

УДК 621.315.592

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$

М.А. НОВИКОВА

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 11 декабря 2013*

На монокристаллах соединений In_2S_3 , FeIn_2S_4 и твердых растворах $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$, выращенных методом направленной кристаллизации из расплава (вертикальный метод Бриджмена), проведены исследования спектров пропускания в области края собственного поглощения при 295 К. По полученным спектрам определена ширина запрещенной зоны указанных соединений и твердых растворов на их основе, а также построены ее концентрационные зависимости. Показано, что ширина запрещенной зоны с параметром состава x при 295 К изменяется нелинейно и описывается квадратичной зависимостью.

Ключевые слова: монокристалл, спектр пропускания, ширина запрещенной зоны.

Введение

Современные достижения физики и техники полупроводников в значительной степени определяются поиском и детальным исследованием новых полупроводниковых материалов. К таким материалам относится тройное соединение типа $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$ (A^{II} – Mn, Fe, Co, Ni; B^{III} – Ga, In; C^{VI} – S, Se, Te). Тройные соединения типа $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$ принадлежат к широкому классу полупроводников, в пределах которого наблюдаются сильные изменения физических свойств, контролируемые атомным составом и процессами межатомного взаимодействия, определяемыми спецификой эффектов самоорганизации в этих соединениях. Указанные соединения вызывают большой интерес у различных групп исследователей в силу следующих обстоятельств: а) наличие магнетизма в этих веществах, связанное с возможностью контролируемого введения атомов Fe и Mn; б) значение ширины запрещенной зоны этих соединений близко к оптимальному для разработок преобразователей солнечного излучения ($E_g = 1,0\text{--}1,7$ эВ). Эти соединения перспективны для использования их как материалов для светоизлучающей техники, оптоэлектроники, нелинейной оптики и солнечной энергетики, также устройств, управляемых магнитным полем.

В данной работе представлены результаты измерения и анализа спектров пропускания в области края собственного поглощения, определения ширины запрещенной зоны и построение ее концентрационной зависимости для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$. В литературе такие данные до настоящего времени отсутствовали.

Методика эксперимента

Монокристаллы твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ выращивали методом направленной кристаллизации из расплава (вертикальный метод Бриджмена) из предварительно синтезированных двухтемпературным методом поликристаллических слитков, методика которого описана в [1]. Полученные поликристаллические слитки измельчали и перегружали в двойные конусообразные кварцевые ампулы, в которых внутренняя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром, который обеспечивал формирование монокристаллической затравки. После вакуумирования ампулы помещали в вертикальную однозонную печь. Температуру в печи повышали со скоростью ~ 100 К/ч до 1400 К, выдерживали ~ 2 ч, после чего проводили направленную кристаллизацию расплава,

понижая температуру печи со скоростью ~ 2 К/ч до полного затвердевания расплава. Затем проводили отжиг полученных слитков при ~ 1020 К в течение 250 ч. Выращенные монокристаллы твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ были диаметром ~ 14 мм и длиной ~ 40 мм.

Состав полученных монокристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа. В качестве возбудителя тормозного рентгеновского излучения образца использовали электронный луч растрового электронного микроскопа Stereoscan 360. В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр AVALON 8000. Равновесность соединений и гомогенность твердых растворов определяли рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 М в $\text{CuK}\alpha$ – излучении с графитовым монохроматором.

Спектры пропускания тройных соединений In_2S_3 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ в области края фундаментального поглощения регистрировали на спектрофотометре «Сару-500» при $T = 295$ К. Методика измерений указанных спектров аналогична описанной в [2]. Для измерений из полученных кристаллов вырезали монокристаллические плоскопараллельные пластинки, которые механически шлифовали и полировали с двух сторон до толщин ~ 20 мкм. Для снятия нарушенного слоя, образовавшегося при механической обработке кристаллов непосредственно перед измерениями спектров, образцы подвергали обработке в травителе состава $\text{Br}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:3$.

