

Учреждение образования
“БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ”

УДК 621.315.592

ПОЛУБОК
Владислав Анатольевич

**ФОРМИРОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ In_2S_3 , ТОНКИХ ПЛЕНОК
И ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Минск, 2008

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель: **Боднарь Иван Васильевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Официальные оппоненты: **Добрянский Валерий Михайлович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры общей и теоретической физики учреждения образования «Белорусский государственный педагогический университет им. М.Танка»

Зеленин Виктор Алексеевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией равновесных систем государственного научного учреждения «Физико-технический институт НАН Беларуси»

Оппонирующая организация: Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»

Защита состоится « 16 » апреля 2009 г. в 14.00 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.03 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013 г. Минск, ул. П. Бровки, 6, корп. 1, ауд. 232, e-mail: dissovet@bsuir.by, тел. 293-89-89.

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

Автореферат разослан « 13 » марта 2009 г.

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Алмазоподобные полупроводники получили 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 сфалерита и вюрцита идет изучение соединений с дефектной структурой. В отличие от соединений-аналогов $A^{III}B^V$ или $A^{II}B^{VI}$ соединения типа $B_2^{III}C_3^{VI}$ (где $B^{III} - B, Al, Ga, In, Tl$; $C^{VI} - S, Se, Te$) из-за дефектной структуры обладают специфическими свойствами. В настоящее время полупроводниковые соединения типа $B_2^{III}C_3^{VI}$ широко исследуются на предмет использования их при создании высокоэффективных радиационно-стойких солнечных элементов в тонкопленочном исполнении. Из указанного класса соединений значительный интерес представляет бинарное соединение In_2S_3 , которое образуется на разрезе $In - S$ и кристаллизуется в структуру типа шпинели.

Интерес к данному полупроводнику вызван следующими его свойствами: собственной электронной проводимостью; способностью растворять значительную долю собственных компонентов и не испытывать сильного влияния со стороны посторонних атомов, т. е. примеси являются электрически неактивными; оптимальной шириной запрещенной зоны ($E_g = 1,9 - 2,2$ эВ) для разработок преобразователей солнечного излучения; высокой радиационной стойкостью; возможностью заменить токсичный CdS при производстве преобразователей солнечного излучения. В литературе представлены ограниченные сведения об исследовании физических свойств монокристаллов двух структурных модификаций без рассмотрения их связи с технологическими условиями получения.

Все это определило направление данной работы, задачей которой является определение оптимальных режимов выращивания качественных и оптически однородных монокристаллов In_2S_3 двух структурных модификаций, изучение их оптических, электрических и теплофизических свойств, получение на основе монокристаллов пленок In_2S_3 и исследование их основных оптических и электрических свойств, а также создание поверхностно-барьерных структур на основе монокристаллов и пленок указанного соединения и изучение их фотоэлектрических свойств.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами

Тема диссертационной работы утверждена приказом ректора учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» (№4 от 4 декабря 2005 г.) и соответствует подразделу 3.7 «Синтез новых неорганических веществ и материалов с комплексом особых

свойств» приоритетных направлений фундаментальных и прикладных научных исследований Республики Беларусь на 2006 – 2010 гг., утвержденных Постановлением Совета Министров Республики Беларусь 17 мая 2005 г. №152.

Работа выполнялась в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» в рамках госбюджетной НИР «Получение кристаллов и пленок соединений In_2S_3 , CuIn_5S_8 , CuIn_5Se_8 , создание структур на их основе и исследование их свойств» (2006-2011 гг., №Г.П. 20066155), а также в рамках проекта МНТЦ «High-Efficiency Thin Film Solar Cells and modules Based on complex Quaternary Chalcopyrite Materials on Flexible Dielectric and Metal Substrates» (№В-1029, April 2005 – October 2007).

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы являются – синтез и выращивание оптически однородных монокристаллов двух структурных модификаций (тетрагональной и кубической) и пленок соединения In_2S_3 , установление закономерностей изменения физико-химических, оптических, электрических и теплофизических свойств монокристаллов и пленок указанного соединения, а также создание поверхностно-барьерных структур на основе монокристаллов и пленок и исследование их фотоэлектрических свойств.

Для достижения поставленной цели работа проводилась в несколько этапов, на каждом из которых решались следующие задачи:

1. Определить оптимальные режимы синтеза и выращивания объемных монокристаллов двух структурных модификаций соединения In_2S_3 из расплава методом Бриджмена – Стокбаргера.

2. Определить оптимальные условия осаждения тонких пленок соединения In_2S_3 методом импульсного лазерного испарения.

3. Определить состав, структуру монокристаллов и пленок соединения In_2S_3 и их основные физико-химические параметры.

4. Установить закономерности изменения оптических, электрических и теплофизических свойств монокристаллов и пленок соединения In_2S_3 .

5. Изготовить поверхностно-барьерные структуры на основе монокристаллов и пленок соединения In_2S_3 и исследовать их фотоэлектрические свойства.

Объектом исследования являются монокристаллы In_2S_3 , выращенные модифицированным методом Бриджмена – Стокбаргера, пленки и поверхностно-барьерные структуры на их основе. Предметом исследования являются физико-химические свойства монокристаллов, пленок и поверхностно-барьерных структур.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика получения монокристаллов In_2S_3 кубической модификации модифицированным методом Бриджмена-Стокбаргера, основанная на использовании сверхбыстрого термического охлаждения после изотермического от-

жиги при температуре $T = 720 \pm 5$ К, что позволило впервые сформировать монокристаллы с размерами: диаметр ≈ 12 мм и длина ≈ 35 мм.

2. Методика получения монокристаллов In_2S_3 тетрагональной модификации модифицированным методом Бриджмена-Стокбаргера, основанная на использовании изотермического отжига в течении 150 часов при температуре $T = 720 \pm 5$ К и оптимальной скорости протягивания $\approx 0,18$ мм/ч, что позволило впервые сформировать монокристаллы с размерами: диаметр ≈ 20 мм и длина ≈ 50 мм.

3. Методика нанесения пленок In_2S_3 , основанная на использовании лазерного испарения монокристаллов In_2S_3 тетрагональной модификации в совокупности с нагревом стеклянных подложек в диапазоне температур 480 – 720 К, что позволило сформировать тонкие поликристаллические пленки тетрагональной модификации толщиной 0,5 – 1,35 мкм, пригодные для формирования экологически безопасных буферных слоев на их основе при создании солнечных элементов.

4. Методика получения поверхностно-барьерных структур на основе монокристаллов In_2S_3 двух структурных модификаций, основанная на создании гетеропереходов «монокристалл In_2S_3 / жидкий электролит», где монокристалл In_2S_3 были применены в качестве фотокатода, что позволит получать фотоэлектродохимические преобразователи солнечной энергии с вольтовой фоточувствительностью $S_p^m \approx 1500 - 3500$ В/Вт.

5. Установленные экспериментально физико-химические параметры выращенных монокристаллов In_2S_3 двух структурных модификаций и тонких пленок на их основе, что позволило получить новые справочные данные в области материаловедения, в частности:

1) тетрагональная модификация монокристаллов In_2S_3 : параметры элементарной ячейки ($a = 7,618 \pm 0,005$ Å, $c = 32,25 \pm 0,05$ Å); коэффициент теплового расширения ($\alpha = (8,6 - 10) \cdot 10^6$ K⁻¹); температура Дебая ($\Theta_D = 135 - 147$ К); среднеквадратичное динамическое смещение ($u^2 = 0,31 - 0,35$ Å); температурная зависимость ширины запрещенной зоны;

2) кубическая модификация монокристаллов In_2S_3 : параметры элементарной ячейки ($a = 10,77 \pm 0,01$ Å); коэффициент теплового расширения ($\alpha \approx 9,6 \cdot 10^6$ K⁻¹); температура Дебая ($\Theta_D \approx 160$ К); среднеквадратичное динамическое смещение атомов ($u^2 \approx 0,28$ Å); температурная зависимость ширины запрещенной зоны;

3) пленки In_2S_3 : параметры элементарной ячейки ($a = 7,623 \pm 0,005$ Å – $7,617 \pm 0,005$ Å, $c = 32,01 \pm 0,01$ Å – $32,34 \pm 0,01$ Å); температурная зависимость ширины запрещенной зоны; показатель преломления (2,5 – 2,7).

