

# Ширина запрещенной зоны монокристаллов твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

© И.В. Боднар, А.А. Фещенко, В.В. Хорошко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 Минск, Беларусь

E-mail: chemzav@bsuir.by

Поступила в Редакцию 10 августа 2020 г.

В окончательной редакции 15 августа 2020 г.

Принята к публикации 15 августа 2020 г.

Методом Бриджмена выращены монокристаллы соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ , определен их состав и структура. Установлено, что как исходные соединения, так и твердые растворы на их основе кристаллизуются в кубической структуре шпинели. Рассчитаны параметры элементарной ячейки указанных монокристаллов и построена их концентрационная зависимость. Показано, что в исследуемой системе выполняется закон Вегарда. Исследованы спектры пропускания в области края фундаментального поглощения при комнатной температуре и определена ширина запрещенной ( $E_g$ ) для указанных монокристаллов. Показано, что  $E_g$  с составом  $x$  изменяется с отклонением от линейности.

**Ключевые слова:** монокристаллы, кристаллическая структура, твердые растворы, спектры пропускания, ширина запрещенной зоны.

DOI: 10.21883/FTP.2020.12.50236.9500

## 1. Введение

Соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  относятся к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке  $\sim 33$  и  $25\%$  для  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  соответственно [1]. Коэффициент оптического поглощения указанных соединений, в пределах спектрального диапазона солнечного излучения, достигает значений  $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ , что обеспечивает высокую поглощающую способность падающего излучения в тонких пленках [2,3]. Электрические свойства указанных соединений практически не изменяются при различных радиационных воздействиях, а также слабо зависят от содержания в них посторонних примесей, что делает эти материалы перспективными для создания на их основе ряда оптоэлектронных приборов. Кристаллы указанных соединений являются перспективными материалами для создания поверхностно-барьерных структур [4,5], фотопреобразователей солнечного излучения с высоким коэффициентом полезного действия (кпд), светодиодов линейно-поляризованного излучения, электрооптических модуляторов [6–8].

Комплексные исследования и поиск процессов взаимной растворимости на основе соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  открывают новые возможности увеличения диапазона и точности воспроизведения необходимых значений параметров таких материалов. Однако до настоящего времени поиск и обнаружение растворимости в таких материалах оставались практически не изученными и, что особенно важно, в плане выяснения детальных зависимостей фундаментальных свойств новых фаз от их атомного состава.

В настоящей работе впервые представлены результаты исследования кристаллической структуры и ширины

запрещенной зоны монокристаллов твердых растворов на основе соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ .

## 2. Методика эксперимента

Соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и твердые растворы  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  получали двухтемпературным методом. В этом методе ампулу с синтезируемым веществом располагают в двухзонной печи, температура зон в которой регулируется независимо друг от друга. Серебро и индий чистотой  $\sim 99.998\%$  загружали в кварцевую лодочку, которую помещали в одном конце ампулы. В противоположном ее конце находилась сера, которую брали с избытком от стехиометрии, необходимым для создания избыточного давления паров над расплавом  $\sim 2$  атм. После вакуумирования ампулы до остаточного давления  $10^{-3}$  Па ее отпаивали от вакуумной системы и располагали в двухзонной горизонтальной печи таким образом, чтобы лодочка с металлическими компонентами находилась в „горячей“ зоне печи, сера — в „холодной“ зоне. Перед загрузкой исходных компонентов в ампулы они проходили химико-термическую обработку.

Температуру „горячей“ зоны устанавливали  $1360\text{--}1420$  К, температуру „холодной“ зоны повышали со скоростью  $\sim 50$  К/ч до  $\sim 650$  К и выдерживали  $\sim 2$  ч (для протекания реакции между металлическими компонентами и паробразной серой). Для более полного протекания этой реакции температуру повышали с такой же скоростью до  $\sim 800$  К и снова выдерживали 1 ч. После этого понижали температуру „горячей“ зоны со скоростью  $50$  К/ч до  $850$  К и печь отключали от сети.

Полученные слитки измельчали и перегружали в двойные кварцевые ампулы, которые для уменьшения количества центров кристаллизации имели небольшую конусность в области расплава и заканчивались цилиндрическим капилляром для формирования монокристаллической затравки

После вакуумирования ампул к наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, используемый в качестве держателя, который закрепляли в вибраторе. В процессе нагревания ампулы в печи применяли вибрационное перемешивание, которое способствует удалению из расплава газовых включений, что в свою очередь улучшает качество получаемых монокристаллов.