Результаты и их обсуждение

Данные микрорентгеноспектральных исследований показали, что содержание компонентов в выращенных монокристаллах удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте. Результаты рентгеновских исследований показали, что на всех снятых дифрактограммах присутствуют рефлексы отражения, характерные для кубической структуры шпинели. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, с составом x изменяются линейно, т.е. в соответствии с законом Вегарда.

Спектры пропускания монокристаллов тройных соединений In_2S_3 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ при $T = 295$ К представлены на рис. 1.

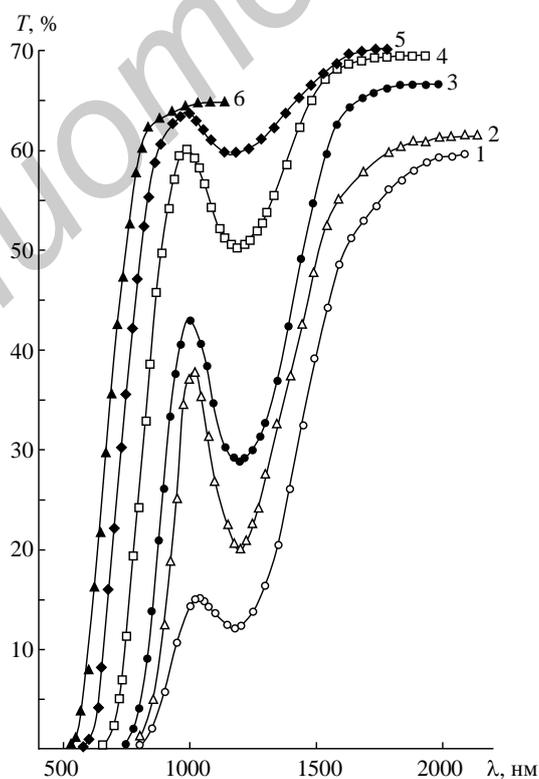


Рис. 1. Спектры пропускания монокристаллов In_2S_3 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$: 1 – $x = 0,0$; 2 – $x = 0,2$; 3 – $x = 0,4$; 4 – $x = 0,6$; 5 – $x = 0,8$; 6 – $x = 1,0$

Видно, что указанные спектры имеют сложный характер в исследованной области длин волн. За исключением тройного соединения In_2S_3 , они состоят из трех участков: на первом участке начинается рост величины пропускания с достижением максимума, затем происходит некоторый спад пропускания с достижением минимума, затем – дальнейший рост величины пропускания.

По зарегистрированным спектрам пропускания в области края собственного поглощения рассчитывали коэффициент поглощения α по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце:

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

где α – коэффициент поглощения, T – пропускание, d – толщина образца, коэффициент отражения $R = 0,25$.

Известно [3], что тройные соединения типа $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ являются материалами с прямыми межзонными переходами, поэтому ширину запрещенной зоны для них определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) до пересечения с осью абсцисс. Указанная зависимость $(\alpha\hbar\omega)^2$ от ($\hbar\omega$) представлена на рис. 2.

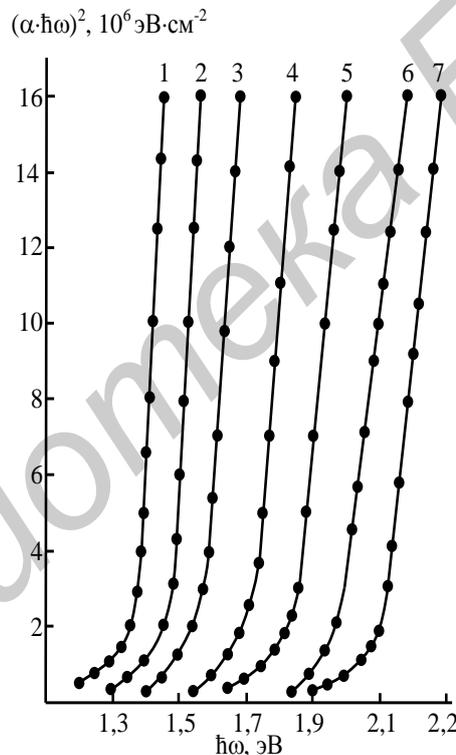


Рис. 2. Спектральные зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от ($\hbar\omega$) для кристаллов In_2S_3 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$: 1 – $x = 0,0$; 2 – $x = 0,2$; 3 – $x = 0,4$; 4 – $x = 0,6$; 5 – $x = 0,8$; 6 – $x = 0,9$; 7 – $x = 1,0$