Личный вклад соискателя

Содержание диссертации отражает личный вклад автора. Он заключается в научном обосновании выбора методик выращивания монокристаллов In_2S_3 двух структурных модификаций и пленок на их основе, определении их состава, физико-химических и термодинамических параметров; создании на полученных монокристаллах и пленках поверхностно-барьерных структуры и измерении основных их фотоэлектрические свойства.

Определение целей и задач исследований, интерпретация и обобщение полученных результатов проводились с научным руководителем, доктором химических наук И.В. Боднарем. Совместно с кандидатом физико-математических наук И.А. Викторовым проводился дифференциальный термический анализ, совместно с доктором физико-математических наук В.Ф. Гременком проводилось лазерное испарение пленок.

Апробация результатов диссертации

Результаты исследований докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. XIII и XIV Республиканская научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния» (Гродно, Беларусь, 2005, 2006).

2. V Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 2006).

3. 3rd International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (Chisinau, Moldova, 2006).

4. X и XII Международная научно-техническая конференция «Современные средства связи» (Минск, Беларусь, 2005, 2007).

5. 4th International Conference on Chemistry and Chemical Education «Sviridov readings 2008» (Minsk, Belarus, 2008).

Опубликованность результатов диссертации

По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ: 4 статьи в научных журналах, 3 статьи в сборниках трудов международных конференций, 4 тезиса докладов на международных и республиканских конференциях.

Общий объем публикаций по теме диссертации, соответствующих пункту 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь, составляет 2 авторских листа.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав с выводами по каждой главе, заключения, библиографического списка и двух приложений.

В первой главе проведен анализ методов выращивания монокристаллов и получения пленок In_2S_3 , их структур и свойств. Во второй главе описаны методики выращивания монокристаллов In_2S_3 двух структурных модификаций, получения пленок на их основе, определения их состава, структуры, микротвер-

дости и температур фазовых превращений. Третья глава содержит результаты исследования электрических, оптических и теплофизических свойств бинарного соединения In_2S_3 . В четвертой главе описаны разработанные поверхностно-барьерные гетероструктуры на основе монокристаллов и пленок In_2S_3 , приведены результаты исследований их фотоэлектрических свойств. В приложениях приведены акты внедрения результатов работы в учебный процесс и научно-исследовательскую работу.

Общий объем диссертационной работы составляет 121 страницу, из которых 65 страниц текста, 50 рисунков на 38 страницах, 23 таблицы на 7 страницах, библиография из 123 источников, включая 11 собственных публикаций автора, 3 приложения на 3 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении определены основные направления исследований, обоснована актуальность изучения соединения In_2S_3 , показана необходимость разработки методов выращивания оптически однородных монокристаллов и пленок данного соединения.

В первой главе дан обзор методов выращивания, структуры и свойств кристаллов In_2S_3 . Соединение In_2S_3 относится к бинарным соединениям типа $\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$. Кристаллы In_2S_3 обладают природными дефектами, которые обусловлены особенностями их кристаллохимии. Для указанных кристаллов предпочтительной является смешанная координация атомов (октаэдрическая и тетраэдрическая) и они кристаллизуются в решетке типа шпинели. Исследуемое соединение образуется на разрезе $\text{In} - \text{S}$, где существует еще несколько соединений, InS , In_3S_6 , In_3S_4 . Детальное изучение этих материалов необходимо для разработки технологического процесса выращивания качественных монокристаллов In_2S_3 . Основными методами выращивания являются: метод Бриджмена, Бриджмена – Стокбаргера и метод газотранспортных реакций.

Методы получения пленок делят на две группы: «сухие» и «мокрые». Анализируя методы получения и полученные пленки можно судить о том, что «мокрые» методы получения пленок обладают недостатком – «дают» большое количество примесей. При нанесении пленок «сухим» методом – получаются аморфные пленки. Результаты исследований физико-химических, оптических и электрических свойств, приведенные различными авторами, значительно отличаются друг от друга, что можно объяснить проведением исследований в основном на поликристаллических и аморфных образцах, что ставит задачу поиска оптимальных режимов выращивания однородных монокристаллов и получения пленок.

Во второй главе изложены экспериментальные методы синтеза и выращивания монокристаллов двух структурных модификаций, и пленок на их основе,

приведены данные микрорентгеноспектрального, рентгеновского и дифференциального термического анализом, микротвердости.

Кристаллы In_2S_3 синтезировали двухтемпературным методом из исходных компонентов (In марки В4, S марки «ос.ч.»). Металлический индий загружали в кварцевую лодочку, которую располагали в одном конце кварцевой ампулы, в противоположном ее конце находилась сера, взятая с избытком от стехиометрии, для создания давления ее паров над расплавом $\approx 2,0 \cdot 10^5$ Па. Температуру зоны с индием устанавливали ≈ 1420 К, температуру зоны, где находилась сера, постепенно повышали со скоростью ≈ 100 К/ч до $680 - 700$ К и выдерживали в течение 2 ч для протекания реакции между расплавом индия и парами серы. По истечении указанного времени проводили понижение температуры в зоне, где находился индий, со скоростью ≈ 50 К/ч до 700 К, и печь отключали от сети.

Для определения температур фазовых переходов и условий выращивания монокристаллов In_2S_3 был проведен дифференциальный термический анализ, который показал наличие трех тепловых эффектов. Первый тепловой эффект ($T = 693$ К) соответствует переходу, при котором тетрагональная структура шпинели соединения In_2S_3 трансформируется в кубическую структуру шпинели. Второй тепловой эффект ($T = 1013$ К) соответствует переходу кубической структуры в тригональную, и третий тепловой эффект ($T = 1361$ К) соответствует температуре плавления указанного соединения.

Для выращивания монокристаллов тетрагональной модификации использовался вертикальный вариант направленной кристаллизации расплава (метод Бриджмена – Стокбаргера). Установка для выращивания представляет собой вертикальную трубчатую печь сопротивления с тремя независимыми нагревателями. Откачанную и запаянную ампулу размещали в верхней зоне печи, температуру которой поддерживали постоянной (1400 К), в зоне отжига соответственно 920 К. Ампулу в печи с расплавом выдерживали в течение 24 ч (для гомогенизации расплава), а затем опускали ее через фронт кристаллизации в нижнюю зону со скоростью $\approx 0,18$ мм/ч при градиенте температуры ≈ 40 К/см.

На начальной стадии процесса выращивания были подобраны условия получения монокристаллической затравки. Для образования затравки часть расплава (длина участка ≈ 7 мм) закристаллизовывали путем опускания ампулы, а затем в течение 72 ч отжигали. На сформированных таким образом монокристаллических затравках проводили выращивание монокристаллов In_2S_3 . После кристаллизации всего расплава полученные кристаллы отжигали в течение 150 ч при температуре 1020 К. Указанные условия позволили вырастить монокристаллы In_2S_3 диаметром ≈ 20 мм и длиной ≈ 50 мм.

Выращивание монокристаллов кубической модификации проводили по аналогичной методике с некоторыми технологическими изменениями. Полученные двухтемпературным методом поликристаллические слитки после растирания загружали в двойные кварцевые ампулы, внутренняя ампула была диаметром 12 мм.