Температуру печи повышали до  $\sim 1360\text{--}1420\text{ K}$  (в зависимости от состава  $x$ ) и для гомогенизации расплава выдерживали при этой температуре 2 ч. После указанного времени выдержки проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью  $\sim 2\text{--}3\text{ K/ч}$  до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при  $1080\text{ K}$  в течение 400 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр 12–16 мм и длину  $\sim 35\text{--}40\text{ мм}$ , были однородными и гомогенными, что было установлено методами микрорентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

Поэлементный состав указанных монокристаллов производился на установке „Stereoscan-360“. В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр „AVALON-8000“.

Рентгеновские исследования проводили на образцах, полученных растиранием монокристаллов. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании кристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре  $700\text{ K}$  в течение 2 ч.

Спектры пропускания в области края полосы собственного поглощения регистрировали на спектрофотометре MC-121 Proscan Special. Для проведения измерений из выращенных монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки перпендикулярно оси слитка, которые затем шлифовали и полировали с двух сторон до толщин  $\sim 20\text{ мкм}$ . Для снятия напряжений, образующихся при механической обработке, образцы подвергали обработке в травителе состава  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{Br}_2 = 3:1$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

Результаты микрорентгеноспектральных исследований представлены в таблице. Видно, что между расчетными и экспериментальными величинами имеется удовлетворительное согласие.

Проведенные рентгеновские исследования показали, что на дифрактограммах как соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ , так и твердых растворах на их основе присутствуют индексы отражения, характерные для кубической структуры шпинели (рис. 1). По измеренным значениям углов дифракции рассчитывали межплоскостные расстояния