По полученным экспериментальным значениям построена концентрационная зависимость $E_g(x)$ для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ при $T = 295$ К, представленная на рис. 3. Видно, что указанная зависимость имеет нелинейный вид, что характерно для твердых растворов, образованных сложными соединениями.

Для описания поведения ширины запрещенной $E_g(x)$ для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ была использована квадратичная зависимость следующего вида :

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

где E_A и E_B – ширина запрещенной зоны исходных соединений In_2S_3 и FeIn_2S_4 ; c – параметр нелинейности, который характеризует степень отклонения от линейной зависимости E_g для

среднего состава ($x = 0,5$), определяемый из выражения:

$$c = 4\Delta E(x=0.5), \quad (3)$$

$$\text{где } \Delta E = \frac{(E_A + E_B)}{2} - E_g(x=0.5). \quad (4)$$

Представленная концентрационная зависимость E_g для твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ при $T = 295$ К аналитически описывается следующей зависимостью:

$$E_g^{295}(x) = 1.377 + 0.298x + 0.414x^2. \quad (5)$$

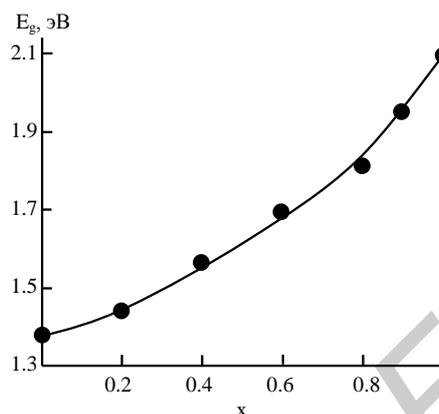


Рис. 3. Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для монокристаллов твердых растворов $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$

В настоящее время не существует строгой теории, способной объяснить отклонение $E_g(x)$ от линейности. Обычно для его объяснения используются два приближения: диэлектрическая модель Ван Вехтена и Бергштрессера [4] и модель псевдопотенциала Хилла и Ричардсона [5]. 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 модели удовлетворительно описывают экспериментальные данные для твердых растворов на основе тройных соединений $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$.

Заключение

Методом направленной кристаллизации из расплава (вертикальный метод Бриджмена) выращены монокристаллы соединений In_2S_3 , FeIn_2S_4 и твердых растворах $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения при 295 К определена ширина запрещенной зоны указанных соединений. Установлено, что с параметром состава x ширина запрещенной зоны для твердых растворов изменяется нелинейно и описывается квадратичной зависимостью.

OPTICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{(1-x)}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$

M.A. NOVIKOVA

Abstract

Single crystals of In_2S_3 , FeIn_2S_4 compounds and their solid solutions $(\text{FeIn}_2\text{S}_4)_{1-x}(\text{In}_2\text{S}_3)_x$ have been grown by directional crystallization of the melt (vertical Bridgman method). Transmission spectra of the grown crystals in the intrinsic absorption edge region were investigated. Band gap width (E_g) and its concentration dependence have been determined on the measured spectra. It is established, that band gap width E_g changes nonlinearly with composition x .

Список литературы

1. Боднарь И.В., Федотова Ю.А., Новикова М.А. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 2. С. 156–160.
2. Bodnar I.V., Bodnar I.T., Gremenok V.F. et. al. // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 293, № 2. P. 324–329.
3. Shay J.L., Wernick J.H. Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties and applications. New York, 1975.
4. Van Vechten J.A., Bergstresser T.K. // Phys. Rev. B. 1970. Vol. 1. P. 3351–3357.
5. Hill R. // J. Phys. C: Sol. St. 1974. Vol. 7, № 3. P. 521–526.