После вакуумирования ампулу размещали в верхней зоне где температуру поддерживали ≈ 1420 К, в зоне отжига ≈ 920 К. Ампулу опускали в печи со скоростью $\approx 0,18$ мм/ч при градиенте температуры ≈ 40 К/см. Как и в случае тетрагональной модификации, подбирали условия формирования затравки. После кристаллизации всего расплава проводили гомогенизирующий отжиг полученных кристаллов при 720 К в течение 150 ч. Для стабилизации кубической модификации монокристаллов In_2S_3 проводили их закалку в жидкий азот. Впервые были получены монокристаллы кубической модификации диаметром ≈ 12 мм и длиной ≈ 35 мм.

Пленки соединения In_2S_3 получали методом импульсного лазерного испарения. Осаждение пленок проводили в вакуумной камере с использованием промышленного лазера Nd:YAG, работающего в режиме свободной генерации ($\lambda = 1,06$ мкм, $\tau_{\text{имп}} = 10^{-3}$ с). В качестве подложек использовали химически очищенные стекла Corning 7059, температура которых изменялась в интервале $T_s = 480 - 720$ К. Частота импульсов составляла $3 \cdot 10^{-2}$ Гц, энергия импульса была равна 150 – 180 Дж. Скорость конденсации составляла $(3 - 6) \cdot 10^5$ Å/с. Толщина полученных пленок на активной площади 2 см^2 составляла 0,5 – 1,35 мкм. Полученные пленки были зеркально-гладкими и имели хорошую адгезию к поверхности стекла.

Состав выращенных монокристаллов и пленок определяли методом рентгеноспектрального анализа, который проводили на рентгеновском микроанализаторе «Самса - SX100». Установлено, что рассчитанный и экспериментальный составы указанных монокристаллов и пленок удовлетворительно согласуются друг с другом.

Равновесность полученных кристаллов и пленок определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в CuK_α -излучении с графитовым монохроматором. В результате проведенных исследований установлено, что были получены монокристаллы In_2S_3 двух структурных модификаций: тетрагональной (рисунок 1, а) и кубической (рисунок 1, б), полученные пленки имели тетрагональную структуру типа шпинели (рисунок 2).

Параметры элементарной ячейки a и c для кристаллов и пленок, рассчитанные методом наименьших квадратов, представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Параметры элементарных ячеек для кристаллов и пленок In_2S_3

Параметр элементарной ячейки	Монокристаллы		Пленки		
	Кубическая модификация	Тетрагональная модификация	$T_s = 480$ К	$T_s = 610$ К	$T_s = 720$ К
$a, \text{Å}$	$10,77 \pm 0,01$	$7,618 \pm 0,005$	$7,623 \pm 0,005$	$7,619 \pm 0,005$	$7,617 \pm 0,005$
$c, \text{Å}$	—	$32,25 \pm 0,05$	$32,01 \pm 0,05$	$32,03 \pm 0,05$	$32,34 \pm 0,05$

приведены данные микрорентгеноспектрального, рентгеновского и дифференциального термического анализом, микротвердости.

Кристаллы In_2S_3 синтезировали двухтемпературным методом из исходных компонентов (In марки В4, S марки «ос.ч.»). Металлический индий загружали в кварцевую лодочку, которую располагали в одном конце кварцевой ампулы, в противоположном ее конце находилась сера, взятая с избытком от стехиометрии, для создания давления ее паров над расплавом $\approx 2,0 \cdot 10^5$ Па. Температуру зоны с индием устанавливали ≈ 1420 К, температуру зоны, где находилась сера, постепенно повышали со скоростью ≈ 100 К/ч до $680 - 700$ К и выдерживали в течение 2 ч для протекания реакции между расплавом индия и парами серы. По истечении указанного времени проводили понижение температуры в зоне, где находился индий, со скоростью ≈ 50 К/ч до 700 К, и печь отключали от сети.

Для определения температур фазовых переходов и условий выращивания монокристаллов In_2S_3 был проведен дифференциальный термический анализ, который показал наличие трех тепловых эффектов. Первый тепловой эффект ($T = 693$ К) соответствует переходу, при котором тетрагональная структура шпинели соединения In_2S_3 трансформируется в кубическую структуру шпинели. Второй тепловой эффект ($T = 1013$ К) соответствует переходу кубической структуры в тригональную, и третий тепловой эффект ($T = 1361$ К) соответствует температуре плавления указанного соединения.

Для выращивания монокристаллов тетрагональной модификации использовался вертикальный вариант направленной кристаллизации расплава (метод Бриджмена – Стокбаргера). Установка для выращивания представляет собой вертикальную трубчатую печь сопротивления с тремя независимыми нагревателями. Откачанную и запаянную ампулу размещали в верхней зоне печи, температуру которой поддерживали постоянной (1400 К), в зоне отжига соответственно 920 К. Ампулу в печи с расплавом выдерживали в течение 24 ч (для гомогенизации расплава), а затем опускали ее через фронт кристаллизации в нижнюю зону со скоростью $\approx 0,18$ мм/ч при градиенте температуры ≈ 40 К/см.

На начальной стадии процесса выращивания были подобраны условия получения монокристаллической затравки. Для образования затравки часть расплава (длина участка ≈ 7 мм) закристаллизовывали путем опускания ампулы, а затем в течение 72 ч отжигали. На сформированных таким образом монокристаллических затравках проводили выращивание монокристаллов In_2S_3 . После кристаллизации всего расплава полученные кристаллы отжигали в течение 150 ч при температуре 1020 К. Указанные условия позволили вырастить монокристаллы In_2S_3 диаметром ≈ 20 мм и длиной ≈ 50 мм.

Выращивание монокристаллов кубической модификации проводили по аналогичной методике с некоторыми технологическими изменениями. Полученные двухтемпературным методом поликристаллические слитки после растирания загружали в двойные кварцевые ампулы, внутренняя ампула была диаметром 12 мм.

После вакуумирования ампулу размещали в верхней зоне где температуру поддерживали ≈ 1420 К, в зоне отжига ≈ 920 К. Ампулу опускали в печи со скоростью $\approx 0,18$ мм/ч при градиенте температуры ≈ 40 К/см. Как и в случае тетрагональной модификации, подбирали условия формирования затравки. После кристаллизации всего расплава проводили гомогенизирующий отжиг полученных кристаллов при 720 К в течение 150 ч. Для стабилизации кубической модификации монокристаллов In_2S_3 проводили их закалку в жидкий азот. Впервые были получены монокристаллы кубической модификации диаметром ≈ 12 мм и длиной ≈ 35 мм.

Пленки соединения In_2S_3 получали методом импульсного лазерного испарения. Осаждение пленок проводили в вакуумной камере с использованием промышленного лазера Nd:YAG, работающего в режиме свободной генерации ($\lambda = 1,06$ мкм, $\tau_{\text{имп}} = 10^{-3}$ с). В качестве подложек использовали химически очищенные стекла Corning 7059, температура которых изменялась в интервале $T_s = 480 - 720$ К. Частота импульсов составляла $3 \cdot 10^{-2}$ Гц, энергия импульса была равна 150 – 180 Дж. Скорость конденсации составляла $(3 - 6) \cdot 10^5$ Å/с. Толщина полученных пленок на активной площади 2 см^2 составляла 0,5 – 1,35 мкм. Полученные пленки были зеркально-гладкими и имели хорошую адгезию к поверхности стекла.

