

05;06

Исследования кристаллической структуры тройных соединений CuIn_3Se_5 и CuIn_5Se_8

© И.В. Боднарь, А.А. Вайполин, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

E-mail: yuryrud@mail.ioffe.ru

Белорусский государственный университет информатики

и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Поступило в Редакцию 20 июня 2006 г.

Впервые выполнены рентгеновские исследования структуры монокристаллов тройных полупроводников CuIn_3Se_5 и CuIn_5Se_8 . Установлено, что CuIn_3Se_5 обладает структурой типа титгаллата, особенностью которой является равенство $c = 2a$, в результате чего кристаллы приобретают доменную структуру. Для CuIn_5Se_8 характерна уже гексагональная решетка и спайность по плоскости (001). Определены параметры элементарных ячеек для CuIn_3Se_5 и CuIn_5Se_8 . Обсуждается закономерная связь между атомным составом и строением в исследованных новых тройных соединениях.

PACS: 61.10.Nz

Тройные соединения CuIn_3Se_5 и CuIn_5Se_8 принадлежат к обширной группе новых полупроводников класса $A^I B_{2n+1}^{III} C_{3n+2}^{VI}$, где $n = 0, 1, 2, \dots$. В последнее время на основе этих соединений разработан и получен ряд новых фоточувствительных структур, систематическое исследование которых свидетельствует в пользу перспективности создания на их основе высокоэффективных широкодиапазонных фотопреобразователей оптического излучения [1,2]. Данные по изучению кристаллической структуры этих веществ, которые до сих пор проводились только на поликристаллических образцах, пока весьма ограничены [2–4]. В настоящей работе представлены результаты исследований кристаллической структуры новых полупроводниковых соединений CuIn_3Se_5 и CuIn_5Se_8 рентгеновским методом. Эти измерения впервые выполнены на монокристаллах указанных полупроводников.

1. Дифрактометрические измерения проводились на монокристаллах CuIn_3Se_5 , которые имели участок полированной плоскости с мини-

Возможные варианты размещения атомов Cu и In в трех типах полупроводников

Тип структуры	Халькопирит	Станнит	Тиогаллат
Симметрия	$I\bar{4}2d$	$I\bar{4}2m$	$I\bar{4}$
Позиции атомов	Наименование и заполнение позиций		
(000, 1/2, 1/2, 1/2)			
000	4: (a) 1.6Cu 0.8In	2: (a) 1.6Cu	2: (a) 1.6Cu+0.4In
0 1/2 1/4	4: (a) 1.6Cu 0.8In	4: (d) 4In	2: (c) 2In
0 1/2 3/4	4: (b) 4In	4: (d) 4In	2: (d) 0.4In
001/2	4: (b) 4In	2: (b) 0.8In	2: (b) 2In

мальными размерами около 3 nm. У разных образцов из одного слитка и из разных слитков значения структурных параметров хорошо воспроизводились, что демонстрирует достаточно хорошую гомогенность выращенных кристаллов. Картина сильных рентгеновских отражений соответствует кубической гранцентрированной решетке с параметром элементарной ячейки $a = 5.767 \pm 0.001 \text{ \AA}$. Грубая оценка соотношения их интенсивностей соответствует структурному типу сфалерита. Картина слабых отражений говорит о наличии сверхструктуры с удвоенным значением параметра элементарной ячейки. Из упорядоченных структур сложных соединений с тетраэдрической координацией атомов известны три типа: халькопирита, тиогаллата и станнита [3]. Но все они имеют не кубическую, а тетрагональную решетку (симметрии, соответственно — $I\bar{4}2d$, $I\bar{4}$, $I\bar{4}2m$), где отношение c/a близко к 2. Если c/a точно равно 2 и не меняется с температурой, нужно ожидать образования доменной структуры, как у ZnSnAs_2 [5]. В такой структуре соседние домены отличаются ориентацией главных осей решетки. Имеется три варианта их ориентации, и переход от одной к другой описывается круговой перестановкой наименований осей: $x y z \rightarrow z x y \rightarrow y z x$. Наблюдаемая картина рентгеновских отражений хорошо вписывается в такую модель с тетрагональной объемно центрированной решеткой и параметрами элементарной ячейки: $a = 5.767 \text{ \AA}$ и $c = 2a$. Мыслимые варианты размещения атомов Cu и In в различных позициях для каждого из названных выше типов структур представлены в таблице. Из списка возможных типов структур придется сразу же вычеркнуть тип халькопирита. При симметрии $I\bar{4}2d$ отражение типа hkl может появиться

только, когда $2h + 1 = 4n$. У исследованных же кристаллов регистрируется, например, отражение 2.2.10, запрещенное этим правилом. Грубая оценка соотношения интенсивностей нескольких „сверхструктурных“ отражений дает основание из двух оставшихся типов структур отдать предпочтение типу титогаллата.

Наш результат не совпадает с опубликованными ранее данными, основанными на исследовании поликристаллических образцов. Так, согласно [3], соединение CuIn_3Se_5 кристаллизуется в структуре с гексагональной решеткой. Ближе к нашим результатам оказываются данные [4], где назван тот же тип структуры и значение параметра $a = 5.766 \text{ \AA}$ близко к полученному на монокристаллических образцах в данной работе. Однако в [4] решетке приписывается тетрагональное сжатие, при наличии которого невозможно образование доменной структуры.

