

УДК.537.311

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{In}_2\text{S}_3$ ДВУХ СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ

В.А. ПОЛУБОК

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь

Поступила в редакцию 10 сентября 2008

Методом Бриджмена–Стокбаргера выращены монокристаллы двух структурных модификаций соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Определен их состав, кристаллическая структура и параметры элементарной ячейки. На полученных монокристаллах исследованы спектры пропускания в области края собственного поглощения в интервале температур 20–300 К. По зарегистрированным спектрам определена ширина запрещенной зоны, построена ее температурная зависимость для кристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$  обеих структурных модификаций.

*Ключевые слова:* монокристалл,  $\text{In}_2\text{S}_3$ , метод Бриджмена–Стокбаргера, спектры пропускания, ширина запрещенной зоны, температурная зависимость.

### Введение

Алмазоподобные полупроводники завоевали широкую известность благодаря сочетанию ряда важных полупроводниковых свойств — высокой подвижности носителей тока, фото- и термоэлектрических свойств, малой теплопроводности. Одновременно с изучением свойств неорганических полупроводниковых соединений с нормальной структурой типа структуры сфалерита и вюрцита идет изучение соединений с дефектной структурой. В отличие от соединений–аналогов  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  или  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$  соединения типа  $B_2^{\text{III}}C_3^{\text{VI}}$  (где  $B^{\text{III}}$  — В, Al, Ga, In, Tl;  $C^{\text{VI}}$  — S, Se, Te) из-за дефектной структуры обладают специфическими свойствами.

Интерес к монокристаллам  $\text{In}_2\text{S}_3$  вызван наличием высокой радиационной стойкости, большим количеством дефектов (~33%), а также значением ширины запрещенной зоны, близкой к оптимальной ( $E_g=1,9\text{--}2,2$  эВ), что важно для разработки преобразователей солнечного излучения. Сочетание этих свойств обуславливает перспективность данного соединения при реализации разнообразных технических устройств: светодиодов линейно-поляризованного излучения, фотопреобразователей солнечного излучения с высоким КПД (~12–18%) и т.д. [1–4].

Однако практическая реализация этих идей затруднена. Одной из основных причин является трудность выращивания больших гомогенных и оптически однородных монокристаллов, пригодных для изучения и создания приборов на их основе.

## Экспериментальная часть

Предварительный синтез соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  проводили двухтемпературным методом, в котором металлический индий и сера находились в разных частях кварцевой ампулы. Вначале температуру в "горячей" зоне печи повышали со скоростью  $\sim 50$  К/ч до 1380–1400 К, а в "холодной" — до  $\sim 770$  К. При указанных температурах проводилась изотермическая выдержка в течение 1 ч. После этого проводили направленную кристаллизацию путем понижения температуры расплава со скоростью  $\sim 50$  К/ч до 670 К, после чего печь отключали от сети. Полученные кристаллы использовались для выращивания монокристаллов по методу Бриджмена-Стокбаргера. Откачанную до  $10^{-3}$  Па и запаянную ампулу устанавливали в верхней зоне трехзонной вертикальной печи. Температуру зоны расплава устанавливали  $\sim 1400$  К. Ампулу в печи с расплавом выдерживали в течение  $\sim 24$  ч для гомогенизации расплава, а затем опускали ее через фронт кристаллизации в нижнюю зону со скоростью  $\sim 0,18$  мм/ч при градиенте температуры  $\sim 40$  К/см.

В начальной стадии процесса выращивания были подобраны условия получения монокристаллической затравки. Для образования затравки часть расплава (длина участка  $\sim 7$  мм) закристаллизовывали путем опускания ампулы, а затем в течение 72 ч проводили ее рекристаллизационный отжиг. На сформированной таким образом монокристаллической затравке проводили выращивание монокристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$ . После кристаллизации всего расплава, полученные кристаллы отжигали в течение 150 ч при температуре 1020 К. Указанные условия позволили вырастить монокристаллы  $\text{In}_2\text{S}_3$  диаметром 20 мм и длиной 50 мм. Высокотемпературную модификацию получали путем закалки выращенных монокристаллов в жидкий азот. Состав выращенных монокристаллов определяли микрорентгеноспектральным анализом на установке "Самеса - SX100", относительная погрешность определения компонентов которой составляла  $\pm 5\%$ .