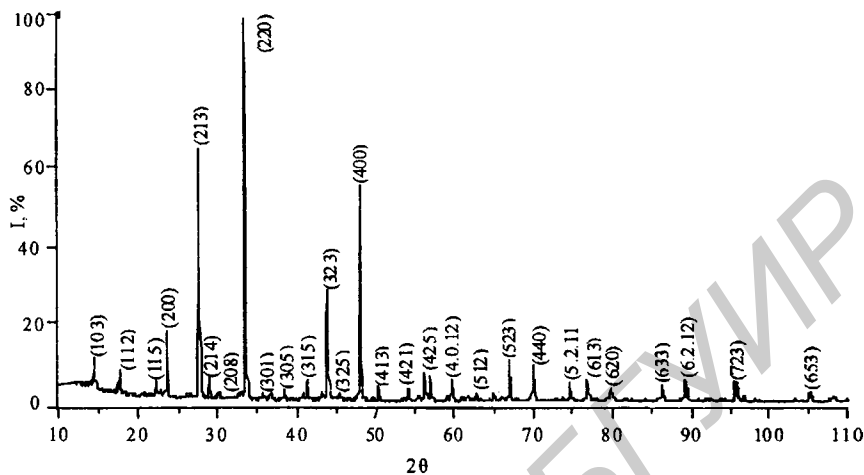
Состав выращенных монокристаллов и пленок определяли методом микро-рентгеноспектрального анализа, который проводили на рентгеновском микроанализаторе «Самеса - SX100». Установлено, что рассчитанный и экспериментальный составы указанных монокристаллов и пленок удовлетворительно согласуются друг с другом.

Равновесность полученных кристаллов и пленок определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в CuK_α -излучении с графитовым монохроматором. В результате проведенных исследований установлено, что были получены монокристаллы In_2S_3 двух структурных модификаций: тетрагональной (рисунок 1, а) и кубической (рисунок 1, б), полученные пленки имели тетрагональную структуру типа шпинели (рисунок 2).

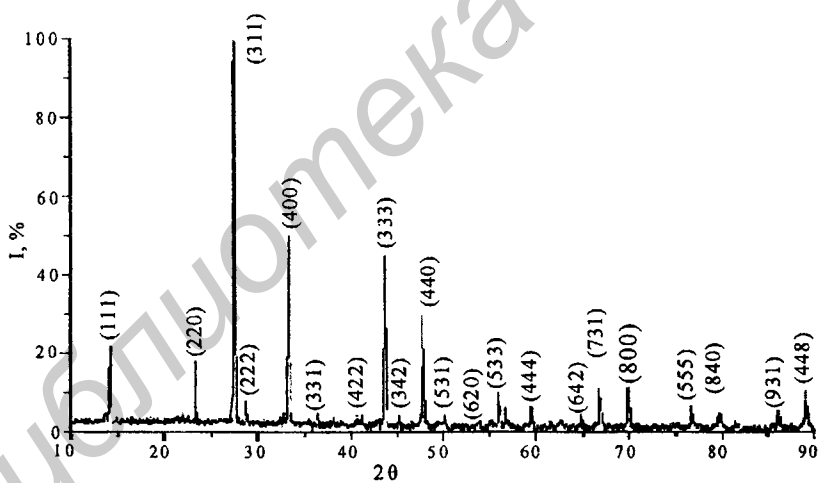
Параметры элементарной ячейки a и c для кристаллов и пленок, рассчитанные методом наименьших квадратов, представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Параметры элементарных ячеек для кристаллов и пленок In_2S_3

Параметр элементарной ячейки	Монокристаллы		Пленки		
	Кубическая модификация	Тетрагональная модификация	$T_s = 480$ К	$T_s = 610$ К	$T_s = 720$ К
a , Å	$10,77 \pm 0,01$	$7,618 \pm 0,005$	$7,623 \pm 0,005$	$7,619 \pm 0,005$	$7,617 \pm 0,005$
c , Å	—	$32,25 \pm 0,05$	$32,01 \pm 0,05$	$32,03 \pm 0,05$	$32,34 \pm 0,05$

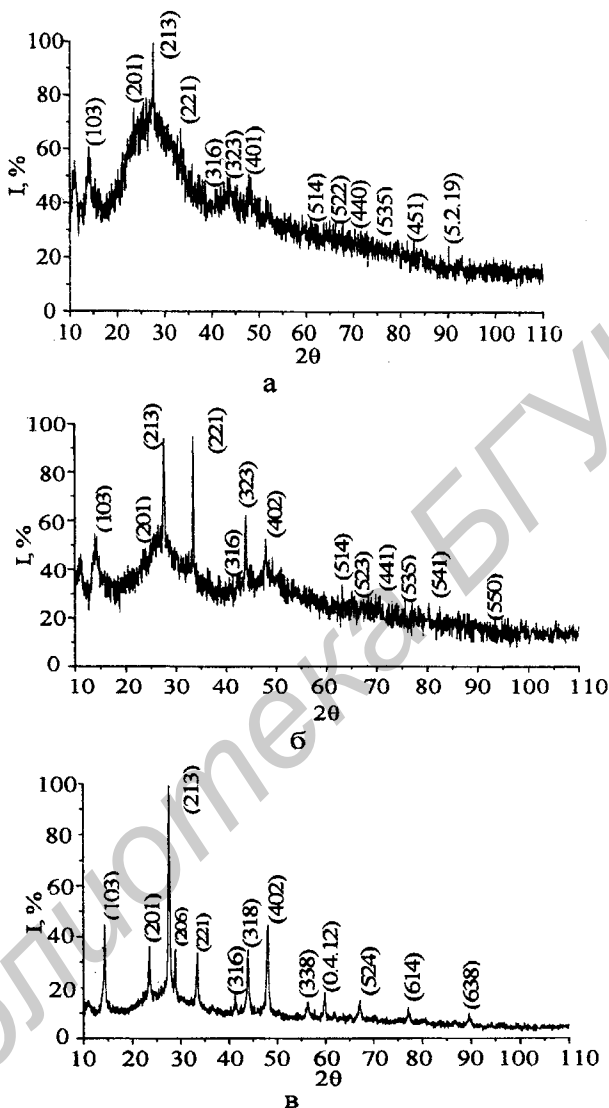


a



б

а – тетрагональная модификация, б – кубическая модификация
Рисунок 1 – Дифрактограммы кристаллов In_2S_3



температура стеклянной подложки $T_s = 480$ К (а), $T_s = 610$ К (б), $T_s = 720$ К (в)

Рисунок 2 – Дифрактограммы пленок In_2S_3

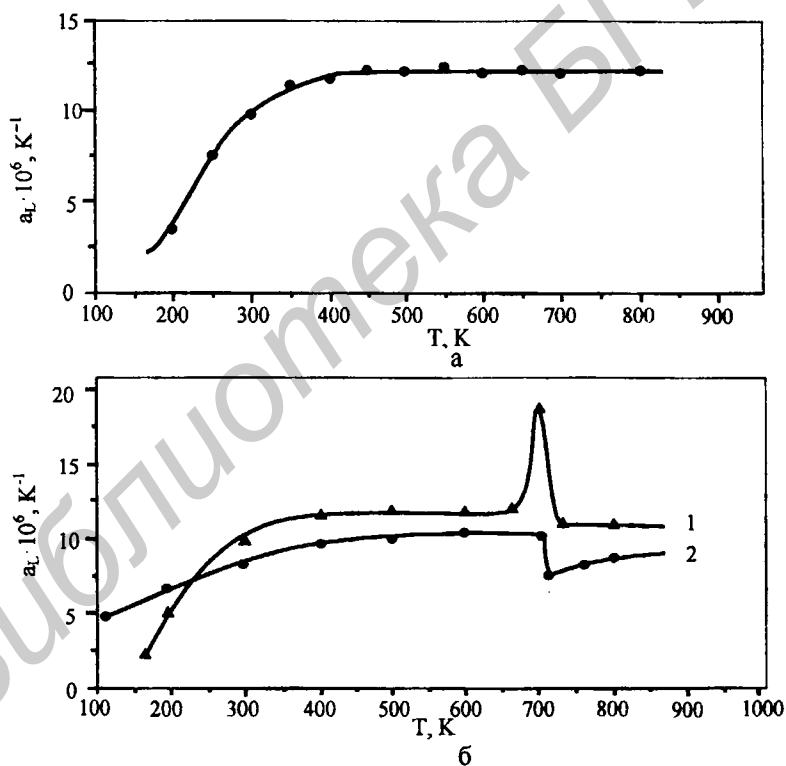
В третьей главе описаны исследования электрических, теплофизических и оптических свойств монокристаллов и пленок In_2S_3 .

