

Исследование монокристаллов тройного соединения CuIn_3Se_5

© И.В. Боднарь[†]

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220072 Минск, Беларусь

(Получена 27 декабря 2007 г. Принята к печати 28 декабря 2007 г.)

Методом Бриджмена из расплава выращены монокристаллы тройного соединения CuIn_3Se_5 . Определен их состав, структура и электрические свойства. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения в интервале температур 10–300 К определена ширина запрещенной зоны. Дилатометрическим методом на кристаллах, ориентированных перпендикулярно и параллельно главной оси кристалла, измерено относительное удлинение и рассчитаны коэффициенты теплового расширения.

PACS: 61.10.Nz, 71.20.Nr, 78.20.-e

1. Введение

Тройные полупроводниковые соединения типа $\text{I-III}_n\text{-VI}_m$ (где $n = 3-5$, $m = 5-8$), которые образуются на разрезах $\text{A}_2^{\text{I}}\text{C}^{\text{VI}}\text{-B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$, в последнее время привлекают к себе внимание, что связано с возможностями использования их в полупроводниковой и квантовой электронике [1–4]. В работах [5,6] было показано, что указанные фазы образуются за счет пространственной трансляции одиночной ячейки дефектных пар для различного числа ячеек I-III-VI_2 , причем предполагается, что вакансии упорядоченно занимают места в узлах кристаллической решетки таким образом, чтобы выполнялось правило четырех электронов на узел. Поэтому их называют также соединениями с упорядоченными вакансиями (СУВ). Большинство из указанных соединений кристаллизуется в структуре дефектного халькопирита (пространственная группа $\text{P4}_2\text{c}$). Отличие указанной структуры от структуры халькопирита (пространственная группа $\text{D}_{2d}^{12}\text{-I4}_2\text{d}$) характеризуется наличием на дифрактограммах максимумов отражения с индексами: (002), (110), (200), (202) и (114) [7,8].

В настоящей работе представлены результаты исследования структурных, электрических и оптических свойств тройного соединения CuIn_3Se_5 , а также анизотропии теплового расширения.

2. Экспериментальная часть

Монокристаллы CuIn_3Se_5 выращивали направленной кристаллизацией расплава (вертикальный вариант метода Бриджмена) в вакуумированных двойных кварцевых ампулах. Исходными веществами служили медь, индий и селен чистотой $> 99.999\%$, взятые в соотношениях $\text{Cu}:\text{In}:\text{Se} = 1:3:5$. Температуру в печи повышали со скоростью ~ 100 К/ч до ~ 1230 К (с использованием вибрационного перемешивания) и выдерживали при этой температуре 2 ч. После этого вибрацию отключали и проводили направленную кристаллизацию расплава, 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 CuIn_3Se_5 имели диаметр ~ 14 мм и длину ~ 40 мм.

Состав полученных монокристаллов CuIn_3Se_5 определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке Cameca-SX100. Относительная погрешность определения компонентов составляла $\pm 5\%$.

Структуру и параметры элементарной ячейки монокристаллов устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором.

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. Для измерений из выращенных монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки перпендикулярно оси роста, которые механически шлифовали и полировали с двух сторон до толщин ~ 20 мкм. Непосредственно перед измерениями образцы подвергали обработке в травителе состава $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{Br}_2 = 3:1$.

Тепловое расширение измеряли на кварцевом дилатометре в интервале 80–600 К, в котором тепловое расширение твердых тел измеряется относительно теплового расширения кварца [9]. Перед измерениями установку вакуумировали и заполняли инертным газом, что препятствовало разложению образца и его окислению. Измерение относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) проводили на образцах монокристаллов, ориентированных параллельно (k_{\parallel}) и перпендикулярно (k_{\perp}) главной оси кристалла, средним размером $3 \times 3 \times 10$ мм.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах ($\text{Cu}:\text{In}:\text{Se} = 11.18:33.31:55.51$ ат%)

[†] E-mail: chemzav@bsuir.by

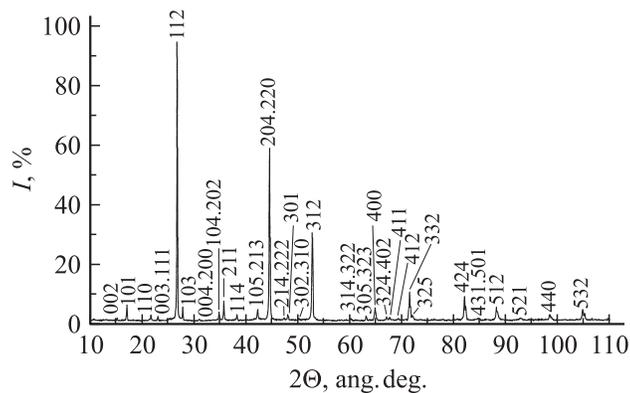


Рис. 1. Дифрактограмма тройного соединения CuIn_3Se_5 .

