

Оптические свойства тонких пленок соединения In_2Se_3

© И.В. Боднарь

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Беларусь,

E-mail: chemzav@bsuir.by

(Получена 8 октября 2015 г. Принята к печати 17 ноября 2015 г.)

Методом ионно-лучевого испарения при температурах подложки 313 и 623 К получены пленки соединения In_2Se_3 . В качестве мишени использовались монокристаллы указанного соединения, выращенные вертикальным методом Бриджмена. Методом рентгеноспектрального анализа определен состав, рентгеновским методом — структура полученных кристаллов и пленок. Установлено, что как кристаллы, так и пленки кристаллизуются в гексагональной структуре. По спектрам пропускания и отражения определены значения ширины запрещенной зоны пленок In_2Se_3 , а также показателя преломления. Установлено, что с ростом температуры подложки ширина запрещенной зоны увеличивается.

1. Введение

Соединение In_2Se_3 образуется на разрезе In–Se и может существовать в четырех структурных модификациях. При комнатной температуре α -фаза In_2Se_3 кристаллизуется в дефектной гексагональной вюрцитной слоистой структуре, где одна треть катионных мест являются вакантными [1].

Интерес к исследованию соединения In_2Se_3 обусловлен возможностью использования его в литиевых источниках тока [2], для создания на его основе фотодетекторов видимого спектрального диапазона [3,4], элементов оптической памяти [5], датчиков линейно-поляризованного излучения [6], высокоэффективных солнечных элементов [7], широкополосных фотопреобразователей оптических излучений [8,9] и других устройств микро- и нанoeлектроники.

В настоящей работе представлены результаты исследования оптических свойств тонких пленок соединения In_2Se_3 , полученных методом ионно-лучевого осаждения.

2. Экспериментальная часть

В качестве мишени для напыления пленок использовались монокристаллы In_2Se_3 , которые выращивали направленной кристаллизацией расплава в вакуумированных двойных кварцевых ампулах с „оттянутым“ в виде конуса дном из элементарных компонентов чистотой 99.999% по массе. В начальный период синтеза температура процесса повышалась со скоростью ~ 50 К/ч до 1000–1020 К, и при указанных температурах осуществлялась изотермическая выдержка в течение 2 ч с включением механической вибрации. Затем с той же скоростью температура повышалась до 1190–1200 К (без выключения вибрационного перемешивания) и далее следовала выдержка в течение ~ 2 ч. После этого вибрация прекращалась и осуществлялась направленная кристаллизация расплава путем понижения температуры ампулы со скоростью ~ 2 К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации

полученных слитков их отжигали при 970 К в течение 150 ч.

Пленки получали ионно-лучевым распылением. Мишень, изготовленная из монокристалла соединения In_2Se_3 , полученного, как описано выше, имела диаметр ~ 20 мм и толщину 5 мм. Вакуумная камера была откачана до остаточного давления $2 \cdot 10^{-5}$ Па, ускоряющее анодное напряжение составляло 3 кВ, входной ток — 45 мА. Расстояние от источника до подложки равнялось 80 мм. Скорость осаждения составляла 0.58 мм/с. Пленки осаждали на подложки из щелочного стекла при температурах $T_s = 313$ и 623 К. Толщина пленок равнялась ~ 2 мкм. Полученные пленки были зеркально гладкими и имели высокую адгезию к поверхности стекла.

Поэлементный состав кристаллов In_2Se_3 определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке „Cameca-SX100“.

Структуру кристаллов и пленок устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором.

Спектры пропускания и отражения регистрировали на спектрофотометре „Cary-500“ при температуре 293 К.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты микрорентгеноспектрального анализа представлены в таблице. Из таблицы видно, что содержание элементов в выращенных монокристаллах удовлетворительно согласуется с заданным составом осажденных пленок.

На рис. 1 представлены дифрактограммы кристаллов и пленок In_2Se_3 . Видно, что осажденные пленки являются однофазными и кристаллизуются, как и объемные кристаллы, в гексагональной структуре. Из рис. 1 видно, что с ростом температуры подложки T_s ширина рефлексов уменьшается и в пленках, полученных при $T_s = 623$ К, становится равной ширине рефлексов объемного кристалла. Сказанное можно связать с увеличением раз-

Результаты микронзондового рентгеноспектрального анализа монокристаллов и пленок соединения In_2Se_3

Образец	In, ат%		Se, ат%	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
In_2Se_3 (кристалл)	40.00	40.32	60.00	59.68
In_2Se_3 (пленка, $T_s = 312$ К)	40.00	40.51	60.00	59.49
In_2Se_3 (пленка, $T_s = 623$ К)	40.00	40.76	60.00	59.24

мера зерна пленок и улучшением их кристаллической структуры.

