

Оптические свойства монокристаллов CuIn_5Se_8

© И.В. Боднарь[†]

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220072 Минск, Белоруссия

(Получена 17 апреля 2006 г. Принята к печати 11 мая 2006 г.)

Методом Бриджмена (вертикальный вариант) выращены монокристаллы тройного соединения CuIn_5Se_8 , определены их состав и структура. Исследованы спектры пропускания и спектры фотолюминесценции в интервале температур 10–300 К. По спектрам пропускания определена ширина запрещенной зоны, по спектрам фотолюминесценции — энергия донорно-акцепторных переходов в монокристаллах CuIn_5Se_8 , и построены их температурные зависимости.

PACS: 71.55.Ht, 78.40.Na, 78.55.Nx

Тройные полупроводниковые соединения $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ широко используются для создания приборов нелинейной оптики и высокоэффективных тонкопленочных фотопреобразователей [1–3]. Наряду с указанными соединениями из этих же элементов образуются позиционно-упорядоченные фазы $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_n^{\text{II}}\text{C}_m^{\text{VI}}$ (где $n = 3, 5, m = 5, 8$), которые в последнее время интенсивно исследуются [4–9]. Наличие прямых межзонных переходов с шириной запрещенной зоны от 1.0 эВ (CuIn_3Te_5) до 1.8 эВ (CuGa_5Se_8) при комнатной температуре делает эти материалы перспективными для производства высокоэффективных и радиационно стойких солнечных элементов, ИК детекторов, оптических фильтров и других оптоэлектронных устройств. Все они, за исключением CuIn_5Se_8 , кристаллизуются в структуре халькопирита. Соединение CuIn_5Se_8 , которое образуется из $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$, может существовать (в зависимости от метода получения) в нескольких структурных модификациях: гексагональной (γ_{H}), тригональной (γ_{T}) и тетрагональной (α) структурах [6,10–13]. Указанное соединение является наименее изученным из этого класса соединений, что связано с трудностями выращивания гомогенных и оптически однородных монокристаллов.

В данной работе представлены результаты исследования спектров пропускания и спектров фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов CuIn_5Se_8 в интервале температур 10–300 К.

Монокристаллы тройного соединения CuIn_5Se_8 выращивали направленной кристаллизацией расплава (вертикальный метод Бриджмена) в вакуумированных двойных кварцевых ампулах. Температуру в печи повышали со скоростью ~ 50 К/ч до 1230 К (с включением вибрационного перемешивания), и выдерживали при этой температуре 2 ч. После этого вибрацию отключали и проводили направленную кристаллизацию, понижая температуру печи со скоростью ~ 2 К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1020 К в течение 150 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы тройного соединения CuIn_5Se_8 имели диаметр ~ 12 мм и длину ~ 40 мм.

Состав выращенных монокристаллов CuIn_5Se_8 определяли с помощью микрозондового рентгено-спектрального анализа на установке „Самеса-SX100“. Проведенные исследования показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах ($\text{Cu} : \text{In} : \text{Se} = 7.05 : 35.75 : 57.00$ ат%) хорошо согласуется с заданным составом в исходной шихте ($\text{Cu} : \text{In} : \text{Se} = 7.15 : 35.71 : 57.14$ ат%) и не наблюдается значительных отклонений в составе в различных точках кристалла, что свидетельствует об их однородности.

Структуру и параметры элементарной ячейки монокристаллов устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении с графитовым монохроматором. Дифрактограммы, снятые с разных участков монокристаллов, соответствовали гексагональной структуре. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов по рефлексам, для которых $2\theta > 50^\circ$, оказались равными $a = 4.038 \pm 0.002$ Å, $c = 32.782 \pm 0.005$ Å, что согласуется с данными из работы [6]. Разрешение высокоугловых линий на дифрактограммах свидетельствует о равновесности выращенных монокристаллов.

Спектры пропускания в области края фундаментального поглощения регистрировали на спектрофотометре Perkin-Elmer-Lambda-19 в интервале температур 10–300 К. В качестве приемника использовался германиевый детектор. Образцы для измерений получали скалыванием тонких пластинок толщиной 15–20 мкм из выращенных монокристаллов перпендикулярно оси роста.

