

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

УДК 539.216.2 – 026.5

На правах рукописи

ЯКУШЕВИЧ
Иван Михайлович

**ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ПЛЕНОК In_2Se_3
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
на соискание степени магистра техники и технологии
по специальности 1-39 81 01 «Компьютерные технологии
проектирования электронных систем»

Научный руководитель
БОДНАРЬ Иван Васильевич
доктор химических наук,
профессор

Минск 2015

Работа выполнена на кафедре проектирование информационно-компьютерных систем учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель:

Боднар Иван Васильевич,

доктор химических наук, профессор кафедры химии учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Рецензент:

Бондарик Василий Михайлович,

кандидат технических наук, доцент кафедры электронной техники и технологии учреждения образования «Белорусский государственный экономический университет»

Защита диссертации состоится «22» июня 2015 г. года в 10⁰⁰ часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г.Минск, ул. П.Бровки, 6, 1 уч. корп., ауд. 415, тел.: 293-89-92, e-mail: kafpiks@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

ВВЕДЕНИЕ

Современная техника предъявляет все новые требования к материалам, обладающим специфическими, в частности полупроводниковыми, свойствами.

В значительной степени характер полупроводниковых свойств связан со степенью чистоты этих материалов. По мере повышения чистоты элементов в результате снижения содержания в них сопутствующих примесей выявляются новые свойства, присущие полупроводниковым материалам, что расширяет масштабы и специфику использования как самих элементов, так и их многообразных бинарных соединений.

Особое значение в последние годы приобрел селен, который как в элементарном состоянии, так и в соединении с другими элементами, нашел широкое применение в ряде специальных производств.

Соединение In_2Se_3 является перспективным материалом для создания на его основе широкополосных фотопреобразователей, солнечных элементов и других устройств микро- и нанoeлектроники. В последние годы набирают популярность тонкопленочные солнечные батареи. Обусловлено это увеличением эффективности таких батарей и необходимостью развития технологий преобразования солнечной энергии в электрическую. Так, рекорд в 20,9% эффективности солнечных ячеек на основе *CIS* (соединение меди, индия и селена) достигнут путем получения фотоэлектрических ячеек с использованием напыления методом селенизации.

В данной работе описан метод синтеза и выращивания кристаллов In_2Se_3 (вертикальный метод Бриджмена) и получения тонких плёнок. Именно тонкие плёнки нашли применение в сверхпроводниковых приборах, преобразования солнечной энергии в электрическую и т.д.

Также произведен анализ полученных кристаллов и плёнок. Так, состав монокристаллов и пленок In_2Se_3 определялся с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа, структуру монокристаллов и пленок устанавливали рентгеновским методом, температуры фазовых превращений определялись с помощью дифференциального термического анализа, состав пленок и монокристаллов In_2Se_3 определяли с помощью микрозондового рентгено-спектрального анализа.

Все вышесказанное определило направление данной работы, задачами которой являлось определение оптимальных режимов синтеза и выращивания монокристаллов In_2Se_3 , определение состава и структуры полученных кристаллов, изучение оптических и тепловых свойств, а также исследование их фотоэлектрических свойств.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Интенсивное развитие оптоэлектроники ставит задачу разработки и исследования новых эффективных полупроводниковых материалов с новыми физическими свойствами, на основе которых могут быть созданы полупроводниковые приборы с новыми функциональными возможностями.

В последние годы набирают популярность тонкопленочные солнечные батареи. Обусловлено это увеличением эффективности таких батарей и необходимостью развития технологий преобразования солнечной энергии в электрическую.

Особое значение в последние годы приобрел селен, который как в элементарном состоянии, так и в соединении с другими элементами, нашел широкое применение в ряде специальных производств. Соединение In_2Se_3 является перспективным материалом для создания на его основе широкополосных фотопреобразователей, солнечных элементов и других устройств микро- и наноэлектроники.

