., Bodnar' I.V., Kudrickaja E.A. Struktura i fizikohimicheskie svoystva CuIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub> // Neorgan. materialy. 1997. T. 33, № 8. S. 932–934. (in Russ)
11. Fizicheskie svoystva monokristallov tverdyh rastvorov Cu<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub>In<sub>5</sub>S<sub>8</sub> / I.V. Bodnar' [i dr.] // FTP. 1998. T. 32, № 9. S. 1043–1046. (in Russ)

#### Сведения об авторах

Боднар' И.В., д.х.н., профессор, профессор кафедры защиты информации Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Жафар М.А., аспирант кафедры защиты информации Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

#### Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,  
Минск, ул. П. Бровки, д. 6,  
Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники  
тел. +375-17-293-20-76;  
e-mail: chemzav@bsuir.by  
Боднар' Иван Васильевич

#### Information about the authors

Bodnar' I.V., D. Sci., professor, professor of information security department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Jaafar M.A., PG student of information security department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

#### Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,  
Minsk, P. Brovka st., 6,  
Belarusian state university  
of informatics and radioelectronics  
тел. +375-17-293-20-76;  
e-mail: chemzav@bsuir.by  
Bodnar' Ivan Vasilievich