По зарегистрированным спектрам пропускания (\tilde{T}) рассчитывали коэффициент поглощения α по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце:

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

где d — толщина образца, коэффициент отражения $R \approx 0.25$. Как и для других соединений этого класса,

[†] E-mail: chemzav@gw.bsuir.unibel.by

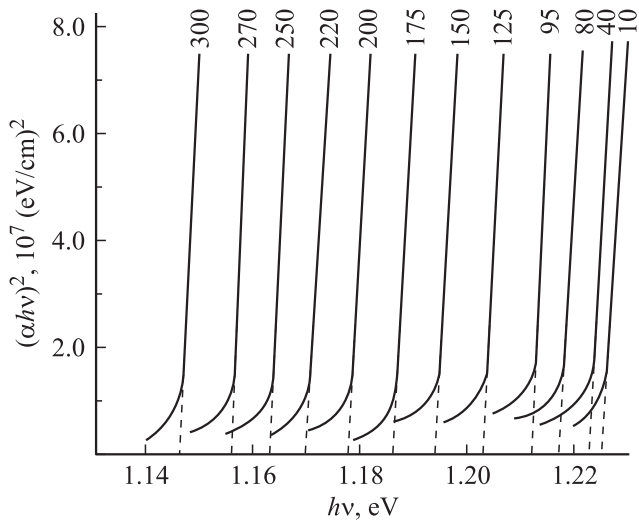


Рис. 1. Спектральные зависимости величины $(\alpha hv)^2$ при различных температурах (указаны в К на рисунке) для монокристаллов CuIn_5Se_8 .

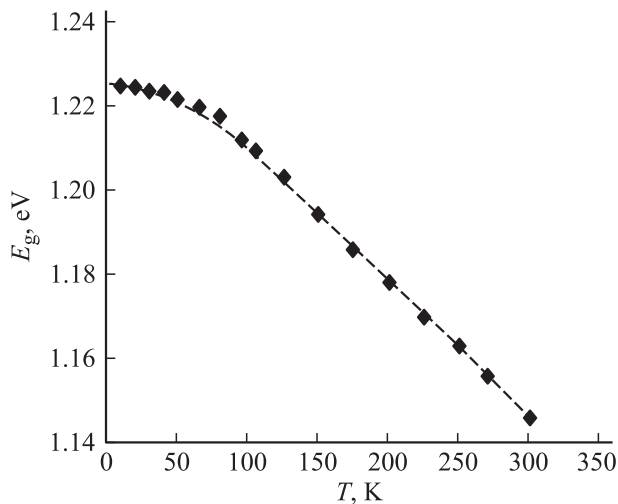


Рис. 2. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ для монокристаллов CuIn_5Se_8 . Штриховая линия — расчет согласно (2).

ширину запрещенной зоны E_g определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha hv)^2$ от энергии фотона hv до пересечения с осью абсцисс (рис. 1). Значения энергий E_g для соединения CuIn_5Se_8 равны 1.146 ± 0.005 эВ (при температуре $T = 300$ К), 1.216 ± 0.005 эВ (80 К) и 1.224 ± 0.005 эВ (10 К). Наши данные удовлетворительно согласуются с результатами работы [10]. На рис. 2 представлена температурная зависимость E_g . Видно, что зависимость имеет вид, характерный для сложных полупроводниковых соединений, с понижением температуры ширина запрещенной зоны возрастает [14].

Для описания указанной зависимости было использовано следующее соотношение [15]:

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

где δ — константа. Значение Θ связано с температурой Дебая Θ_D и для тройных соединений задается выражением $\Theta = (3/4)\Theta_D$. В расчетах использовали следующие величины: $\delta = 0.00034$, $E_g(0) = 1.2251$ эВ, $\Theta_D = 208$ К [10]. Расчетные величины на рис. 2 представлены штриховой линией. Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с величинами, рассчитанными по выражению (2).