Содержание элементов в выращенных кристаллах  $[\text{In}]:[\text{S}]=39,75:60,25$  ат % согласуется с заданным составом в исходной шихте  $[\text{In}]:[\text{S}]=40,00:60,00$  ат % и не наблюдается значительных отклонений в составе при анализе в различных точках, что свидетельствует об их однородности. Согласно полученным данным, состав выращенных кристаллов соответствует формульному  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

Рентгеновские исследования проводили на образцах, полученных растиранием кристаллов. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании кристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре 973 К в течение 72 ч. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором.

Для проведения оптических измерений из выращенных кристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки перпендикулярно оси роста. Полученные пластинки шлифовались и полировались. Шлифовку проводили микропорошками с переходами: М40–М28–М10. После каждого перехода образец промывался. Далее отшлифованный образец подвергался полировке. Полировка проводилась алмазными микропорошками с переходами: АСМ–5/3—АСМ–3/2—АСМ–2/1—АСМ–1/0 с промывкой после каждого перехода. Затем образец снимали и промывали в бензине для удаления воска. В результате шлифовки и полировки были получены образцы толщиной  $\sim 20$  мкм.

Для определения энергий оптических переходов в кристаллах и их зависимости от температуры были измерены спектры оптического пропускания в области длин волн 0,5–0,8 мкм для диапазона температур 20–300 К.

## Результаты и обсуждение

Запись дифрактограмм проводили с изменением значений двойных углов отражения  $2\theta$  со скоростью 0,5 град/мин. Полученные рентгенограммы индицировали, определяя значения двойных углов скольжения для всех дифракционных максимумов с точностью до сотых долей градуса.

На снятых дифрактограммах (рис. 1) присутствует система линий, соответствующая тетрагональной структуре (рис. 1,а) и кубической (рис. 1,б). Параметры элементарных ячеек

рассчитывали с применением метода наименьших квадратов по рефлексам при углах  $2\theta > 60^\circ$ . Параметры элементарной ячейки равны  $a = 7,618 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ,  $c = 32,25 \pm 0,05 \text{ \AA}$  для тетрагональной модификации и  $a = 10,77 \pm 0,01 \text{ \AA}$  для кубической модификации, что согласуется с данными [5–7].

