ISSN 1561-8323 (Print) ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 621.383.51 https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-764-768 Поступило в редакцию 05.11.2021 Received 05.11.2021

## А. А. Фещенко, В. В. Хорошко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь

# ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(In,S_3)_x$ $(AgIn,S_8)_{1-x}$

(Представлено академиком В. А. Лабуновым)

**Аннотация.** Методом направленной кристаллизации расплава (метод Бриджмена) выращены монокристаллы твердых растворов  $(In_2S_3)_x \cdot (AgIn_5S_8)_{1-x}$ , проведены исследования элементного состава, кристаллической структуры и удельного сопротивления. На основе выращенных монокристаллов созданы фоточувствительные структуры  $In/(In_2S_3)_x \cdot (AgIn_5S_8)_{1-x}$  и определены фотоэлектрические свойства данных структур. Показана возможность использования созданных структур в качестве широкополосных фотопреобразователей оптического излучения.

**Ключевые слова:** синтез кристаллов, метод Бриджмена, монокристаллы твердых растворов, кристаллическая решетка, удельное сопротивление, поверхностно-барьерные структуры, фоточувствительность

**Для цитирования.** Фещенко, А. А. Поверхностно-барьерные структуры на основе твердых растворов  $(In_2S_3)_x$  (AgIn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>-x</sub> (AgIn<sub>2</sub>

#### Artsiom A. Feshchanka, Vitaly V. Khoroshko

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

## SURFACE-BARRIER STRUCTURES BASED ON SOLID SOLUTIONS (In,S<sub>1</sub>)<sub>x</sub>·(AgIn<sub>x</sub>S<sub>8</sub>)<sub>1-x</sub>

(Communicated by Academician Vladimir A. Labunov)

**Abstract.** Single crystals of solid solutions  $(In_2S_3)_x \cdot (AgIn_5S_8)_{1-x}$  were grown by the method of directional crystallization of the melt (Bridgman method). Studies of the elemental composition and crystal structure of these single crystals have been carried out. On the basis of solid solutions  $(In_2S_3)_x \cdot (AgIn_5S_8)_{1-x}$ , photosensitive structures have been created for the first time and the photoelectric properties of these structures have been determined. The possibility of using the created structures as broadband photoconverters of optical radiation is shown.

**Keywords:** crystal synthesis, Bridgman method, single crystals of solid solutions, crystal lattice, surface-barrier structures, photosensitivity

For citation. Feshchanka A. A., Khoroshko V. V. Surface-barrier structures based on solid solutions  $(In_2S_3)_x \cdot (AgIn_5S_8)_{1-x}$ . Doklady Natsional noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 764–768 (in Russian). https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-764-768

**Введение.** В настоящее время соединения группы  $B_2^{\ II}C_3^{\ VI}$  и  $A^IB_5^{\ II}C_8^{\ VI}$  широко исследуются на предмет использования их при создании полупроводниковых приборов с новыми функциональными возможностями. Из указанной группы соединений значительный интерес представляют полупроводниковые соединения  $In_2S_3$  и  $AgIn_5S_8$ , которые обладают рядом важных свойств, таких как высокая подвижность носителей заряда, высокие значения коэффициента поглощения и оптимальные для фотопреобразования значения ширины запрещенной зоны  $(1,8-2,2\ 9B)$ , наличие фоточувствительности и малой теплопроводности [1-4].

Соединения  $In_2S_3$  и  $AgIn_5S_8$  образуются на разрезах In-S и  $Ag_2S-In_2S_3$ , кристаллизуются в кубической структуре шпинели и имеют дефектную структуру с концентрацией вакансий в катионной подрешетке  $\sim$ 33 и 25 % соответственно. Вакансии упорядочено располагаются в узлах кристаллической решетки из расчета четырех электронов на узел [5–10].

Однако несмотря на достаточную изученность указанных соединений, сведения о комплексных исследованиях физико-химических свойств твердых растворов  $(In_2S_3)_x\cdot(AgIn_5S_8)_{1-x}$  в литературе практически отсутствуют. Исследование фундаментальных характеристик указанных твердых растворов открывает новые возможности увеличения диапазона и точности воспроизведения необходимых значений параметров таких материалов, что имеет большое практическое значение, благодаря возможности использования полученных результатов для создания солнечных элементов, поверхностно-барьерных структур и других устройств на их основе.

**Материалы и методы исследования**. Монокристаллы твердых растворов  $(In_2S_3)_x$  (AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>1-x</sub> выращивались методом Бриджмена (вертикальный вариант) по методике, описанной в [1]. Элементный состав монокристаллов определялся методом микрорентгеноспектрального анализа на установке «Stereoscan-360». В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр «AVALON-8000».