Установлено, что как кристаллы, так и пленки обладают только n-типом проводимости. Величина удельного сопротивления для монокристаллов тетрагональной модификации составляет $\rho \approx 5 \cdot 10^2$ Ом·см, для кубической модифи-

кации – $\rho \approx 1,3 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, подвижность $\mu \approx 220$ и $78 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для тетрагональной и кубической модификаций соответственно, концентрация электронов для обеих структур $n \approx (1 - 6) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Удельное сопротивление пленок слабо зависит от температуры осаждения и составляет $\rho \approx (1,6 - 2,8) \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Тепловое расширение для монокристаллов двух структурных модификаций измеряли на кварцевом dilatометре в интервале $150 - 850 \text{ К}$.

Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения (α_L) для кубической и тетрагональной модификаций представлены на рисунке 3, а, б. Из рисунка 3, а видно, что α_L для кубической модификации линейно растет с увеличением температуры в интервале $T = 150 - 350 \text{ К}$, затем рост α_L замедляется, и в интервале $420 - 850 \text{ К}$ слабо зависит от температуры. Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения для тетрагональной модификации представлены на рисунке 3, б. Видно, что тепловое расширение для указанного соединения анизотропно. Коэффициент теплового расширения вдоль



а – кубическая модификация, б – тетрагональная модификация:

1 – перпендикулярно оси роста α_L , 2 – параллельно оси роста α_L

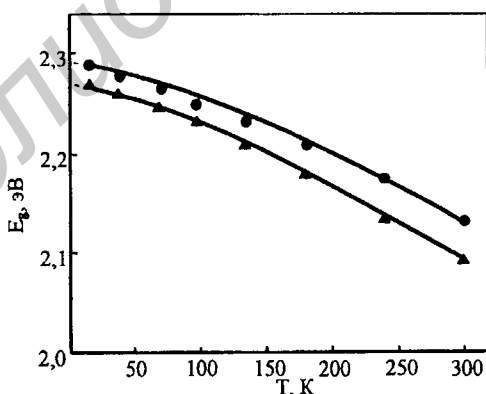
Рисунок 3 – Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения In_2S_3

тетрагональной оси c (α_{\parallel}) меньше коэффициента теплового расширения вдоль направления a (α_{\perp}). В интервале температур от 150 до 400 К вышеперечисленные коэффициенты изменяются: для α_{\perp} – от $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $11,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, для α_{\parallel} – от $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $9,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Затем рост коэффициентов теплового расширения замедляется вплоть до температуры фазового превращения. В области фазового превращения коэффициент теплового расширения α_{\perp} резко возрастает от $11,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $27,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, после чего уменьшается до $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и остается постоянным во всем интервале температур.

Другой характер поведения имеет коэффициент теплового расширения α_{\parallel} . В области фазового перехода α_{\parallel} падает от $10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, после чего снова увеличивается. Такое поведение коэффициентов теплового расширения типично для соединений с фазовыми превращениями в твердом состоянии.

Для определения ширины запрещенной зоны на монокристаллах тетрагональной и кубической модификаций, а также пленок проведены измерения спектров пропускания в области края собственного поглощения. Спектры регистрировали в интервале температур 20 – 300 К. По спектрам пропускания рассчитывали коэффициент поглощения.

Спектральные зависимости $(\alpha \cdot hv)^2$ от энергии фотонов (hv) как для кристаллов, так и для пленок имели ярко выраженные прямолинейные участки, что свидетельствует (как и рентгеновские данные) о равновесности и однородности выращенных монокристаллов. Ширину запрещенной зоны (E_g) определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha \cdot hv)^2$ от энергии фотонов (hv) до пересечения с осью абсцисс. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны для монокристаллов тетрагональной и кубической модификаций представлены на рисунке 4. Из рисунка видно, что указанные зависимости имеют вид, характерный для полупроводниковых соединений: с ростом температуры ширина запрещенной зоны возрастает.



▲ – кубическая модификация; ● – тетрагональная модификация
Рисунок 4 – Температурная зависимость ширины запрещенной зоны для монокристаллов In_2S_3 двух структурных модификаций

Для описания указанных зависимостей было использовано соотношение (модель Пэсслера):

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

где $E_g(0)$ – ширина запрещенной зоны при $T = 0$ К (для тетрагональной модификации $E_g(0) = 2,293$ эВ, для кубической – $E_g(0) = 2,272$ эВ);

χ – коэффициент, определяемый тангенсом угла наклона касательной к кривой $E_g(T)$ (для тетрагональной модификации $\chi = 7,33 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, для кубической – $\chi = 7 \cdot 10^{-4}$ эВ/К);

Θ – температурный фактор, характеризующий исследуемый материал (для тетрагональной модификации $\Theta = 90$ К, для кубической – $\Theta = 106$ К);

T – температура, при которой определяется ширина запрещенной зоны.

Значения ширины запрещенной зоны для пленок In_2S_3 приведены в таблице 2. Из таблицы следует, что с увеличением температуры подложки ширина запрещенной зоны растет, что связано с увеличением степени кристалличности в осажденных пленках.

Таблица 2 – Значения ширины запрещенной зоны для пленок In_2S_3 , полученных при различных температурах подложки

Температура подложки T_s , К	Ширина запрещенной зоны $E_g(T)$, эВ
480	2,11
610	2,22
720	2,26

В четвертой главе представлены результаты исследования поверхностно-барьерных структур на основе монокристаллов: «жидкий электролит / In_2S_3 кубической модификации», «жидкий электролит / In_2S_3 тетрагональной модификации», и поверхностно-барьерных структур на основе пленок « $\text{In} / \text{In}_2\text{S}_3$ ».

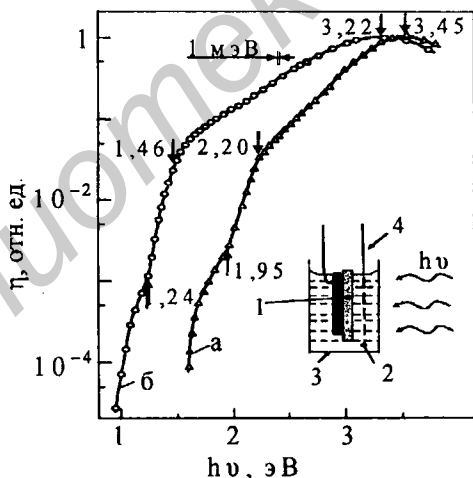
Фотокатод получали вакуумным термическим испарением тонких слоев металлического индия (толщина слоя 1 – 2 мкм) на поверхность свежего скола монокристаллов In_2S_3 . В случае монокристаллов тетрагональной модификации слои наносили на поверхность, которая соответствовала плоскости (1 1 2). В исследованиях использовали монокристаллы размерами (1×4×5 мм), находившиеся при комнатной температуре и не подвергавшиеся какому-либо нагреву при напылении слоев металлов, что позволило не принимать в расчет возможность образования на границе слоя с подложкой других фаз. В качестве омического контакта использовали напыленные в вакууме слои индия или серебряный контактол.

Освещение ячеек «жидкий электролит / In_2S_3 кубической модификации» и «жидкий электролит / In_2S_3 тетрагональной модификации» вызывает появление фотовольтаического эффекта, знак которого соответствует отрицательной полярности фотоэлектрода и не зависит от интенсивности излучения и энергии падающих фотонов, а также от локализации светового зонда на фотоприемной плоскос-

ти фотоэлектрода. На рисунке 5 приведена энергетическая зависимость квантовой эффективности полученных фотоэлектрохимических ячеек.