Степень разработанности проблемы

Исследованию оптических, термоэлектрических, электрофизических и других свойств селена и селенидов посвящены работы Д.М. Чижикова и В.П. Счастливого.

Фотоэлектрические свойства структур In/In_2Se_3 подробно описаны в работе Г.А. Ильчука, В.В. Кусьнэжа, Р.Ю. Петруся, В.Ю. Рудя, Ю.В. Рудя и В.О. Украинца. Описан метод выращивания кристаллов In_2Se_3 гексагональной модификации; впервые созданы барьеры Шоттки $In/n-In_2Se_3$, фоточувствительный в широкой области энергий падающих фотонов 1 - 3,8 эВ при 300 К. Изучен характер межзонного фотоактивного поглощения, оценены высота энергетического барьера и энергии межзонных оптических переходов. Сделан вывод о возможностях применения выращенных кристаллов в широкополосных фотопреобразователях оптического излучения.

Электрические свойства монокристаллов In_2Se_3 и фоточувствительным барьерам Шоттки Al/In_2Se_3 посвящены работы И.В. Боднаря, С.А. Павлюкоца, Г.А. Ильчука, Р.Ю. Петруся, В.Ю. Рудя, Ю.В. Рудя, М. Сергинова. Приведен метод выращивания монокристаллы In_2Se_3 диаметром 14 и длиной ~ 40 мм, определен их состав и кристаллическая структура. На выращенных монокристаллах проведены измерения удельной электропроводности и постоянной Холла, созданы первые барьеры Шоттки $Al/n-In_2Se_3$. На основании исследований спектров фоточувствительности структур $Al/n-In_2Se_3$ определены характер межзонных переходов и значения ширины запрещенной зоны кристаллов In_2Se_3 . Сделан вывод о возможностях применения новых структур при создании широкополос-

ных фотопреобразователей оптических излучений.

Данная работа направлена на изучение оптические и теплофизические свойства монокристаллов In_2Se_3 , изучение теплопроводности кристаллов, теплового расширения.

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы является разработка температурных режимов получения монокристаллов и пленок соединения In_2Se_3 , определение их состава, кристаллической структуры и исследование их физико-химических свойств.

Для выполнения поставленной цели в работе были сформулированы **следующие задачи:**

- произвести анализ литературы по кристаллической структуре соединений In_2Se_3 ;
- определить состав, структуру, ширину запрещенной зоны кристаллов и пленок In_2Se_3 ;
- установление закономерностей в изменении оптических и теплофизических свойств монокристаллов и пленок соединения In_2Se_3 ;
- описание оптических и теплофизических свойства монокристаллов In_2Se_3 , теплопроводности кристаллов, теплового расширения, спектров пропускания пленок в области края собственного поглощения.

Объектом исследования являются монокристаллы соединения In_2Se_3 , выращенные методами Бриджмена и пленки, полученные ионно-лучевым испарением.

Предметом работы являются состав, структура кристаллов и пленок, параметры элементарной ячейки, электрические, оптические и теплофизические свойства соединения In_2Se_3 .

Область исследования. Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-39 81 01 Компьютерные технологии проектирования электронных систем.

Теоретическая и методологическая основа исследования

В основу диссертации легли результаты исследований отечественных и зарубежных ученых в области синтеза и исследование свойств полупроводниковых соединений.

Для получения практических результатов применялись различные методы синтеза и анализа. Так, монокристаллы соединения In_2Se_3 выращивали направленной кристаллизацией расплава (вертикальный метод Бриджмена); состав монокристаллов и пленок определялся с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа; структуру монокристаллов и пленок устанавливали рентгеновским методом; температуры фазовых превращений определяли с помощью дифференциального термического анализа; спектры оптического пропускания в области края собственного поглощения регистрировали на спектрофотометре “*Carry-*

500”); исследование теплопроводности проводили абсолютным методом; пленки селенида индия получали ионно-лучевым распылением

В исследовании было задействовано измерительное оборудование и установки для выращивания кристаллов, напыления пленок. Так, элементный состав монокристаллов и пленок производился на установке “Stereoscan-360”; в качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр “AVALON-8000”; дифрактограммы записывали на автоматически управляемом с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3; тепловое расширение измеряли на кварцевом dilatометре; для нанесения покрытий использовалась установка вакуумного напыления УРМ 3.279.017.