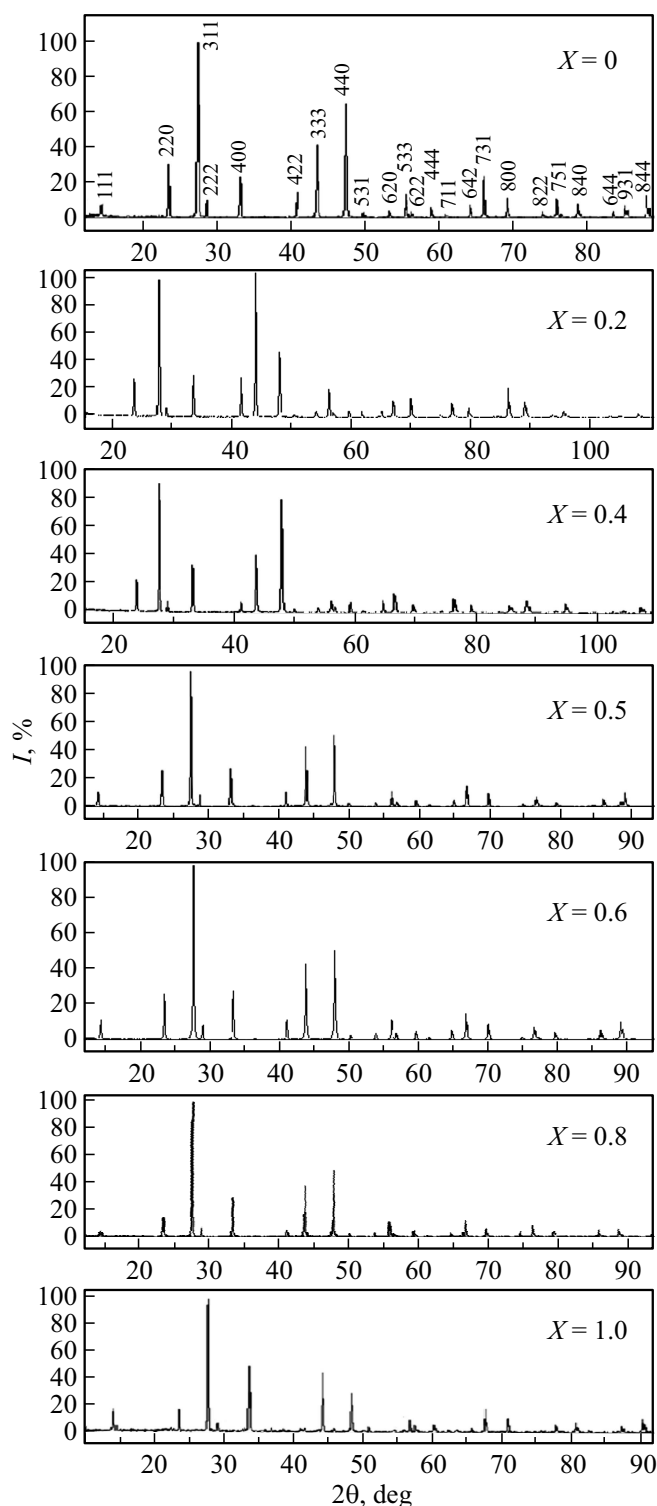


Рис. 1. Дифрактограммы соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ .

для различных плоскостей отражения, по которым методом наименьших квадратов определяли параметры элементарной ячейки, которые равны:  $a = 10.773 \pm 0.005\text{ \AA}$  для  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $a = 10.827 \pm 0.005\text{ \AA}$  для  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ . Установ-

Результаты микрорентгеноспектрального анализа монокристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

Состав, $x$	Ag		In		S	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
0.0	7.14	7.29	35.72	35.03	57.14	57.68
0.2	6.57	6.87	36.06	35.21	57.37	57.92
0.4	5.77	6.45	36.53	35.84	57.79	57.71
0.5	5.27	5.83	36.84	36.13	57.89	58.04
0.6	4.65	4.96	37.21	36.98	58.14	58.06
0.8	2.95	3.09	38.25	37.93	58.80	58.98
1.0	—	—	40.00	40.36	60.00	59.64

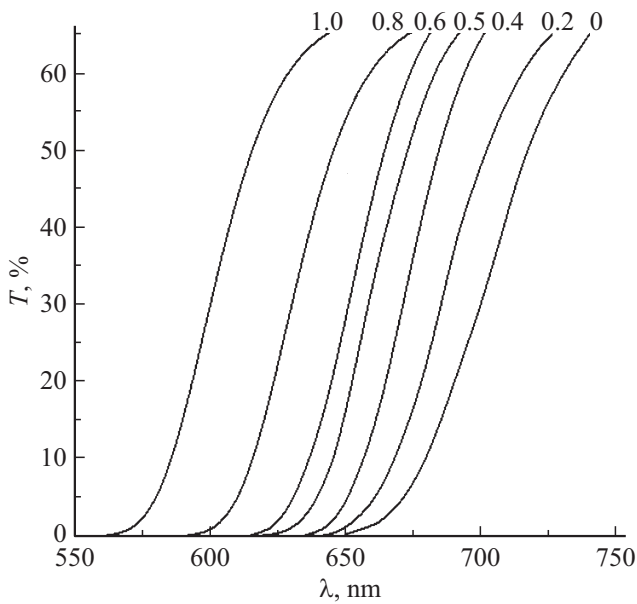


Рис. 2. Спектры пропускания монокристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и их твердых растворов.

лено, что значения указанных параметров с составом  $x$  изменяются линейно, т.е. в соответствии с законом Вегарда.

Спектры пропускания монокристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  и их твердых растворов в области края собственного поглощения представлены на рис. 2. Видно, что величина пропускания указанных монокристаллов составляет  $> 60\%$ .

По измеренным спектрам пропускания ( $T_{\text{opt}}$ ) рассчитывался коэффициент поглощения ( $\alpha_{\text{opt}}$ ) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [9–11]:

$$\alpha_{\text{opt}} = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T_{\text{opt}}} + \sqrt{\left[ \frac{(1-R)^2}{2T_{\text{opt}}} \right]^2 + R^2} \right\}, \quad (1)$$

где  $\alpha_{\text{opt}}$  — коэффициент поглощения,  $d$  — толщина образца,  $T_{\text{opt}}$  — пропускание,  $R$  — коэффициент отражения.

Указанные монокристаллы являются прямозонными материалами с разрешенными переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости, поэтому спектральная зависимость коэффициента поглощения определяется соотношением:

$$\alpha_{\text{opt}} = A \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (2)$$

где  $A$  — константа,  $\nu$  — частота,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны.