При освещении указанных ячеек со стороны электролита достигается широкополосный режим фоторегистрации. Рост fotocувствительности, как видно из рисунка 5, в обоих типах ячеек во всей области fotocувствительности от 1 до 3,6 эВ достигает 4–5 порядков величины. Замена фотоэлектрода кубической модификации на фотоэлектрод тетрагональной вызывает смещение длинноволнового порога роста η на 0,5–0,6 эВ в область коротких волн, причем аналогичное смещение испытывают и обнаруженные в спектрах η перегибы и изломы (см. рисунок 5). Эти закономерности сходные для созданных ячеек, а их численное изменение можно связать только с изменениями в параметрах зонного спектра кубической и тетрагональной модификаций In_2S_3 .

Максимальная вольтовая fotocувствительность в ячейках «жидкий электролит / In_2S_3 тетрагональной модификации» достигает $S_v^m \approx 1500$ В/Вт, «жидкий электролит / In_2S_3 кубической модификации» – $S_v^m \approx 3000 - 3500$ В/Вт. Эти величины хорошо воспроизводятся на фотоэлектродах двух модификаций, взятых из разных участков соответствующих слитков, что указывает на однородность полученных монокристаллов. Влияние состояния поверхности на fotocувствительность полученных ячеек не обнаружено. Следует также отметить, что не было обнаружено каких-либо признаков деградации fotocувствительности, что характеризует In_2S_3 тетрагональной и кубической модификаций как полупроводники с высокой стойкостью к фотокоррозии.



а – жидкий электролит / In_2S_3 тетрагональной модификации; б – жидкий электролит / In_2S_3 кубической модификации;

1 – фотоэлектрод с омическим контактом и покрытием из диэлектрического лака, 2 – электролит, 3 – кварцевая ювета, 4 – контрэлектрод в виде сетки из платины

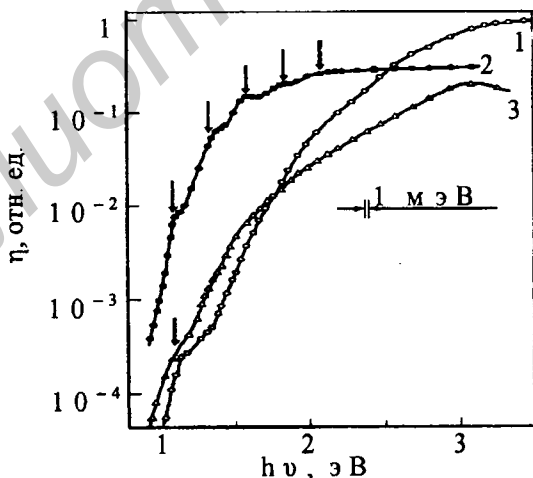
Рисунок 5 – Спектральные зависимости квантовой эффективности фотоэлектрохимических ячеек «жидкий электролит / монокристалл In_2S_3 » при $T = 300$ К

При создании структур на основе пленок In_2S_3 индиевый контакт наносили на их наружную поверхность, которую не подвергали обработке перед напылением. Освещение полученных структур $\text{In}/\text{In}_2\text{S}_3$ со стороны барьерной пленки вызывает появление фотонапряжения, причем пленка In_2S_3 заряжается отрицательно, что соответствует полярности выпрямления. Максимальная вольтовая фоточувствительность в полученных структурах составляет ≈ 10 В/Вт при $T = 300$ К.

На рисунке 6 приведены спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотообразования $\eta(h\nu)$ структур $\text{In}/\text{In}_2\text{S}_3$ при $T = 300$ К в условиях их освещения со стороны барьерного контакта. Видно, что для полученных барьеров $\text{In}/\text{In}_2\text{S}_3$ рост фоточувствительности начинается при энергии фотонов $h\nu \geq 0,9$ эВ и в образцах, полученных при температурах $T = 720$ К и $T = 480$ К, продолжается вплоть до 3,5 эВ, тогда как в случае образца, полученного при $T = 610$ К, насыщение на уровне максимальной фоточувствительности достигается начиная с $h\nu \geq 2$ эВ. Интерференционные особенности в виде пяти эквидистантных пиков установлены только для структуры, полученной при температуре осаждения $T = 610$ К. Пленки, созданные при более высоких и низких температурах, как видно из рисунка 6 (кривые 1 и 3), таких особенностей не проявляли.

Как видно из рисунка 6, для структур на основе пленок In_2S_3 , выращенных при температуре осаждения от 480 К до 720 К, спектры фоточувствительности широкополосные и весьма сходные между собой. Изменение температуры осаждения пленок сопровождается перераспределением в соотношении длинноволновой и коротковолновой составляющих фоточувствительности.

В приложении представлены акты внедрения результатов диссертационной работы в научно-исследовательскую работу ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению» и учебный процесс учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»



температура стеклянной подложки $T_s = 720$ К (1), $T_s = 610$ К (2), $T_s = 480$ К (3)

Рисунок 6 – Спектральные зависимости квантовой эффективности фотообразования структур $\text{In}/\text{In}_2\text{S}_3$ в зависимости от температуры подложки

Основные научные результаты диссертации

1. Впервые разработаны методики выращивания монокристаллов In_2S_3 тетрагональной (диаметром ≈ 20 мм и длиной ≈ 50 мм) и кубической модификаций (диаметром ≈ 12 мм и длиной ≈ 35 мм), основанные на использовании метода Бриджмена – Стокбаргера. Определены значения микротвердости для монокристаллов тетрагональной ($\approx 2,7$ ГПа) и кубической модификаций ($\approx 3,5$ ГПа) и температур фазовых превращений ($T_1 = 693$ К, $T_2 = 1013$ К, $T_3 = 1361$ К), установлено, что монокристаллы In_2S_3 обладают n-типом проводимости, удельным сопротивлением $\rho \approx 5 \cdot 10^2$ для монокристаллов тетрагональной модификации и $\approx 1,3 \cdot 10^3$ Ом·см для кубической модификации, подвижностью электронов $\mu_n \approx 210$ и $\mu_p \approx 78$ см²/В·с для тетрагональной и кубической модификации соответственно, концентрацией электронов для обеих структурных модификаций $n = (6 - 10) \cdot 10^{13}$ см⁻³ [1–А, 3–А, 5–А, 8–А, 9–А, 11–А].

2. На монокристаллах In_2S_3 тетрагональной модификации, ориентированных параллельно (α_{\parallel}) и перпендикулярно (α_{\perp}) главной оси кристалла, впервые dilatометрическим методом исследована анизотропия теплового расширения. Установлено, что при комнатной температуре коэффициент теплового расширения вдоль направления, параллельного тетрагональной оси кристалла ($\alpha_{\parallel} = (8,6 - 8,7) \cdot 10^6$ К⁻¹) меньше коэффициента теплового расширения в перпендикулярном направлении оси кристалла ($\alpha_{\perp} = (9,8 - 10) \cdot 10^6$ К⁻¹). Рассчитаны температуры Дебая для тетрагональной ($\Theta_D = 135 - 147$ К) и кубической ($\Theta_D \approx 159$ К) модификаций, среднеквадратичные динамические смещения атомов тетрагональной ($u^2 = 0,31 - 0,35$ Å) и кубической ($u^2 \approx 0,28$ Å) модификаций и другие термодинамические характеристики [8–А].

3. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения в интервале температур 20 – 300 К определена ширина запрещенной зоны и построены ее температурные зависимости для двух структурных модификаций монокристаллов In_2S_3 . Установлено, что с понижением температуры ширина запрещенной зоны возрастает от 2,13 до 2,29 эВ для монокристаллов тетрагональной модификации и от 2,09 до 2,27 эВ для кубической модификации [1–А, 5–А].