Расчеты и построение графиков осуществлены в пакете MathLab. Обработка данных проводилась с использованием Excel.

Информационная база исследования сформирована из сведений из научных изданий, ресурсов Интернет, научно-исследовательских работ, описания результатов НИР, а также материалов научных изданий, конференций и семинаров.

Научная новизна диссертационной работы заключается в изучении оптических и теплофизических свойств монокристаллов In_2Se_3 , изучение теплопроводности кристаллов, теплового расширения, исследование спектров пропускания пленок в области края собственного поглощения.

Основные положения, выносимые на защиту

- анализ кристаллической структуре соединений In_2Se_3 ;
- определение состава, структуры, ширины запрещенной зоны кристаллов и пленок In_2Se_3 ;
- установление закономерностей в изменении электрических, оптических и теплофизических свойств монокристаллов и пленок соединения In_2Se_3 ;
- исследование оптических и теплофизических свойства монокристаллов In_2Se_3 , теплопроводности кристаллов, теплового расширения, спектров пропускания пленок в области края собственного поглощения.

Теоретическая значимость диссертации заключается в том, что были получены сведения о ширине запрещенной зоны монокристаллов и пленок соединения In_2Se_3 ; установлено, что для указанных монокристаллов характерна значительная анизотропия теплового расширения; получена спектральная зависимость показателя преломления от длины волны и построены графики и определена спектральные зависимости коэффициента поглощения пленок.

Практическая значимость диссертации состоит в том, что проведенные исследования могут быть использованы в качестве данных для дальнейшего развития материалов для создания на их основе широкополосных фотопреобразователей, солнечных элементов и других устройств микро- и наноэлектроники.

Апробация и внедрение результатов исследования

Основные положения работы и результаты диссертации изложены в двух опубликованных работах общим объемом 10 страниц.

Структура и объем работы. Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, трёх глав и заключения, библиографического списка и приложений. Общий объем диссертации – 75 страниц. Работа содержит 5 таблиц, 23 рисунка. Библиографический список включает 78 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы выращивания монокристаллов и пленок In_2Se_3 и изучения их физических свойств, определены основные направления исследований, а также дается обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **общей характеристике работы** сформулированы ее цель и задачи, показана связь с научными программами и проектами, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации и их опубликованность, а также, структура и объем диссертации.

В **первой главе** произведен анализ литературы по кристаллической структуре соединений In_2Se_3 , описана сфера применения полупроводниковых материалов. Описан принцип образования селенидов одно-, двух- и трехвалентного индия. Подробно описаны электрофизические свойства селенидов индия. Обращается внимание на то, что наиболее эффективные тонкопленочные солнечные элементы изготавливаются из поликристаллических поглотителей селенида меди-индия-галлия (CIGS), в котором селенид индия (III) является буферным слоем.

Описан вертикальный метод Бриджмена, согласно которому были выращены монокристаллы соединения In_2Se_3 . Выращенные в таких условиях монокристаллы соединений In_2Se_3 имели диаметр ~ 20 мм и длину ~ 40 мм, были гомогенными и однородными, что было установлено с помощью микронного рентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

Определен состав монокристаллов и пленок In_2Se_3 с помощью микронного рентгеноспектрального анализа. Относительная погрешность определения компонентов составила $\pm 5\%$. Экспериментальные результаты удовлетворительно согласуются с расчетными величинами.