Спектры пропускания (T) пленок соединения In_2Se_3 , полученных при $T_s = 312$ и 623 К, представлены на

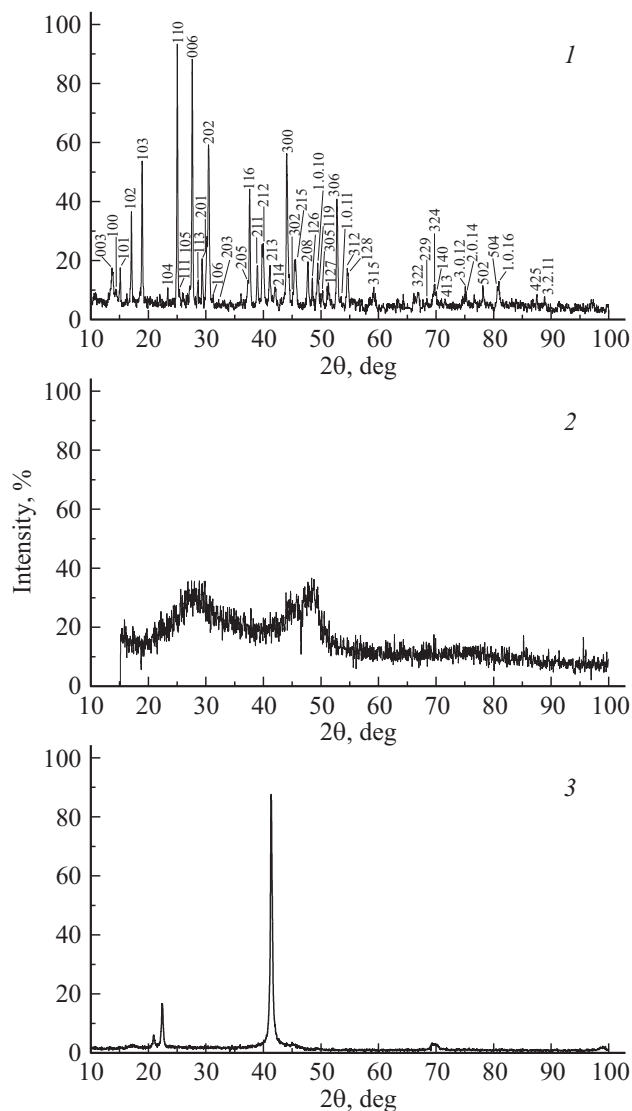


Рис. 1. Дифрактограммы кристаллов соединения In_2Se_3 (1) и пленок, осажденных при температурах 312 (2), 623 К (3).

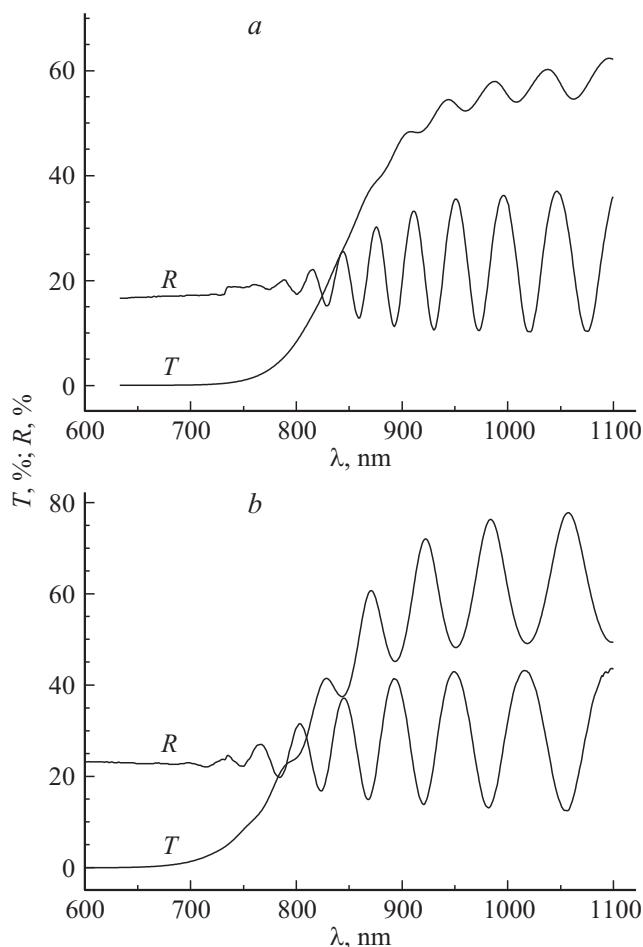


Рис. 2. Спектры пропускания (T) и отражения (R) пленок соединения In_2Se_3 , осажденных при температурах подложки 312 (а) и 623 К (б).