Гомогенность выращенных монокристаллов определялась методом рентгенофазового анализа. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М с графитовым монохроматором в CuK $_{\alpha}$ -излучении.

Исследование температурных зависимостей удельного сопротивления проводилось четырехзондовым методом на установке HFMS (High Field Measurement System) компании Cryogenic Limited на образцах, вырезанных из монокристаллов в виде прямоугольных параллелепипедов. Температуру образцов измеряли с помощью резистивного нитрид-циркониевого термометра Cernox CX-1030. Для стабилизации температуры использовался входящий в состав системы контроллер Lakeshore 340. Источником постоянного тока и измерителем напряжения служил комплект системы Sub-Femtoamp Remote SourceMeter 6430 фирмы Keithley. Контакты к образцам изготавливались с помощью ультразвуковой пайки индием.

Для создания фоточувствительных поверхностно-барьерных структур из выращенных монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки, которые механически шлифовали и полировали, а затем подвергали обработке в травителе состава  $Br_2: C_2H_5OH = 1:3$ . Средние размеры пластин после такой обработки составляли  $5\times 5\times 1$  мм. Структуры  $In/(In_2S_3)_x\cdot (AgIn_5S_8)_{1-x}$  получали вакуумным термическим испарением металлического индия (толщина слоя находилась в диапазоне 1-3 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 других фаз на границе слоя с подложкой. Омический контакт создавался нанесением серебряной пасты.

Измерения вольт-амперных характеристик созданных поверхностно-барьерных структур проводились методом вольтметра-амперметра в статическом режиме.

**Результаты и их обсуждение.** Полученные экспериментальные данные элементного состава твердых растворов  $(In_2S_3)_x$   $(AgIn_5S_8)_{1-x}$  отражены в табл. 1. Из представленных результатов видно, что экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с составом в исходной шихте. Стоит отметить, что не наблюдается значительных отклонений состава x в разных точках монокристалла, что свидетельствует об их локальной однородности.

Таблица 1. Результаты определения элементного состава твердых растворов  $(In_2S_3)_x$ :  $(AgIn_5S_8)_{1-x}$  Та b l e 1. Results of the elemental composition of the of solid solutions  $(In_2S_3)_y$ :  $(AgIn_5S_8)_{1-x}$ 

Состав, <i>x</i> Composition, <i>x</i>	Ад, атом. %		In, атом. %		S, атом. %	
	Расч. Calc.	Эксп. Ехр.	Расч. Calc.	Эксп. Ехр.	Расч. Calc.	Эксп. Ехр.
0,2	6,57	6,87	36,06	35,21	57,37	57,92
0,5	5,27	5,83	36,84	36,13	57,89	58,04
0,8	2,95	3,09	38,25	37,93	58,80	58,98

Анализ полученных дифрактограмм показал, что на них присутствуют рефлексы отражения, характерные для кубической структуры шпинели. По полученным значениям углов дифракции и индексов Миллера были определены параметры элементарной ячейки, которые равны: a = 10,820 Å (x = 0,2); a = 10,801 Å (x = 0,5); a = 10,784 Å (x = 0,8).

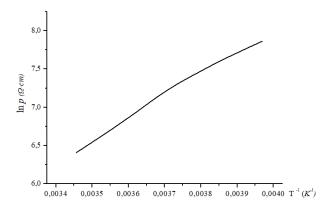


Рис. 1. Зависимость натурального логарифма удельного сопротивления от обратной температуры для твердых растворов  $(In_2S_3)_{0.2}\cdot(AgIn_5S_8)_{0.8}$ 

Fig. 1. Dependence of the natural logarithm of the resistivity on the reciprocal temperature for solid solutions  $(In_2S_3)_{0.2}\cdot(AgIn_5S_8)_{0.8}$ 

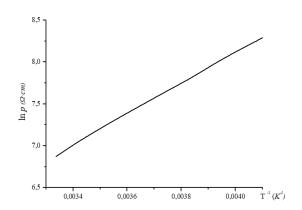


Рис. 2. Зависимость натурального логарифма удельного сопротивления от обратной температуры для твердых растворов  $(In_2S_3)_{0.5}$  (AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>0.5</sub>

Fig. 2. Dependence of the natural logarithm of the resistivity on the reciprocal temperature for solid solutions  $(In_2S_3)_{0.5} \cdot (AgIn_5S_8)_{0.5}$ 