Ширину запрещенной зоны монокристаллов определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости  $(\alpha\hbar\omega)^2$  от энергии фотона ( $\hbar\omega$ ) до пересечения с осью абсцисс. На рис. 3 представлены спектральные зависимости  $(\alpha\hbar\omega)^2$  от энергии фотона ( $\hbar\omega$ ) для указанных соединений и твердых растворов на их основе. Полученные значения  $E_g$  для соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  составляют 2.09 эВ и 1.81 эВ для  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ . Наши данные для исходных соединений удовлетворительно согласуются с результатами работ [12–15].

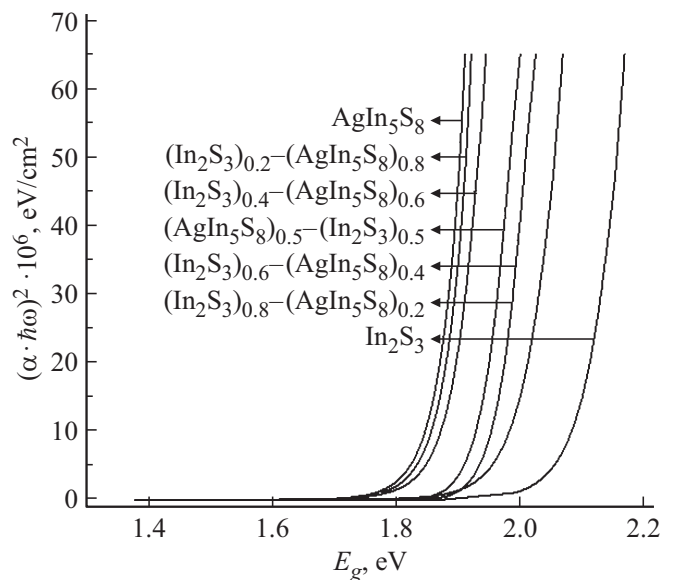
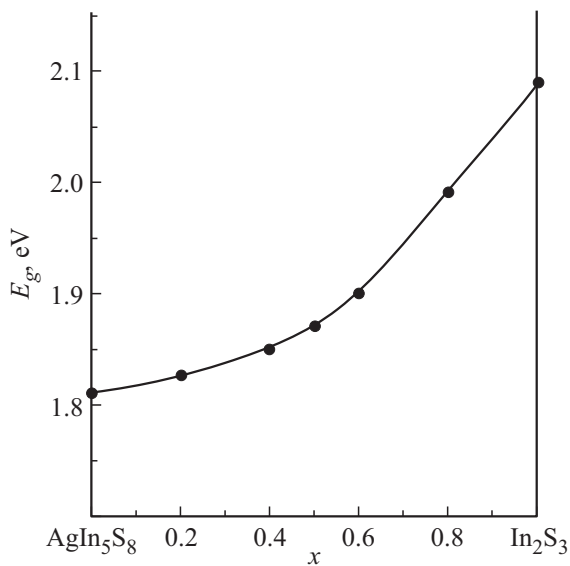


Рис. 3. Спектральные зависимости  $(\alpha\hbar\omega)^2$  от энергии фотонов ( $\hbar\omega$ ) твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ .



**Рис. 4.** Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны для монокристаллов твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ : точки — эксперимент, сплошная линия — расчет согласно (6).

По полученным экспериментальным значениям ширины запрещенной зоны построена ее концентрационная зависимость для твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ , представленная на рис. 4. Видно, что указанная зависимость имеет нелинейный вид, что характерно для твердых растворов, образованных сложными полупроводниковыми соединениями.

Для описания поведения ширины запрещенной  $E_g(x)$  для твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  была использована квадратичная зависимость следующего вида [16,17]:

$$E_g(x) = E_A + (E_B - E_A - c)x + cx^2, \quad (3)$$

где  $E_A$  и  $E_B$  — ширина запрещенной зоны исходных соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$ ,  $c$  — параметр нелинейности, который характеризует степень отклонения от линейной зависимости  $E_g$  для среднего состава ( $x = 0.5$ ), определяемый из выражения

$$c = 4\Delta E(x = 0.5), \quad (4)$$

где

$$\Delta E = (E_A + E_B)/2 - E_g(x = 0.5). \quad (5)$$

Представленная концентрационная зависимость  $E_g$  для твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  аналитически описывается следующей зависимостью:

$$E_g^{295}(x) = 2.09 - 0.64x + 0.36x^2. \quad (6)$$

Расчетные значения  $E_g(x)$  для твердых растворов на рис. 4 представлены сплошными линиями. Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с величинами, рассчитанными по выражению (3).