рис. 2. Видно, что спектры представляют собой четко выраженную интерференционную картину, свидетельствующую о высокой однородности осажденных пленок соединения In_2Se_3 . Из представленного на рис. 2 видно, что с повышением температуры подложки при осаждении происходит сдвиг края полосы собственного поглощения в коротковолновую область, при этом также увеличивается пропускание осажденных пленок. Сказанное, по-видимому, можно объяснить увеличением степени кристалличности пленок соединения In_2Se_3 с повышением температуры подложки.

По зарегистрированным спектрам пропускания (T) рассчитывали коэффициент поглощения (α) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [10]:

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

где d — толщина пленки, R — коэффициент отражения.

Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения α от энергии фотона $\hbar\omega$ представлена на

рис. 3. Видно, что полученные пленки в исследуемой области энергий обладают высоким коэффициентом поглощения ($\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$).

На рис. 4 представлены спектральные зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$, по которым была определена ширина запрещенной зоны E_g путем экстраполяции прямолинейных участков этой зависимости до пересечения с осью абсцисс. Полученные нами значения E_g для пленок соединения In_2Se_3 равны 1.58 ($T_s = 312 \text{ К}$) и 1.67 эВ ($T_s = 623 \text{ К}$). Такой сдвиг ширины запрещенной зоны при увеличении температуры осаждения можно связать с увеличением степени кристалличности полученных пленок.

По интерференционной картине в спектрах пропускания был рассчитан показатель преломления (n) для пленок In_2Se_3 . Для расчетов использовалась методика, предложенная в работе [11], и следующие соотношения:

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad (1)$$

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2}, \quad (2)$$

где s — показатель преломления подложки (в качестве подложки использовалось стекло, с показателем

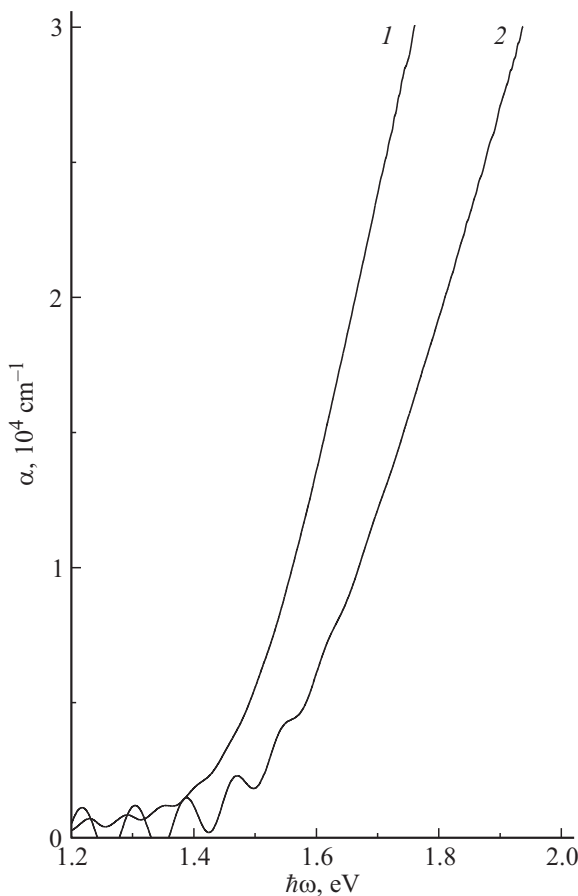


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения (α) пленок соединения In_2Se_3 , осажденных при температурах подложки 312 (1) и 623 К (2).

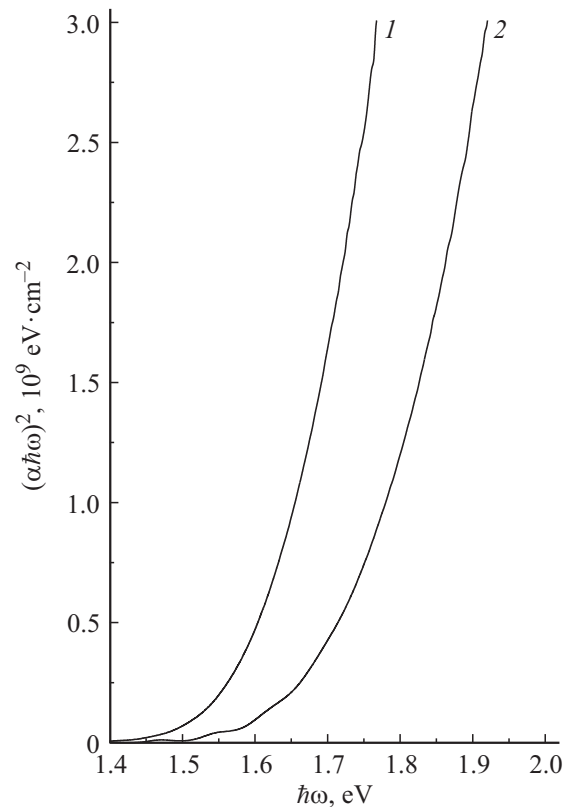


Рис. 4. Спектральные зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от энергии фотона $\hbar\omega$ пленок соединения In_2Se_3 , осажденных при температурах подложки 312 (1) и 623 К (2).