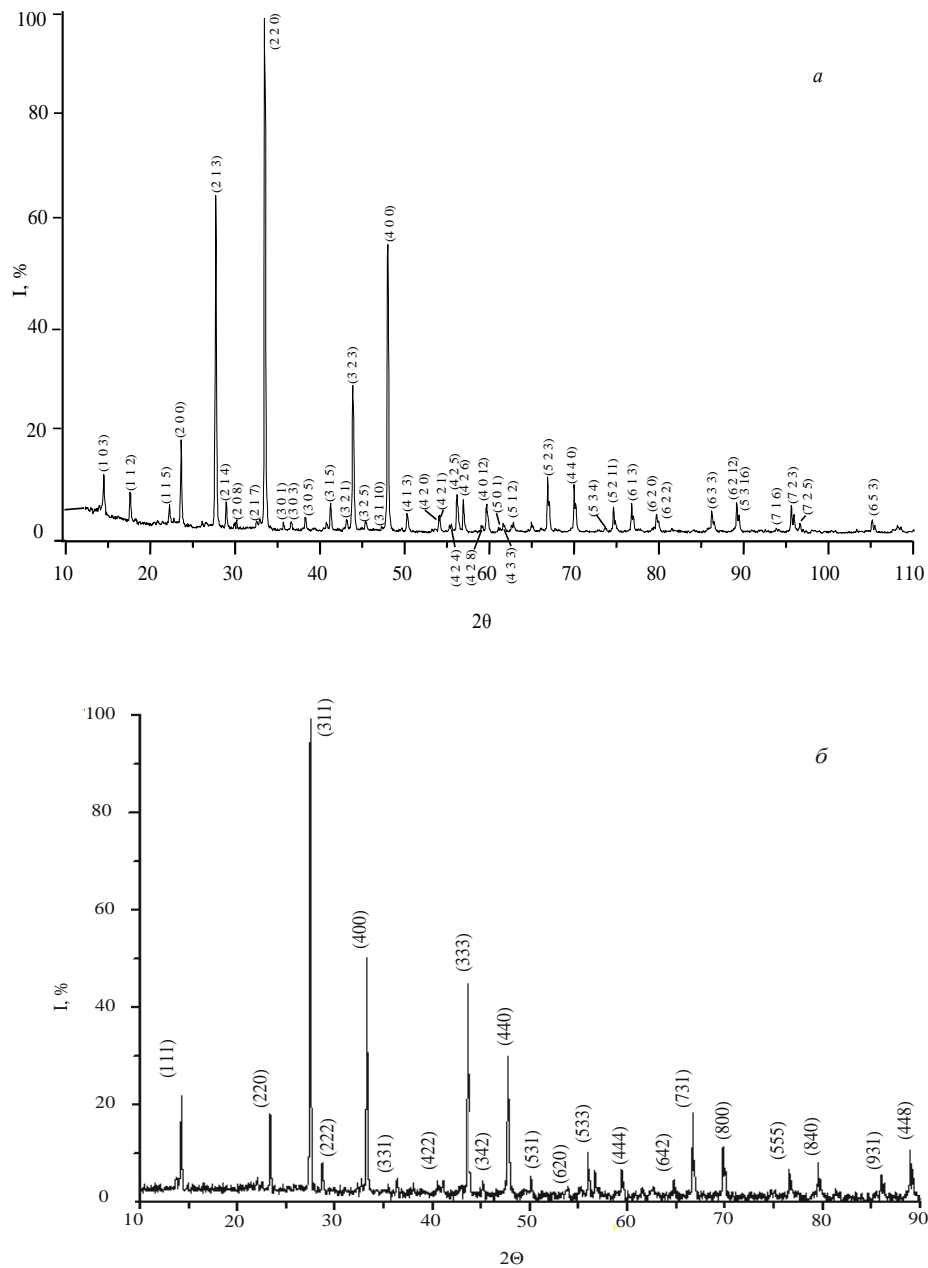


Рис. 1. Дифрактограммы кристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$ : *a* — тетрагональной модификации; *b* — кубической

Спектры пропускания монокристаллов двух модификаций определяли экспериментально. По зарегистрированным спектрам пропускания рассчитывали коэффициент поглощения  $\alpha$  по выражению, учитывающему многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{1 - R^2}{2T} + \sqrt{\frac{1 - R^4}{4T^2} + R^2} \right),$$

где  $d$  — толщина образца;  $R$  — коэффициент отражения ( $R=0,25$ );  $T$  — коэффициент пропускания.

На рис. 2 представлена спектральная зависимость  $(\eta \cdot hv)^2$  от энергии фотонов ( $hv$ ) для кубической и тетрагональной модификаций. Ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ) определяли экстраполяцией прямолинейных участков зависимости  $(\eta \cdot hv)^2$  до пересечения с осью энергий ( $hv$ ). Из результатов, приведенных на рис. 3, видно, что зависимости имеют ярко выраженные прямолинейные участки, что свидетельствует (как и рентгеновские данные) о равновесности и однородности выращенных монокристаллов. Установлено, что с увеличением температуры  $E_g$  уменьшается (табл. 1).