Результаты измерений температурной зависимости удельного электросопротивления монокристаллов твердых растворов  $(\ln_2 S_3)_x$ :  $(\mathrm{AgIn}_5 S_8)_{\mathrm{L}x}$  в интервале температур 200–300 К показали, что с уменьшением температуры удельное сопротивление исследуемых образцов возрастает от  $10^4$  до  $7\cdot10^7$  Ом·м. Анализ температурных зависимостей сопротивления показал, что на кривых имеются участки, которые лучше всего линеаризуются в аррениусовых координатах  $\ln \rho \sim E_a / kT$  (рис. 1–3), что указывает на активационный механизм электропереноса с постоянной энергией активации  $E_a$ , лежащей в интервале 0,4-0,6 эВ. Согласно литературным источникам в структуре  $\ln_2 S_3$  уровень с  $E_a = 0,43$  эВ, как правило, связывают с вакансией серы.

По результатам проведенных исследований стационарных вольт-амперных характеристик созданных поверхностно-барьерных структур  $\text{In}/(\text{In}_2\text{S}_3)_x\cdot(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  установлено, что созданные структуры обладают выпрямлением, причем пропускному выпрямлению соответствует отрицательная полярность внешнего смещения на полупроводнике. Коэффициент выпрямления (K) в таких структурах характеризуется отношением прямого тока к обратному и составляет  $K\sim 5$  при значении напряжения смещения  $U\sim 0.5$  В при T=300 К. Пропускное направление в этих структурах всегда реализовывалось при подаче положительной полярности внешнего смещения на подложку твердого раствора.

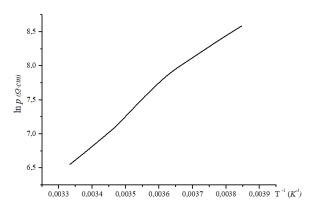


Рис. 3. Зависимость натурального логарифма удельного сопротивления от обратной температуры для твердых растворов  $(In_2S_3)_{0.8} \cdot (AgIn_5S_8)_{0.2}$ 

Fig. 3. Dependence of the natural logarithm of the resistivity on the reciprocal temperature for solid solutions  $(In_2S_3)_{0.8}\cdot(AgIn_5S_8)_{0.2}$ 

Освещение созданных поверхностно-барьерных структур светом (длина волны 400-1300 нм) сопровождалось появлением фотовольтаического эффекта, знак которого совпадает с направлением выпрямления. Данный эффект доминирует при освещении созданных структур со стороны индия, т. е. барьеров, и нечувствительный к интенсивности энергии фотонов, а также локализации светового зонда на фоточувствительной поверхности структур. Энергия падающих фотонов и интенсивность освещения не влияют и на знак фотонапряжения. По полученным экспериментальным результатам можно сделать вывод: наблюдаемый эффект можно объяснить возникновением энергетического барьера на контакте индия с монокристаллами твердых растворов  $(In_2S_3)_x\cdot (AgIn_5S_8)_{l-x}$ , а фоточувствительность преобладает при освещении структур со стороны барьерного слоя.

На рис. 4 показаны спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования созданных структур  $In/(In_2S_3)_x\cdot(AgIn_5S_8)_{1-x}$ . Видно, что в условиях освещения со стороны индия идет быстрый рост фотопреобразования в промежутке значений 0,9 эВ <  $\hbar\omega$  < 1,8 эВ. Из полученных данных можно сделать вывод, что созданные структуры обладают фоточувствительностью в широком спектральном диапазоне энергий от 0,9 до 2,0 эВ при комнатной температуре. Данные воспроизводимые результаты подтверждают качество полученных энергетических барьеров и возможность использования их как широкополосные фотопреобразователи оптического излучения.

Заключение. Из предварительно синтезированных поликристаллов методом Бриджмена выращены монокристаллы твердых растворов  $(In_2S_3)_x\cdot(AgIn_5S_8)_{1-x}$ . Был определен тип кристаллической решетки и элементный состав полученных твердых растворов, рассчитаны параметры элементарной ячейки. Установлено, что полученные монокристаллы системы твердых растворов кристаллизуются в кубическую структуру шпинели (пространственная группа  $Fd3_m - O_h^{7}$ ). Ре-