Структура монокристаллов и пленок установлена рентгеновским методом. Запись дифрактограмм проводили с изменением значений двойных углов отражения 2θ со скоростью 0,5 град/мин. Полученные рентгенограммы индицировали, определяя значения двойных углов скольжения для всех дифракционных максимумов с точностью до сотых долей градуса. Проиндицировав дифрактограмму, были определены параметры элементарной ячейки.

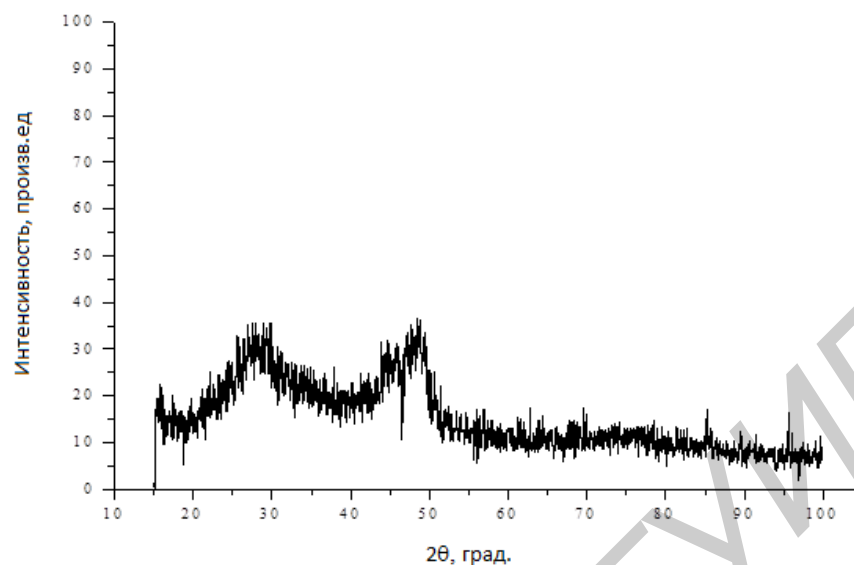


Рисунок 1 – Дифрактограмма пленок In_2Se_3 , осажденных при $T = 313$ К

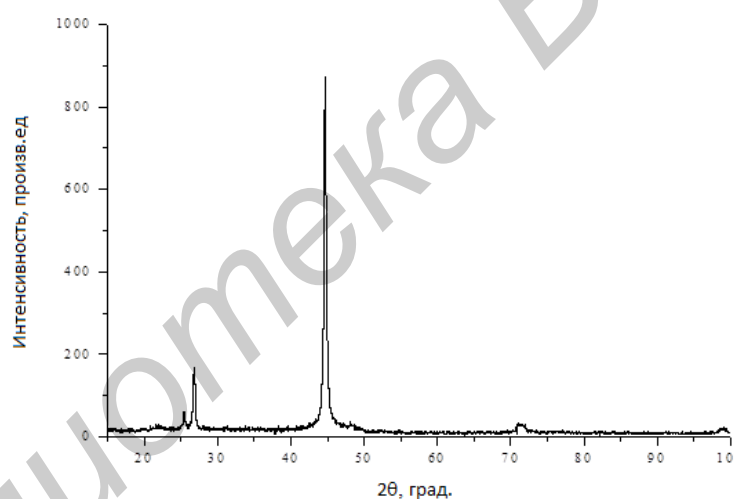


Рисунок 2 – Дифрактограмма пленок In_2Se_3 , осажденных при $T = 623$ К

Анализ показал, что индексы отражения характерны гексагональной структуре.

Определена температура фазовых превращений с помощью дифференциального термического анализа. Получена термограмма соединения In_2Se_3 из которой видно, что присутствуют два тепловых эффекта: один соответствует твердофазному превращению, второй – температуре плавления соединения.

Во второй главе получены спектры пропускания кристаллов In_2Se_3 . Край собственного поглощения находится в области длин волн 880 - 960 нм, а величина пропускания составляет более 55 %. Выявлено, что зависимость $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) имеет четко выраженный прямолинейной участок, что свидетельствует о равновесности выращенных монокристаллов

соединения In_2Se_3 . Ширина запрещенной зоны определена экстраполяцией прямолинейных участков и составляет 1.357 ± 0.005 эВ при $T=300$ К.