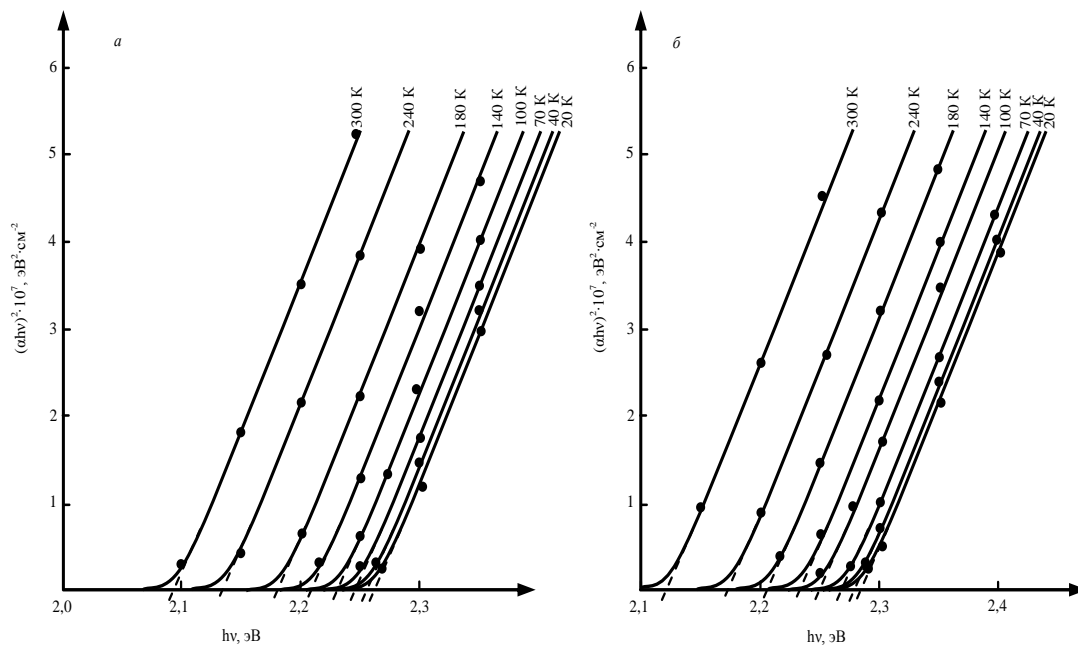


Рис. 2. Спектральная зависимость  $(\alpha \cdot hv)^2$  от энергии фотона ( $hv$ ) в диапазоне температур (20–300 К) для монокристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$  кубической (а) и тетрагональной (б) модификаций

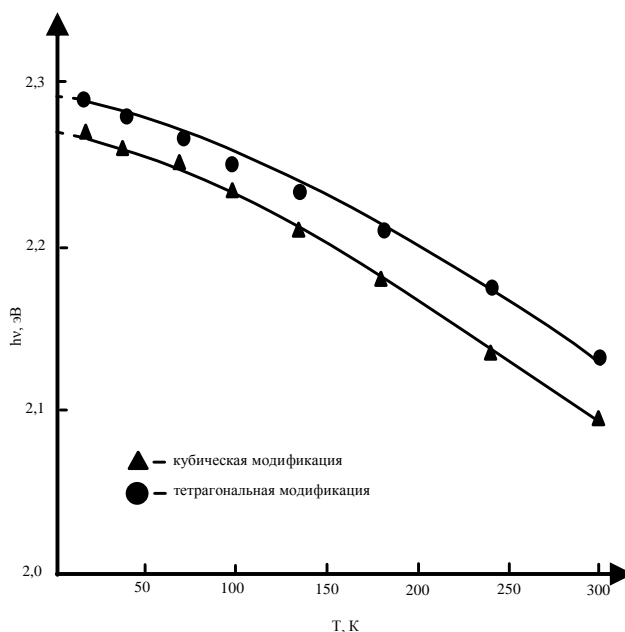


Рис. 3. Зависимость энергии края собственного поглощения для прямых переходов от температуры для монокристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$  двух структурных модификаций

Таблица 1. Значения ширины запрещенной зоны для  $\text{In}_2\text{S}_3$  двух структурных модификаций при различных температурах