Идеальным атомным составом для структуры такого типа был бы CuIn_5Se_8 . Это вещество можно считать прямым аналогом соединений $A^{\text{II}}B_2^{\text{III}}C_4^{\text{VI}}$, где атом A^{II} замещается на $0.5 A^{\text{I}} + 0.5 B^{\text{III}}$ ($\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}$). Однако реальная структура полученных кристаллов данного состава (CuIn_5Se_8) оказалась не соответствующей типу титогаллата, что, впрочем, не исключает возможного здесь полиморфизма, как у In_2Se_3 [3] и существования модификации с упомянутым выше типом структуры.

Из изложенного следует тем не менее, что фазу состава CuIn_3Se_5 формально следует отнести к твердым растворам системы CuIn_5Se_8 – CuInSe_2 , и изменение типа структуры с атомным составом фазы происходит путем увеличения доли атомов Cu в одной из позиций (2:(a)) с одновременным уменьшением числа вакансий с замещением их атомами In — в другой (2:(d)).

2. Состав CuIn_5Se_8 кристаллизуется в структуре с гексагональной решеткой и параметрами элементарной ячейки: $a = 4.040 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $c = 32.75 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Кристаллы имеют ярко выраженную спайность по плоскости (001), что свидетельствует о слоистом характере структуры. Отражения 001 нечетных порядков отличаются малой интенсивностью, т.е. можно говорить о наличии „подструктуры“ с уменьшенной вдвое ячейкой ($c = 16.38 \text{ \AA}$). В том же ряду высокой интенсивностью выделяются отражения 8, 10, 12, 18 и 20-го порядков. Этим грубо прорисовывается общий характер структуры, состоящей из пятислойных пакетов с небольшими различиями структуры соседних пакетов, приводящими к удвоению параметра решетки c .

Обращает на себя внимание сходство структур CuIn_5Se_8 и InSe гексагональной модификации с $a = 4.04$ и $c = 16.02$ Å. Получается, что структура CuIn_5Se_8 является упорядоченным аналогом структуры типа InSe , в которой позиции 8 атомов индия замещаются на $\text{Cu} + 5\text{In} + 2$ вакансии.

3. Таким образом, на основании впервые выполненных дифрактометрических измерений монокристаллов CuIn_3Se_5 и CuIn_5Se_8 определены типы структуры и параметры элементарной ячейки новых полупроводников. Для получения монокристаллов CuIn_3Se_5 характерным оказалось их доменное строение, связанное с тем, что параметры ячейки связаны равенством $c = 2a$. Подобная особенность уже встречалась в случае тройного соединения другого класса ZnSnAs_2 , для которого также установлено равенство $c = 2a$ [5]. В целом следует отметить, что для полупроводников типа $A^I B_{2n+1}^{III} C_{3n+2}^{VI}$ при изменении в соотношении концентраций, образующих решетку атомов Cu , In и Se , происходит образование различных типов структур. Действительно, при $n = 0$ образуется соединение CuInSe_2 , для которого характерна растянутая вдоль оси c решетка халькопирита [3]. С переходом к $n = 1$ имеем уже соединение CuIn_3Se_5 , также обладающее тетрагональной решеткой. На таких монокристаллах нами были созданы фоточувствительные структуры и выполнен полный набор поляризационных измерений фоточувствительности. В итоге этих измерений было впервые показано, что естественный фотоплекроизм в них отсутствует вообще [6]. Эта закономерность полностью согласуется с обнаруженной в данной работе доменностью полученных монокристаллов CuIn_3Se_5 . Очевидно, что только решение проблемы получения монокристалла CuIn_3Se_5 позволит сделать окончательное заключение по поводу возможности обнаружения естественного фотоплекроизма в таком веществе. Наконец, с переходом к $n = 2$ возникает уже соединение CuIn_5Se_8 , которое кристаллизуется в гексагональной структуре и обнаруживает выраженную спайность по кристаллографической плоскости (001).

Следовательно, установленные в данной работе изменения в строении кристаллов $A^I B_{2n+1}^{III} C_{3n+2}^{VI}$ за счет выбора определенного значения n демонстрируют существование закономерной связи между физико-химическими свойствами и атомным составом сложных алмазоподобных полупроводников нового класса, что может найти применение в решении фундаментальной задачи современного материаловедения по управлению их свойствами.

Работа поддержана программой ОФН РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“ и грантом INTAS № 03-6314.

Список литературы

- [1] *Боднар И.В., Кушнер Т.Л., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Якушев М.В.* // ЖПС. 2002. Т. 69. № 4. С. 250–524.
- [2] *Боднар И.В., Дмитриева Е.С., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 3. С. 84–87.
- [3] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник* / Под ред. А.В. Новоселовой и В.Б. Лазарева. М.: Наука, 1979.
- [4] *Bodnar I., Victorov I., Leon M., Bairatov B., Rud' V., Rud' Yu.* // Abstract book of ICTMC-16. Kyoto, Japan, 2006.
- [5] *Вайполин А.А., Кесаманлы Ф.П., Рудь Ю.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 9. № 6. С. 974–983.
- [6] *Кесаманлы Ф.П., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В.* // ФТП. 1996. Т. 30. В. 10. С. 1921–1941.