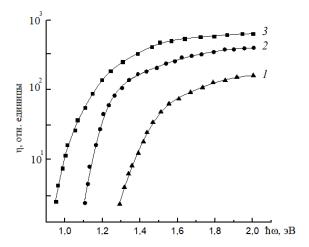


Рис. 4. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования поверхностно-барьерных структур на основе твердых растворов  $\operatorname{In}/(\operatorname{In}_2S_3)_x\cdot(\operatorname{AgIn}_5S_8)_{1-x}$ :  $I-\operatorname{In}/(\operatorname{In}_2S_3)_{0.8}\cdot(\operatorname{AgIn}_5S_8)_{0.2}; 2-\operatorname{In}/(\operatorname{In}_2S_3)_{0.5}\cdot(\operatorname{AgIn}_5S_8)_{0.5}; 3-\operatorname{In}/(\operatorname{In}_2S_3)_{0.2}\cdot(\operatorname{AgIn}_5S_8)_{0.8}$ 

Fig. 4. Spectral dependence of the relative quantum efficiency of photoconversion of surface-barrier structures based on solid solutions  $\ln/(\ln_2 S_3)_x \cdot (Ag \ln_5 S_8)_{1-x}$ :  $1 - \ln/(\ln_2 S_3)_{0.8} \cdot (Ag \ln_5 S_8)_{0.2}$ ;  $2 - \ln/(\ln_2 S_3)_{0.5} \cdot (Ag \ln_5 S_8)_{0.5}$ ;  $3 - \ln/(\ln_2 S_3)_{0.2} \cdot (Ag \ln_5 S_8)_{0.8}$ 

зультаты электрических измерений показали, что в области более низких температур удельные сопротивления исследуемых образцов возрастают и они демонстрируют активационный характер. По углу наклона зависимости  $\ln \rho \sim T^{-1}$  определена энергия активации. Исследование фоточувствительности созданных поверхностно-барьерных структур  $\ln / (\ln_2 S_3)_x \cdot (\mathrm{AgIn}_5 S_8)_{1-x}$  показало, что полученные структуры характеризуются выпрямительным коэффициентом  $K \sim 5$  при комнатной температуре и напряжении смещения, равном U=5 В. По полученным экспериментальным данным установлено, что при освещении структур со стороны барьера обеспечивается фоторегистрация в диапазоне энергий квантов 0,9-2,0 эВ при комнатной температуре. Данные значения показывают, что созданные поверхностно-барьерные структуры  $\ln / (\ln_2 S_3)_x \cdot (\mathrm{AgIn}_5 S_8)_{1-x}$  могут использоваться в качестве широкополосных преобразователей солнечной энергии.

## Список использованных источников

- 1. Боднарь, И. В. Ширина запрещенной зоны монокристаллов твердых растворов  $(In_2S_3)_x(AgIn_5S_8)_{l-x}$ / И. В. Боднарь, А. А. Фещенко, В. В. Хорошко // Физика и техника полупроводников. − 2020. − Т. 54, № 12. − С. 1350−1354. https://doi.org/10.21883/ftp.2020.12.50236.9500
- 2. Полубок, В. А. Выращивание и исследование свойств кристаллов  $In_2S_3$  / В. А. Полубок, А. М. Ковальчук // Физика конденсированного состояния: тез. докл. XIII Респ. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 26–28 апр. 2005 / редкол.: В. А. Лиопо [и др.]. Гродно, 2005. С. 183–186.
- 3. Боднарь, И. В. Кристаллическая структура и ширина запрещенной зоны твердых растворов (MnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>·(AgIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>)<sub>x</sub>/ И. В. Боднарь, Бинь Тхан Чан // Физика и техника полупроводников. 2018. Т. 52, № 8. С. 958—962. https://doi. org/10.21883/ftp.2018.08.46227.8643
- 4. Шербан, К. Ф. Получение и исследования оптических и фотоэлектрических свойств твердых растворов в системах  $CdS-In_{2}S_{3}$  и  $AgInS_{2}-In_{2}S_{3}$  / К. Ф. Шербан. Кишинев, 1974. 145 с.
- 5. The In–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> System / M. F. Stubbs [et al.] // J. American Chemical Society. 1952. Vol. 74, N 6. P. 1441–1443. https://doi.org/10.1021/ja01126a024
- 6. T-x-фазовая диаграмма системы In−S / A. Ю. Завражнов [и др.] // Неорганические материалы. -2006. T. 42, № 12. C. 1420-1424.
- 7. Ansell, H. G. Phase relationships in the In-S system / H. G. Ansell, R. S. Boorman // J. Electrochemical Society. 1971. Vol. 118, N 1. P. 133–136. https://doi.org/10.1149/1.2407925
- 8. Phase equilibria in the quasiternary system  $Ag_2S-Ga_2S_3-In_2S_3$  and optical properties of  $(Ga_{55}In_{45})_2S_{300}$ ,  $(Ga_{54.59}In_{44'66}Er_{0.75})_2S_{300}$  single crystals / I. A. Ivashchenko [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. -2015. Vol. 224. P. 255–264. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.04.006