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) тройного соединения CuIn_5Se_8 , как и спектры пропускания, регистрировали от естественных сколов. Для возбуждения спектров ФЛ использовали аргоновый лазер (длина волны $\lambda_0 = 488$ нм) мощностью 5 Вт (Coherent Ltd). Излучение с помощью линзы направлялось в монохроматор (Mac Pherson) и регистрировалось, как и спектры про-

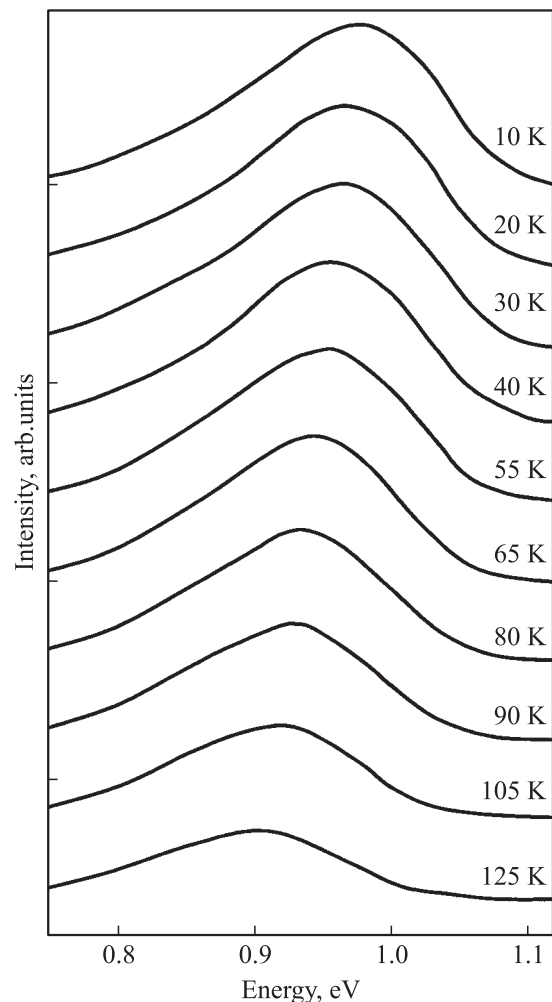


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции монокристаллов CuIn_5Se_8 при различных температурах (указаны на рисунке).

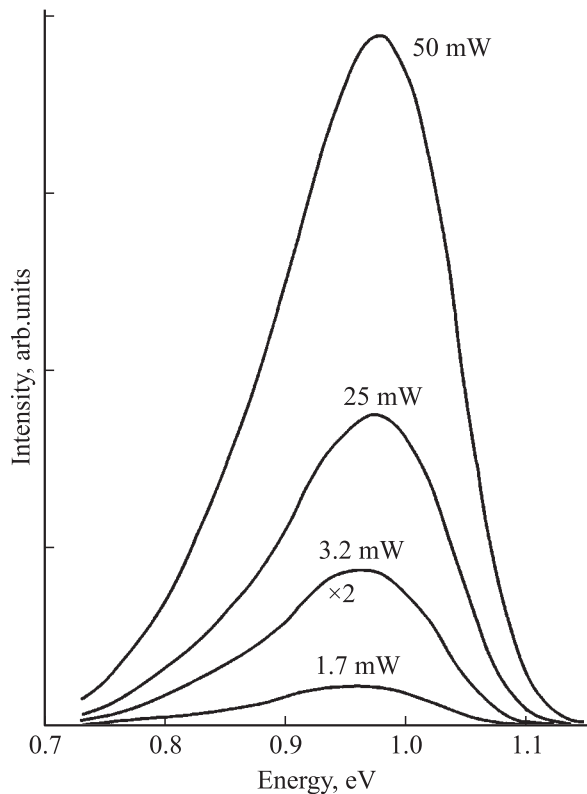


Рис. 4. Спектры фотолуминесценции монокристаллов CuIn_5Se_8 при $T = 10$ К и различных уровнях мощности возбуждения, указанных на рисунке.