4. На основе монокристаллов In_2S_3 впервые разработана конструкция поверхностно-барьерных структур типа фотоэлектрод In_2S_3 (тетрагональной или кубической модификации) — электролит (1%-ный водный раствор NaCl) — платиновый (или индиевый) контрэлектрод. Установлено, что максимальная вольтовая фоточувствительность структур на основе монокристаллов кубической модификации ($S_m^{\text{н}} \approx 3000 - 3500$ В/Вт) выше, чем структур на тетрагональной основе ($S_m^{\text{н}} \approx 1500$ В/Вт) [1–А, 6–А, 9–А].

5. Показано, что лазерное осаждение из мишеней на основе монокристаллов In_2S_3 при температурах подложки 480 – 720 К позволяет получить однородные пленки соединения In_2S_3 тетрагональной модификации. Расчетными методами получены параметры a ($7,623 \pm 0,005 - 7,617 \pm 0,005$ Å) и c ($32,01 \pm 0,05 - 32,34 \pm 0,05$ Å) элементарной ячейки [4–А, 6–А, 10–А]. Установлено, что удельное

сопротивление пленок с увеличением температуры подложки уменьшается от $2,8 \cdot 10^5$ до $1,6 \cdot 10^5$ Ом·см [3–А, 11–А].

6. По спектрам пропускания для пленок In_2S_3 , полученных при температурах подложки 480 – 720 К, определена ширина запрещенной зоны (2,11 – 2,26 эВ) и показатель преломления (2,5 – 2,7) в области комнатных температур. Установлено, что с ростом температуры подложки ширина запрещенной зоны увеличивается [4–А, 5–А].

7. На основе полученных пленок In_2S_3 разработаны конструкции поверхностно-барьерных структур типа: пленка In_2S_3 (тетрагональной модификации) – металлический индий. Максимальная вольтовая фоточувствительность полученных структур $S_p \approx 10$ В/Вт [1–А, 6–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Определенные оптимальные скорости нагрева исходных компонентов (50 К/ч), температура изотермического отжига ($T = 1020$ К) и скорость протягивания (0,18 мм/ч) позволяют получать качественные монокристаллы In_2S_3 тетрагональной модификации; оптимальные скорости нагрева исходных компонентов (50 К/ч), температура изотермического отжига ($T = 1020$ К), скорость протягивания (0,18 мм/ч) и температура ($T = 77$ К, жидкий азот) при которой проводилась закалка позволяют получать качественные монокристаллы In_2S_3 кубической модификации [1–А, 4–А, 5–А, 8–А, 9–А, 11–А].

2. Проведенные оптические измерения ширины запрещенной зоны для кристаллов (2,09 – 2,13 эВ) и пленок (2,11 – 2,26 эВ) In_2S_3 показали, что данное соединение является перспективным материалом для солнечных элементов в качестве буферного слоя [1–А – 5–А].

3. Проведенные исследования спектральной зависимости квантовой эффективности поверхностно-барьерных структур показали, что они эффективны в диапазон энергий 1,46 – 3,22 эВ для поверхностно-барьерных структур на основе монокристаллов кубической модификации, 2,2 – 3,45 эВ для поверхностно-барьерных структур на основе монокристаллах кубической модификации, 1,5 – 3,0 эВ для поверхностно-барьерных структур на основе тонких пленок, полученных лазерным осаждением [1–А, 2–А, 5–А, 8–А].

4. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» на кафедре химии при подготовке учебно-методических пособий и лабораторных работ для студентов специальностей 39 02 01 «Моделирование и компьютерное проектирование РЭС», 39 02 02 «Проектирование и производство РЭС», 38 02 03 «Техническое обеспечение безопасности». Выращенные кристаллы используются в ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению» в качестве мишеней для получения пленок с целью создания фотопреобразователей солнечного излучения. Результаты исследования физико-химических, оптических, электрических, теплофизических свойств имеют фундаментальный характер и могут быть использованы в качестве справочных данных [1–А – 11–А].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статья в научных журналах

1–А. Фоточувствительные структуры на кристаллах In_2S_3 / И.В. Боднар, В.А. Полубок, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь // Физика и техника полупроводников. – 2003. – №37. – С. 1346 – 1348.

2–А. Структуры на основе полупроводниковых соединений $\text{Cu}(\text{Ag})\text{In}_n\text{S}_m$ / И.В. Боднар, В.А. Полубок, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.С. Сергинов // Физика и техника полупроводников. – 2004. – №38. – С. 202 – 207.

3–А. Барьеры Шоттки на основе пленок $n\text{-In}_2\text{S}_3$, полученных лазерным испарением / И.В. Боднар, В.А. Полубок, В.Ф. Гременок, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь // Физика и техника полупроводников. – 2007. – №41. – С. 48 – 52.

4–А. Полубок, В.А. Исследование температурных зависимостей ширины запрещенной зоны монокристаллов In_2S_3 двух структурных модификаций / В.А. Полубок // Доклады БГУИР. – 2008. – Т.6, №8. – С. 58 – 63.

Статьи в материалах конференций

5–А. Полубок, В.А. Фотоэлектрохимические ячейки на основе кристаллов In_2S_3 / В.А. Полубок // Современные средства связи: материалы X междунар. науч.-техн. конф., Нарочь, Беларусь, 2005. – С. 76 – 78.

6–А. Влияние отжига на структуру и оптические свойства пленок In_2S_3 / И.В. Боднар, И.А. Викторов, В.Ф. Гременок, В.А. Полубок // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сб. материалов V Междунар. конф., Санкт-Петербург, Россия, 2006. – С. 374 – 375.

7–А. Полубок, В.А. Исследование удельного сопротивления монокристаллов In_2S_3 / В.А. Полубок // Современные средства связи: материалы XII междунар. науч.-техн. конф., Минска, Беларусь, 2007. – С. 71 – 72.

Тезисы докладов на научных конференциях

8–А. Полубок, В.А. Выращивание и исследование свойств кристаллов In_2S_3 / В.А. Полубок, А.М. Ковальчук // Физика конденсированного состояния: тезисы докладов XIII Респуб. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 26–28 апреля 2005 / Гродненский гос. ун-т, редкол.: В.А. Лиопо [и др.] – Гродно, 2005. – С. 183–186.

9–А. Growth and properties of In_2S_3 single crystals / I.V. Bodnar, V.F. Gremenok, I.A. Victorov, V.A. Polubok // Materials Science and Condensed Matter Physics: book of abstracts 3rd International Conference. – Chisinau, Moldova, 2006. – P. 144.

10–А. Полубок, В.А. Исследование пленок In_2S_3 / В.А. Полубок // Физика конденсированного состояния: тезисы докладов XIV Респуб. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 26 – 28 апреля 2006 / Гродненский гос. ун-т, редкол.: В.А. Лиопо [и др.] – Гродно, 2006. – С.251 – 254.

11–А. Polubok, V.A. Research of In_2S_3 single crystals and thin films / V.A. Polubok // Sviridov readings 2008: book of abstract 4th International Conference on Chemistry and Chemical Education, Minsk, 2008. – P. 17.

Фарміраванне монакрышталёў In_2S_3 , тонкіх плёнак і паверхнева-бар'ерных структур на іх аснове

Ключавыя словы: монакрышталі, цеплае пашырэнне, тэмпература Дэбая, тэрмадынамічныя характарыстыкі, шырыня забароненай зоны, паверхнева-бар'ерныя структуры.

Мэта работы – вырошчванне аптычна аднародных монакрышталёў In_2S_3 , двух структурных мадыфікацый і атрыманне плёнак на іх аснове; вызначэнне заканамернасцей змянення фізіка-хімічных, аптычных, электрычных і цеплафізічных уласцівасцей монакрышталёў і плёнак зазначанага злучэння; стварэнне паверхнева-бар'ерных структураў і даследванне іх фотаэлектрычных уласцівасцей.