Описана методика измерения теплового расширения и произведено его измерение. Анализ полученных результатов исследований показал, что для исследованных монокристаллов характерна значительная анизотропия теплового расширения. Коэффициент теплового расширения вдоль оси с (α_{\parallel}) больше, чем вдоль перпендикулярной оси с (α_{\perp}) при всех температурах измерения.

Наиболее значительные изменения коэффициентов теплового расширения характерны для интервала температур 80–280 К, после чего влияние температуры заметно снижается и выше 300 К указанные величины изменяются незначительно.

Рассчитана характеристическая температура Дебая. Обнаружено, что с ростом температуры химическая связь ослабевает. Исследование теплопроводности соединения In_2Se_3 произведено абсолютным методом. Получена температурная зависимость теплопроводности. Для соединения In_2Se_3 теплопроводность в интервале температур 300 – 400 К описывается степенной зависимостью T^{-1} .

В третьей главе описан ионно-лучевой метод распыления пленок толщиной 2 мкм на установке УРМ 3.279.017.

Определен состав пленок In_2Se_3 с помощью микронного рентгено-спектрального анализа. Получены дифрактограммы пленок In_2Se_3 , осажденные при 313 и 623 К. Отмечено, что с повышением температуры степень кристалличности пленок возрастает.

Зарегистрированы спектры пропускания пленок In_2Se_3 в области края собственного поглощения. Спектры имеют четко выраженную интерференционную картину, что свидетельствует о хорошем качестве осажденных пленок. По зарегистрированным спектрам пропускания пленок был рассчитан коэффициент поглощения (α).

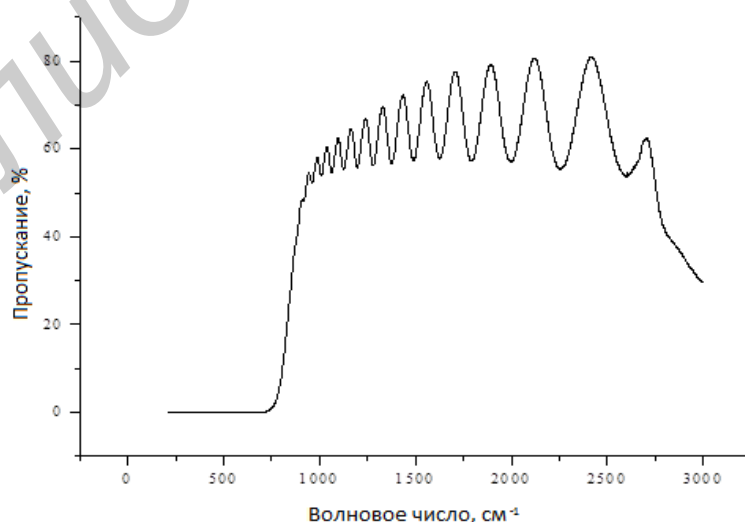


Рисунок 3 – Спектр пропускания при температуре подложки $T_{\text{подл.}} = 313$ К

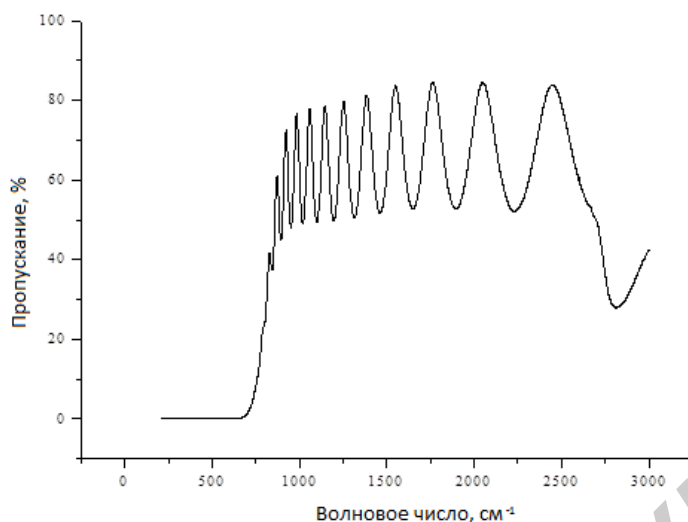


Рисунок 4 – Спектр пропускания при температуре подложки $T_{\text{подл.}} = 623 \text{ К}$