Для объяснения отклонения  $E_g(x)$  от линейности используются два приближения: диэлектрическая модель Ван Вехтена–Бергштрессера [16] и модель псевдопотенциала Хилла–Ричардсона [17]. Авторы первой модели считают, что определяющую роль в отклонении  $E_g(x)$  от линейности в твердых растворах играют флуктуации кристаллического потенциала, вызванные хаотическим расположением замещающих атомов. Авторы второй модели считают, что это отклонение является следствием нелинейных свойств кристаллического поля. Обе представленные модели, хотя и исходят из различных физических предпосылок, удовлетворительно описывают экспериментальные данные для твердых растворов как на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$ ,  $A^{III}B^V$ , так и на основе тройных соединений.

#### 4. Заключение

Направленной кристаллизацией расплава (вертикальный метод Бриджмена) выращены монокристаллы твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ , определен их состав и кристаллическая структура. Установлено, что выращенные монокристаллы кристаллизуются в кубической структуре шпинели. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения определена ширина запрещенной зоны  $E_g$  материалов и построена ее концентрационная зависимость. Установлено, что изменение  $E_g$  с  $x$  имеет нелинейный характер. Проведен расчет зависимости  $E_g(x)$  в приближениях моделей Ван Вехтена–Бергштрессера и Хилла–Ричардсона. Показано согласие между экспериментальными и расчетными величинами.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект T20MB-007).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе* (М., Наука, 1975).
- [2] K. Ramanatham, M.A. Contreras, C.L. Parkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, G. Ward, A. Duda. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **11**, 225 (2003).
- [3] F. Kessler, D. Gerrman, M. Powalla. *Thin Sol. Films*, **480–481**, 491 (2005).
- [4] И.В. Боднар, В.А. Полубок, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **37**, 1346 (2003).

- [5] И.В. Боднар, Е.А. Кудрицкая, И.К. Полушина, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **32**, 1043 (1998).
- [6] B. Asenjo, A.M. Charro, M.T. Gutierrez, J. Gererro, C. Maffiotte. Thin Sol. Films, **480–481**, 151 (2005).
- [7] T. Schulmeyer, A. Klein, R. Kniese, M. Powalla. Appl. Phys. Lett., **85**, 961 (2005).
- [8] J. Sterner, J. Malstrom, L. Stolt. Progr. Photovolt.: Res. Appl., **13**, 179 (2005).
- [9] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [10] С.И. Рембеза. *Методы измерения основных параметров полупроводников* (Воронеж, Изд-во ВГУ, 1989).
- [11] Р. Уиллардсон. *Оптические свойства полупроводников* (М., Мир, 1970).
- [12] В.А. Полубок. Докл. БГУИР, **6**, 58 (2008).
- [13] C. Paolicci, L. Zanotti, N. Romeo, G. Sberveglieri, L. Tarricone. Mater. Res. Bull., **12**, 1207 (1977).
- [14] M. Isik, N. Gasanly. Physica B, **478**, 127 (2015).
- [15] A. Usujima, S. Takeuchi, S. Endo, T. Irie. Jpn. J. Appl. Phys., **20**, L.505 (1981).
- [16] J.A. Van Vechten, T.K. Bergstresser. Phys. Rev. B, **1**, 3351 (1970).
- [17] R. Hill. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **7**, 521 (1974).

Редактор Г.А. Оганесян

## On the band gap of the solid solutions of $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ single crystals

*I.V. Bodnar, A.A. Feschenko, V.V. Khoroshko*

Belarussian State University  
of Informatics and Radioelectronics,  
220013 Minsk, Belaruss

**Abstract** Single crystals of  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AgIn}_5\text{S}_8$  compounds and  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{AgIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  solid solutions were grown by the Bridgman method, their composition and structure were determined. It was found that both the starting compounds and the solid solutions based on them crystallize in the cubic structure of spinel. The unit cell parameters of these single crystals were calculated and their concentration dependence was constructed. It is shown that the Vegard law is satisfied in the system under study. The transmission spectra were studied in the region of the fundamental absorption edge at room temperature, and the forbidden width ( $E_g$ ) was determined for these single crystals. It is shown that  $E_g$  with composition  $x$  changes with a deviation from linearity.