Метады даследвання і апаратура: асноўныя характарыстыкі вырашчаных монакрышталёў і плёнак даследвалі рэнтгенаўскім, мікрарэнтгенаспектральным, дылатаметрычным і аптычным метадамі; сінтэз і вырошчванне монакрышталёў, асаджэнне плёнак і стварэнне на іх аснове паверхнева-бар'ерныя структур, а таксама даследванне асноўных характарыстык праводітасі пры дапамозе спецыяльнага тэхналагічнага і ізмяральнага абсталявання.

Атрыманныя вынікі і іх навізна: Упершыню вызначаны аптымальныя рэжымы вырошчвання аптычна аднародных монакрышталёў тэтраганальнай і кубічнай мадыфікацыі метадам Брыджмана – Стокбаргера. Вызначаны іх састаў, структура, мікрацвёрдасць і тэмпература плаўлення. Метадам лазернага асаджэння пры розных тэмпературах падложкі ўпершыню атрыманы аднародныя плёнкі In_2S_3 тэтраганальнай мадыфікацыі, вызначаны састаў асаджаных плёнак і разлічаны параметры a і c элементарнай ячэйкі. На монакрышталях тэтраганальнай мадыфікацыі арыентаваных паралельна (α_{\parallel}) і перпендыкулярна (α_{\perp}) галоўнай асі крышталю, упершыню даследавана анізатрапія цеплага пашырэння. Разлічана тэмпература Дэбая і іншыя тэрмадынамічныя характарыстыкі. Па спектрах прапускання ў інтэрвале тэмператураў 20 – 300 К упершыню вызначана шырыня забароненай зоны In_2S_3 двух структурных мадыфікацый. Па спектрах прапускання для плёнак, атрыманых пры розных тэмпературах падложкі, вызначана шырыня забароненай зоны і паказчык праламлення пры $T=300$ К.

На монакрышталях і плёнках In_2S_3 упершыню створаны паверхнева-бар'ерныя структуры і даследваны іх фотаэлектрычныя уласцівасці.

Ступень выкарыстання: вынікі працы знайшлі ўкараненне ў навучальным працэсе УА «БДУІР». Вырашчаныя крышталі выкарыстоўваюцца ў ГНПА «Навукова-практычны цэнтр НАН Беларусі па матэрыялазнаўству» у якасці мішэнняў для атрымання плёнак.

Вобласць ужывання: вырабы прадпрыемстваў электроннай і радыётэхнічнай прамысловасці.

РЕЗЮМЕ

Полубок Владислав Анатольевич

Формирование монокристаллов In_2S_3 , тонких пленок и поверхностно-барьерных структур на их основе

Ключевые слова: монокристаллы, тепловое расширение, температура Дебая, термодинамические характеристики, ширина запрещенной зоны, поверхностно-барьерные структуры.

Цель работы заключается в выращивании оптически однородных монокристаллов In_2S_3 , двух структурных модификаций и получении на их основе пленок; установлении закономерностей изменения физико-химических, оптических, электрических и теплофизических свойств монокристаллов и пленок указанного соединения; создании поверхностно-барьерных структур и исследовании их фотоэлектрических свойств.

Методы исследования и аппаратура: основные характеристики выращенных монокристаллов и пленок исследовали рентгеновским, микрорентгеноспектральным, дилатометрическим и оптическим методами; синтез и выращивание монокристаллов, напыление пленок и создание на их основе поверхностно-барьерных структур и исследование их характеристик проводили с использованием специального технологического и измерительного оборудования.

Полученные результаты и их новизна: Впервые определены оптимальные режимы выращивания оптически однородных монокристаллов тетрагональной и кубической модификаций методом Бриджмена – Стокбаргера. Определен их состав, структура, микротвердость и температура плавления. Методом лазерного осаждения при различных температурах подложки впервые получены однородные пленки соединения In_2S_3 тетрагональной модификации, определен состав осажденных пленок и рассчитаны параметры a и c элементарной ячейки. На монокристаллах тетрагональной модификации ориентированных параллельно (α_{\parallel}) и перпендикулярно (α_{\perp}) главной оси кристалла, впервые исследована анизотропия теплового расширения. Рассчитаны температуры Дебая и другие термодинамические характеристики. По спектрам пропускания в интервале температур 20 – 300 К впервые определена ширина запрещенной зоны In_2S_3 двух структурных модификаций. По спектрам пропускания для пленок, полученных при различных температурах подложки, определена ширина запрещенной зоны и показатель преломления при $T=300$ К.

На монокристаллах и пленках In_2S_3 впервые созданы поверхностно-барьерные структуры и исследованы их фотоэлектрические свойства.

Степень использования: Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс в УО «БГУИР». Выращенные кристаллы используются в ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению» в качестве мишеней для получения пленок.

Область применения: изделия предприятий электронной и радиотехнической промышленности.

SUMMARY

Uladzislau A. Polubok

Formation of the single crystals of In_2S_3 , thin films and surface-barrier structures based on them

Keywords: single crystals, thermal expansion, the characteristic Debye temperature, thermodynamic characteristics, energy band gap, surface-barrier structures.

The aims of the work are: synthesis and growth of qualitative and optically homogeneous In_2S_3 single crystals of two structural modifications; obtaining of thin films based on grown crystals; analysis of their optical, electric, thermal properties; creation of the surface-barrier structures based on the single crystals and thin films of In_2S_3 and study of their photovoltaic properties.

Research methods and equipment: the X-Ray, microoentgenospectral, dilatometry and optical methods have been used for research of main characteristics of the single crystals and thin films. Synthesis and growth of a single crystals, films deposition and creation of the surface-barrier structures on their base, as well as the investigation of the main characteristics has been carried out with special technological and measuring equipment.

The results obtained and their novelty: For the first time have been determined the optimal conditions of synthesis and growth of optically homogeneous In_2S_3 single crystals of tetragonal and cubic modifications using Bridgman-Stockbarger method. Their cell parameters, composition, structure, microhardness and melting point have been investigated. For the first time have been obtained the homogeneous films of In_2S_3 tetragonal modification following the method of laser deposition at different temperatures of substrate. Their composition and a and c cell parameters have been defined. For the first time has been investigated the anisotropy of thermal expansion of single crystals of tetragonal modifications oriented parallel (α_{\parallel}) and perpendicular (α_{\perp}) to the main axis of the crystal. The Debye temperatures and other thermodynamic characteristics have been counted. For the first time have been determined the energy band gap of In_2S_3 of two structural modifications on basis of transmission spectrums in temperature range 20 – 300 K. Energy band gaps and the refraction indexes of In_2S_3 thin films, which have been obtained under different temperatures of substrate, have been determined at $T = 300$ K.

For the first time on In_2S_3 single crystals and thin films have been created the surface-barrier structures, and their photovoltaic properties have been investigated.

Extent of usage: The results of the work have been introduced into the educational process at the BSUIR. Grown crystals have been used in the «Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus» as a target to produce thin films.

Field of application: production of electronics and radioelectronics enterprises.

Научное издание

ПОЛУБОК ВЛАДИСЛАВ АНАТОЛЬЕВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ In_2S_3 , ТОНКИХ ПЛЕНОК
И ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники»

Подписано в печать	05.03.2009.	Формат 60x84 ¹ / ₁₆ .	Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс».	Печать ризографическая.		Усл. печ. л. 1,4.
Уч.-изд. л. 1,2.	Тираж 60 экз.		Заказ 150.

Издатель и полиграфическое исполнение: Учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
ЛИ №02330/0056964 от 01.04.2004. ЛП №02330/0131666 от 30.04.2004.
220013, Минск, П. Бровки, 6.