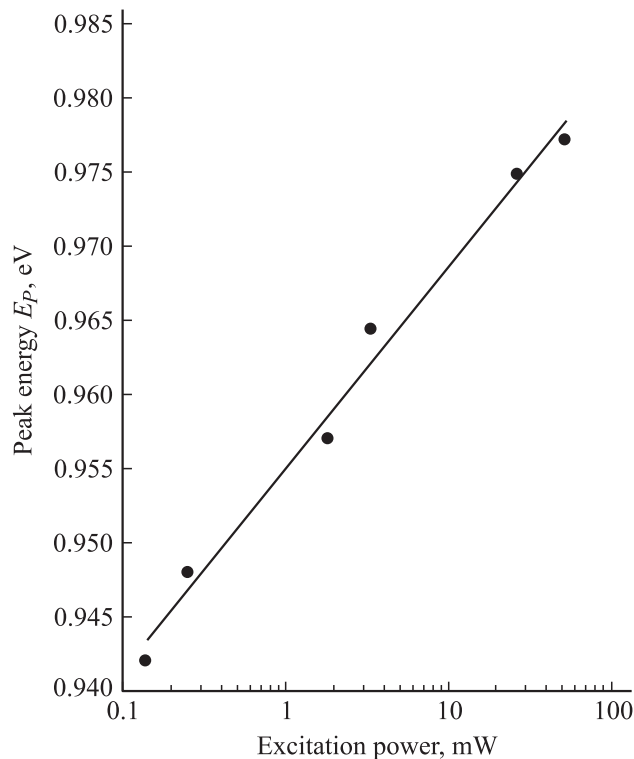


Рис. 5. Смещение максимума фотолуминесценции с изменением мощности возбуждения.

пускания, германиевым детектором. Измерения спектров проводили в температурном интервале 10–300 К с использованием гелиевого криостата.

Полученные нами спектры ФЛ монокристаллов CuIn_5Se_8 представлены на рис. 3. Видно, что при 10 К в спектре ФЛ присутствует одна широкая полоса, интенсивность которой с ростом температуры уменьшается, и вместе с тем происходит сдвиг ее в область низких энергий. Анализ полученных спектров показал, что энергия, при которой наблюдается максимум ФЛ (E_p), значительно ниже, чем ширина запрещенной зоны монокристаллов CuIn_5Se_8 , определенная по спектрам пропускания, что связано, по-видимому, с донорно-акцепторной рекомбинацией.

Для подтверждения данного предположения нами были проведены измерения зависимости интенсивности максимума ФЛ от уровня возбуждения. На рис. 4 представлены полученные нами спектры ФЛ CuIn_5Se_8 при 10 К, а на рис. 5 — изменение энергии максимума ФЛ с увеличением мощности возбуждения. Видно, что с увеличением уровня возбуждения интенсивность полосы возрастает (рис. 4), а максимум ФЛ линейно сдвигается в высокоэнергетическую область (рис. 5), что в известной мере характерно для донорно-акцепторной рекомбинации.

Дополнительным доказательством высказанного предположения, что максимум в спектре ФЛ соответствует донорно-акцепторной рекомбинации, может служить изменение энергии максимума фотолуминесценции E_p и ширины запрещенной зоны E_g с температурой (рис. 6 и 2). Видно, что скорость смещения энергетического положения максимума E_p с ростом температуры оказалась выше, чем снижение ширины запрещенной зоны в области температур 25–125 К. Такое изменение значений E_p и E_g также свидетельствует о донорно-акцепторной природе максимума в спектре ФЛ.