кубическая модификация		тетрагональная модификация	
T, K	$E_g(T)$ , эВ	T, K	$E_g(T)$ , эВ
20	2,27	20	2,29
40	2,25	40	2,28
70	2,24	70	2,27
100	2,23	100	2,24
140	2,21	140	2,23
180	2,18	180	2,21
240	2,13	240	2,18
300	2,09	300	2,13

Исследование экспериментальной зависимости  $E_g(T)$  связано с аналитической интерпретацией полученных результатов. Для описания указанной зависимости было использовано соотношение [8]:

$$E(T) = E(0) - \frac{\delta\Theta}{2} \left( \sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{2T}{\Theta} \right)^2 + \left( \frac{2T}{\Theta} \right)^4} - 1 \right), \quad (1)$$

где  $E_g(0)$  — ширина запрещенной зоны при  $T=0$  K;  $\delta$  — параметр, определяющий тангенс угла наклона касательной к кривой  $E_g(T)$  ( $\delta = -dE(T)/dT|_{T \rightarrow \infty}$ ).

Значение  $\Theta$  связано с температурой Дебая ( $\Theta_D$ ) и для тройных соединений задается выражением  $\Theta = 2/3\Theta_D$ . В расчетах использовали величины, приведенные в табл. 2. Расчетные величины на рис. 3 представлены пунктирной линией. Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с величинами, рассчитанными по выражению (1).

Таблица 2. Температура Дебая  $\Theta_D^a$ , эффективная фононная температура  $\Theta$  и наилучший параметр  $\delta$  для монокристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$  двух структурных модификаций

Параметр	кубическая модификация	тетрагональная модификация
$\Theta_D^a$ , K	158,6	135,4
$\Theta$ , K	105,7	90,3
$\delta \cdot 10^{-4}$ , эВ/K	7,000	7,330
$E_g(0)$ , эВ	2,272	2,293

### Заключение

Методом Бриджмена–Стокбаргера были выращены монокристаллы тетрагональной модификации. Впервые описана методика получения монокристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$  кубической модификации. Методом рентгеноспектрального анализа установлено, что состав полученных монокристаллов соответствует формуле  $\text{In}_2\text{S}_3$ . На полученных монокристаллах двух структурных модификаций проведены исследования зависимости ширины запрещенной зоны от температуры.

# INVESTIGATION OF TEMPERATURE DEPENDENCIES OF WIDTH OF BAND GAP OF SINGLE CRYSTALS $\text{In}_2\text{S}_3$ OF TWO STRUCTURAL MODIFICATIONS

V.A. POLUBOK

## Abstract

Using the method of Bridzhmen–Stokbarger the single crystals of two structural modifications of compound of  $\text{In}_2\text{S}_3$  are grown. Composition and crystalline structure, and the parameters of elementary cell are determined. On the got single crystals the spectrums of transmission are investigate in the area of edge of own absorption in the temperatures interval 20–300 K. Using a registered spectrums band gap is determinate and temperature dependence is built for the crystals of  $\text{In}_2\text{S}_3$  of both structural modifications.

## Литература

1. *Sebentritt S.* // Solar Energy. 2004. Vol. 77. P. 767–775.
2. *Asenjo B. et al.* // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2005. Vol. 480–481. P. 151–156.
3. *Delahoy A.E. et al.* // Abstract Book of 29<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conference. New Orleans, USA. 2002. P. 640–643.
4. *Schulmeyer T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85, № 6. P. 961–963.
5. *Rooymans C.I.M.* // J. of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1959. Vol. 11, № 11. P. 78–79.
6. *Goodyear J.* // Proc. Phys. Soc. 1961. Vol. 78. P. 491.
7. *Steigman G.A.* // Acta Crystallographica. 1965. Vol. 19, № 6. P. 967–971.
8. *Pässler R.* // Phys. Stat. Sol. (b) 1997. Vol. 200. P. 155–172.