- 9. Phase equilibria in the quasi-ternary system  $Ag_2S-In_2S_3-CdS$  at 870 K / V. R. Kozera [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 480, N 2. P. 360–364. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.052
- 10. Палатник, Л. С. Диаграммы равновесия и структура полупроводниковых сплавов A2ICVI—B2IIIC3VI / Л. С. Палатник, Е. И. Рогачева // Докл. АН СССР. -1967. -174, № 1. С. 80-83.

#### References

- 1. Bodnar I. V., Feschenko A. A., Khoroshko V. V. Band gap of  $(In_2S_3)_x(AgIn_5S_8)_{1-x}$  single-crystal alloys. *Semiconductors*, 2020, vol. 54, no. 12, pp. 1611–1615. https://doi.org/10.1134/s1063782620120039
- 2. Polubok V. A., Kovalchuk A. M. Growth and study of the properties of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> crystals. *Liopo V. A. [i dr.], redkol. Fizika kondensirovannogo sostoyaniya: tezisy dokladov XIII Respublikanskoi nauchnoi konferentsii aspirantov, magistrantov i studentov, Grodno, 26–28 aprelya 2005* [Liopo V. A. [et al.], eds. Physics of Condensed Matter: Abstracts of the XIII Republican scientifical conference graduate students, undergraduates and students, Grodno, April 26–28, 2005]. Grodno, 2005, pp. 183–186 (in Russian).
- 3. Bodnar I. V., Tkhan C. B. Crystal structure and band gap of  $(MnIn_2S_4)_{1-x}$ :  $(AgIn_5S_8)_x$  alloys. *Semiconductors*, 2018, vol. 52, no. 8, pp. 1086–1090. https://doi.org/10.1134/s1063782618080043
- 4. Sherban K. F. Obtaining and research of optical and photoelectric properties of solid solutions in the systems CdS—In,S, and AgInS,—In,S, Kishinev, 1974. 145 p. (in Russian).
- 5. Stubbs M. F., Schufle J. A., Thompson A. J., Duncan J. M. The In–In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> System. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, vol. 74, no. 6, pp. 1441–1443. https://doi.org/10.1021/ja01126a024
- 6. Zavrazhnov A. Yu., Naumov A. V., Anorov P. V., Goncharov E. G., Sidei V. I., Pervov V. S. *T-x* phase diagram of the In–S system. *Inorganic Materials*, 2006, vol. 42, no. 12, pp. 1294–1298. https://doi.org/10.1134/s0020168506120028
- 7. Ansell H. G., Boorman R. S. Phase relationships in the In-S system. *Journal of the Electrochemical Society*, 1971, vol. 118, no. 1, pp. 133-136. https://doi.org/10.1149/1.2407925
- 8. Ivashchenko I. A., Danyliuk I. V., Olekseyuk I. D., Pankevych V. Z., Halyan V. V. Phase equilibria in the quasiternary system  $Ag_2S-Ga_2S_3-In_2S_3$  and optical properties of  $(Ga_{55}In_{45})_2S_{300}$ ,  $(Ga_{54.59}In_{44'66}Er_{0.75})_2S_{300}$  single crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, vol. 227, pp. 255–264. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.04.006
- 9. Kozera V. R., Fedorchuk A., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Phase equilibria in the quasi-ternary system Ag<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CdS at 870 K. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 480, no. 2, pp. 360–364. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.052
- 10. Palatnik L. S., Rogacheva E. I. Equilibrium diagrams and structure of semiconductor alloys A2ICVI-B2IIIC3VI. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Reports of the USSR Academy of Sciences], 1967, vol. 174, no. 1, pp. 80–83 (in Russian).

### Информация об авторах

Фещенко Артем Александрович – аспирант. Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: faa@bsuir.by.

Хорошко Виталий Викторович – канд. техн. наук, заведующий кафедрой. Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники (ул. П. Бровки, 6, 220013, Минск, Республика Беларусь). E-mail: khoroshko@bsuir.by.

### Information about the authors

Feshchanka Artsiom A. – Postgraduate student. Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: faa@bsuir.by.

Khoroshko Vitaly V. – Ph. D. (Engineering), Head of the Department. Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Brovka Str., 220013, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: khoroshko@bsuir.by.