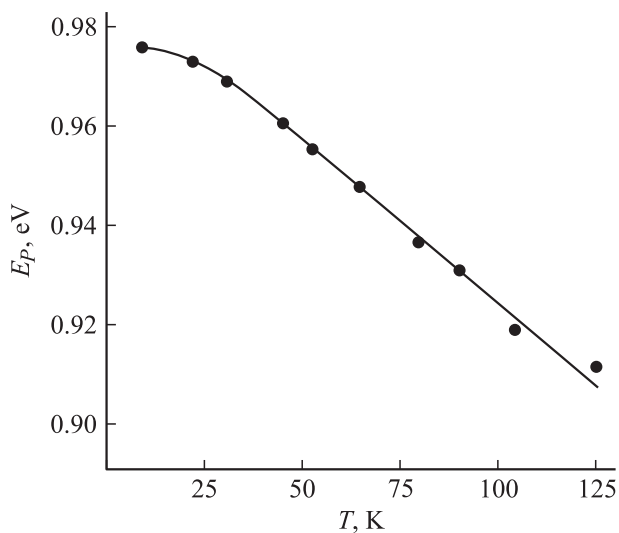


Рис. 6. Температурная зависимость максимума фотолуминесценции E_p для монокристаллов CuIn_5Se_8 .

Таким образом, методом Бриджмена из расплава выращены монокристаллы тройного соединения CuIn_5Se_8 . С помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа определен состав монокристаллов, рентгеновским методом — их структура и параметры элементарной ячейки a и c . По спектрам пропускания и фотолюминесценции в интервале температур 10–300 К определены ширина запрещенной зоны, энергия донорно-акцепторных переходов и построены их температурные зависимости.

Работа выполнена при поддержке фонда INTAS (проект N 03-6314).

Список литературы

- [1] A. Goetzberger, C. Hebling, H.W. Schok. *Mater. Sci. Engin.*, **40**, 1 (2003).
- [2] U. Rau, H.W. Schok. *Ser. Photoconversion Sol. Energy*, **1**, 277 (2001).
- [3] B.A. Andersson. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **8**, 61 (2000).
- [4] T. Negami. *Sol. St. Phenomena*, **67–68**, 349 (1999).
- [5] И.В. Боднарь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев. *ФТП*, **36**, 1211 (2002).
- [6] U.C. Boehnke, G. Kuhn. *J. Mater. Sci.*, **22**, 1635 (1987).
- [7] И.В. Боднарь. *Неорг. матер.*, **41**, 650 (2005).
- [8] N.S. Orlova, I.V. Bodnar, T.L. Kushner. *Cryst. Res. Technol.*, **38**, 125 (2003).
- [9] И.В. Боднарь, С.Е. Никитин, Г.А. Ильчук, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев. *ФТП*, **38**, 1228 (2004).
- [10] C. Rincon, S.M. Wasim, G. Marin, R. Marquez, L. Nieves, G.S. Perez, E. Medina. *J. Appl. Phys.*, **90** (9), 4423 (2001).
- [11] N. Kohara, S. Nishiawaki, T. Negami, T. Wada. *Jap. J. Appl. Phys.*, **39**, Pt 1, 6316 (2000).
- [12] L. Duran, S.M. Wasim, C.A.D. Rincon, E. Hernandez, C. Rincon, J.M. Delgado, J. Castro, J. Contreras. *Phys. Status Solidi A*, **199**, 220 (2003).
- [13] Н.С. Орлова, И.В. Боднарь, Т.Л. Кушнер, А.М. Ковальчук. В сб.: *Актуальные проблемы физики твердого тела* (Минск, Изд-во БГУ, 2005) т. 2, с. 132.
- [14] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications* (Pergamon Press, N. Y., 1975).
- [15] R. Pässler. *J. Appl. Phys.*, **90**, 3956 (2001).

Редактор Т.А. Полянская

Optical properties of single crystals of a ternary CuIn_5Se_8 compound

I.V. Bodnar

Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220027 Minsk, Belarus

Abstract Single crystals of a CuIn_5Se_8 compound have been synthesized by the directed crystallization of the melt in a single-zone furnace (the vertical Bridgman version), starting from the stoichiometric mixture of constituent elements. Phase purity of the synthesized material was confirmed by the powder X-ray diffraction. The transmittance as a function of the wavelength was recorded in the wavelength range of 0.5–2.5 μm at different temperatures. Band-to-band transition energies were calculated from the transmission spectra in the region of the fundamental absorption edge. The photoluminescence spectra of the CuIn_5Se_8 crystals were detected in the temperature range from 10 to 300 K at various powers of the laser excitation.