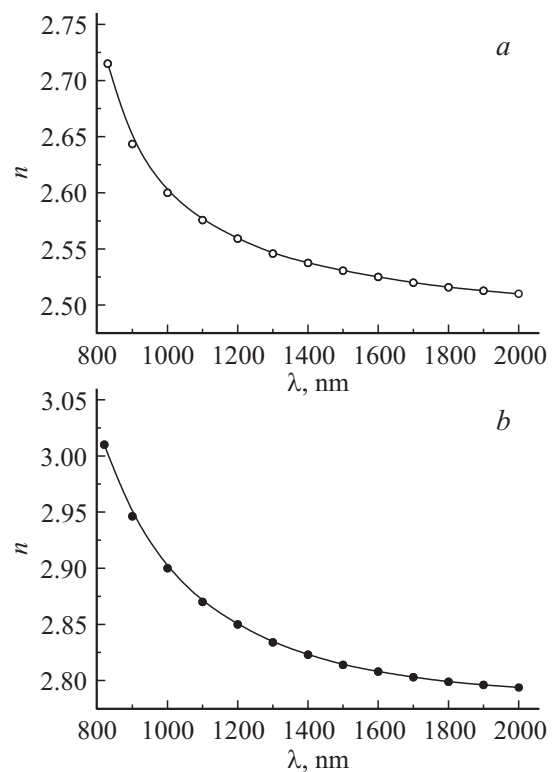


Рис. 5. Зависимости показателя преломления (n) от длины волны (λ) пленок соединения In_2Se_3 , осажденных при температурах подложки 312 (а) и 623 К (б).

преломления 1.5), T_M, T_m — значения коэффициента пропускания в максимуме и минимуме.

Для каждого интерференционного максимума находили соответствующий минимум и наоборот, а затем полученные значения подставлялись в выражение (2).

Спектральные зависимости показателя преломления n от длины волны λ представлены на рис. 5. Видно, что при приближении к краю собственного поглощения показатель преломления резко возрастает, что характерно для полупроводниковых материалов.

4. Заключение

Методом ионно-лучевого испарения при температурах подложки 312 и 623 К получены пленки соединения In_2Se_3 . Определен состав осажденных пленок, их структура, ширина запрещенной зоны и показатель преломления. Показано, что с ростом температуры подложки ширина запрещенной зоны пленок увеличивается, что связано с увеличением степени кристалличности пленок.

Список литературы

- [1] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, Л.В. Порецкая, Е.И. Скуднова, С.Н. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе* (М., Наука, 1979).
- [2] C. Julien, M. Eddrief, K. Kambas, M. Balkanski. *Mater. Sci. Eng. B*, **38**, 1 (1996).
- [3] С.И. Драпак, З.Д. Ковалюк. *Письма ЖТФ*, **31**, 19 (2005).
- [4] Г.А. Ильчук, В.В. Кусьнэж, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.О. Украинец. *ФТП*, **41**, 53 (2007).
- [5] T. Nishida, M. Terao, Y. Miyauchi, S. Horigome, T. Kaku, N. Ohta. *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 667 (1987).
- [6] J. Ye, T. Yoshida, Y. Nakamura, O. Nittono. *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 3057 (1995).
- [7] S.H. Know, B.T. Ahn, S.T. Kim, F. Adurodija, K.H. Kang, K.H. Yoon, J. Song. *J. Korean Phys. Soc.*, **31**, 796 (1997).
- [8] И.В. Боднарь, Г.А. Ильчук, Р.Ю. Петрусь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М. Сергинов. *ФТП*, **43**, 391 (2009).
- [9] И.В. Боднарь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Д.В. Горбачев. *ЖПС*, **75**, 425 (2008).
- [10] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [11] R. Swanepoel. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16**, 1214 (1983).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical properties of In_2Se_3 compound thin films

I.V. Bodnar'

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

Abstract Films of In_2Se_3 compound have been grown at 313 and 623 K by ion beam evaporation method. Single crystals of the indicated compound grown by vertical Bridgman's method were used as a target. Composition of the grown crystals was determined by X-ray spectral analysis, structure of the obtained crystals and films was established by X-ray analysis. It was established, that both crystals and films were crystallized in the hexagonal structure. Band gap values of In_2Se_3 films and refractive index were found from transmittance and reflectance spectra. It was found that an increase of substrate temperature lead to increase of the band gap.