Полученные пленки In_2Se_3 в исследованной области спектра обладают высоким коэффициентом поглощения ($> 10^4 \text{ см}^{-1}$), что дает возможность использовать указанные пленки для создания солнечных элементов.

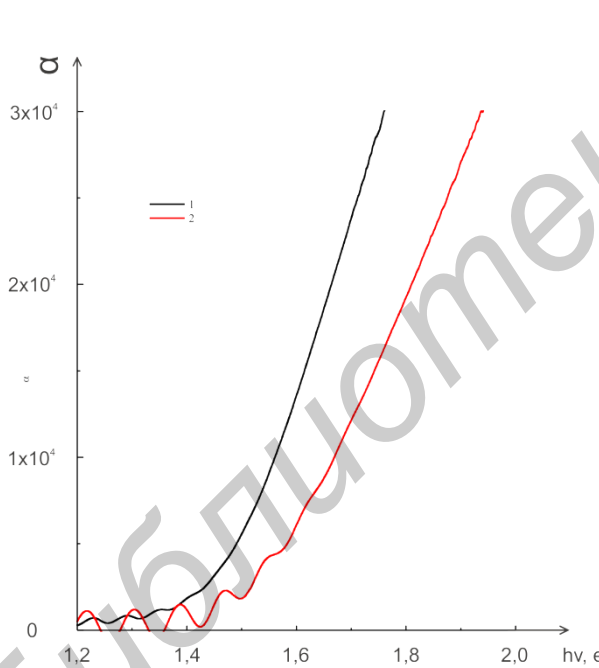


Рисунок 5 – Спектральные зависимости коэффициента поглощения (α) пленок In_2Se_3 при температурах подложки $T_{\text{подл.}} = 313$ (1) и 623 К (2).

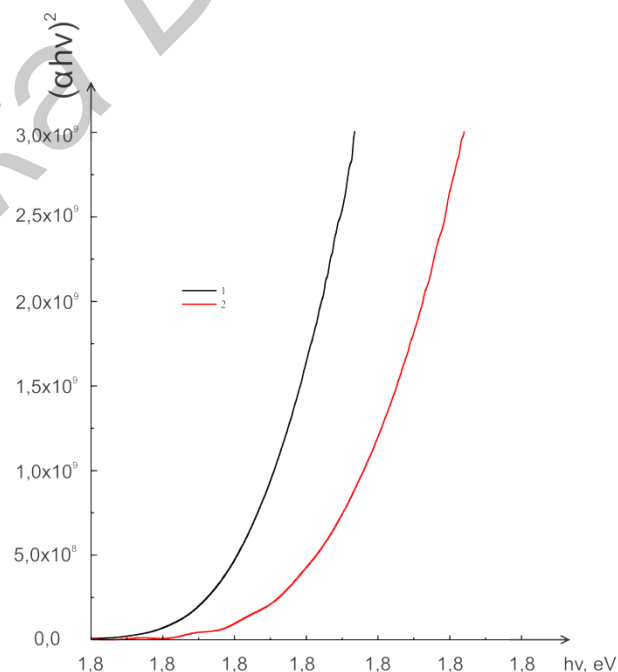


Рисунок 6 – Спектральные зависимости $(\alpha hv)^2$ от (hv) пленок In_2Se_3 при температурах подложки $T_{\text{подл.}} = 313$ (1) и 623 К (2).

Получены значения энергий оптических переходов для пленок соединения In_2Se_3 , равные $1,58 \text{ эВ}$ ($T=313 \text{ К}$) и $1,67 \text{ эВ}$ ($T=623 \text{ К}$).

По интерференционной картине в спектрах пропускания рассчитан показатель преломления пленок In_2Se_3 . При приближении к краю собственного поглощения показатель преломления резко возрастает, что характерно для по-

лупроводниковых материалов

В **приложении** представлена подготовленная презентация на тему диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ литературы по кристаллической структуре соединений In_2Se_3 диаграмме состояния $In - Se$. Показано, что соединения In_2Se_3 кристаллизуются в гексагональной структуре.

Методом Бриджмена выращены монокристаллы соединения In_2Se_3 , диаметром ~ 20 и длиной ~ 40 мм, ионно-лучевым распылением при температурах подложки 313 и 623 К получены пленки указанного соединения.

Методом микрорентгеноспектрального анализа определен состав выращенных кристаллов и пленок, рентгеновским методом - структура полученных пленок, методом ДТА – температуры фазовых превращений.

По спектрам пропускания в области края собственного поглощения в определена ширина запрещенной зоны монокристаллов и пленок соединения In_2Se_3 : для кристаллов $E_g=1,357 \pm 0,005$ эВ, для пленок $E_g=1,58$ и $1,67$ эВ при температурах подложки 313 К и 623 К соответственной.

Дилатометрическим методом на ориентированных монокристаллах In_2Se_3 измерено тепловое расширение. Установлено, что для указанных монокристаллов характерна значительная анизотропия теплового расширения. Коэффициент теплового расширения вдоль оси c ($\alpha_{||}$) больше, чем вдоль перпендикулярной оси c (α_{\perp}) при всех температурах измерения. Наиболее значительные изменения коэффициентов теплового расширения характерны для интервала температур 80–280 К, после чего влияние температуры заметно снижается и выше 300 К указанные величины изменяются незначительно.

Абсолютным методом в интервале температур 300 – 600 К измерена теплопроводность соединения In_2Se_3 . Показано, что измеренная величина теплопроводности обусловлена решеточным вкладом, в интервале температур 300 – 400 К описывается степенной зависимостью T^{-1} , что характерно для трехфононных процессов рассеяния, при более высоких температурах зависимость описывается выражением вида T^{-n} , где $0 < n < 1$, что указывает на преобладание при этих температурах процессов.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Якушевич, И.М. Выращивание и структура монокристаллов In_2Se_3 / Н.А.Романюк, И.М. Якушевич // Актуальные вопросы физики и техники: материалы 4-й Республиканской научной конференции студентов, магистрантов, аспирантов, г. Гомель, 15 апреля 2015г. / ГГУ. – Гомель, 2015. – С.80.
2. Романюк, Н.А. Выращивание кристаллов $Cu_2ZnGeSe_4$ методом направленной кристаллизации расплава / Н.А. Романюк, И.М. Якушевич // Актуальные вопросы физики и техники: материалы 4-й Республиканской научной конференции студентов, магистрантов, аспирантов, г. Гомель, 15 апреля 2015г. / ГГУ. – Гомель, 2015. – С.95.
3. Якушевич, И.М. Получение кристаллов и пленок соединения In_2Se_3 / Н.А.Романюк, И.М. Якушевич // Перспективные материалы и структуры: сб. материалов 51-й науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», г.Минск, 13-17 апреля 2015г. / Минск: БГУИР, 2015. – С.80.
4. Романюк, Н.А. Выращивание монокристаллов и пленок $Cu_2ZnGeSe_4$ и исследование их свойств / Н.А.Романюк, И.М. Якушевич // Перспективные материалы и структуры: материалы международной научно-технической конференции, приуроченной к 51-летию МРТИ-БГУИР, 18-19 апреля 2015 г. Минск: БГУИР, 2015. – С.76.