хорошо согласуется с заданным составом в исходной шихте ($\text{Cu}:\text{In}:\text{Se} = 11.40:32.90:55.70 \text{ at}\%$) и не наблюдается значительных отклонений в составе в различных точках кристалла, что свидетельствует об их однородности.

Данные рентгеновских исследований соединения CuIn_3Se_5 показаны на рис. 1. Видно, что на представленных дифрактограммах присутствуют максимумы отражения с индексами (002), (110), (200), (202) и (114), характерные для структуры дефектного халькопирита. По измеренным значениям углов дифракции были рассчитаны межплоскостные расстояния для различных плоскостей отражения, по которым методом наименьших квадратов определяли параметры элементарной ячейки. Для указанного соединения они равны $a = 5.766 \pm 0.002 \text{ \AA}$ и $c = 11.499 \pm 0.005 \text{ \AA}$, что удовлетворительно согласуется с данными [10–13]. Разрешение высокоугловых линий на дифрактограммах свидетельствует о равновесности выращенных монокристаллов.

По определенным параметрам a и c были рассчитаны: величины тетрагонального искажения (δ), позиционный параметр (σ), характеризующий в соединениях $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2\text{V}^{\text{I}}$ положение атома С по отношению к атомам А и В и длины связей между атомами А–С (l_{AC}) и В–С (l_{BC}) по следующим формулам [14,15]:

$$\delta = 2 - c/a, \quad (1)$$

$$\sigma = 0.5 - 0.25(c^2/2a^2 - 1)^{1/2}, \quad (2)$$

$$l_{\text{AC}} = 0.125 \cdot a[64 \cdot \sigma^2 + 4 + (c/a)^2]^{1/2}, \quad (3)$$

$$l_{\text{BC}} = 0.125 \cdot a[64(0.5 - \sigma)^2 + 4 + (c/a)^2]^{1/2}. \quad (4)$$

Рассчитанные величины для тройного соединения CuGa_3Se_5 равны: $\delta = 0.0057$, $\sigma = 0.2514$, $l_{\text{AC}} = 2.2837 \text{ \AA}$, $l_{\text{BC}} = 2.2735 \text{ \AA}$.

На кристаллах соединений CuIn_3Se_5 были проведены измерения удельного сопротивления (ρ) и эффекта Холла по стандартной методике [16]. Образцы для измерений готовили в виде параллелепипедов размером $10 \times 2 \times 1 \text{ mm}$. В качестве контактов использовали серебро в виде пасты (контактол). Для проверки свойств

контактов снимались вольт-амперные характеристики образца при двух направлениях тока. Характеристики оказались линейными, что свидетельствует об омичности созданных контактов.

Проведенные исследования показали, что выращенные монокристаллы соединения CuIn_3Se_5 обладают p -типом проводимости. Величина удельного сопротивления для образцов, вырезанных из разных частей монокристалла, составляла $\rho \approx (2-4) \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, концентрация носителей — $p \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, подвижность $\mu \approx 30-60 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при температуре $T = 300 \text{ К}$.

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2 + R^2} \right\}, \quad (5)$$

где d — толщина образца, коэффициент отражения $R \approx 0.25$. Как и для других соединений этого класса, ширину запрещенной зоны (E_g) определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha \cdot hv)^2$ от энергии фотона (hv) до пересечения с осью абсцисс (рис. 2). Значения энергий E_g для соединения CuIn_3Se_5 равны $1.208 \pm 0.005 \text{ эВ}$ (300 К), $1.262 \pm 0.005 \text{ эВ}$ (80 К) и $1.267 \pm 0.005 \text{ эВ}$ (10 К). Наши данные удовлетворительно согласуются с результатами авторов работ [12,17]. На рис. 3 представлены температурные зависимости E_g . Видно, что E_g с понижением температуры увеличивается.

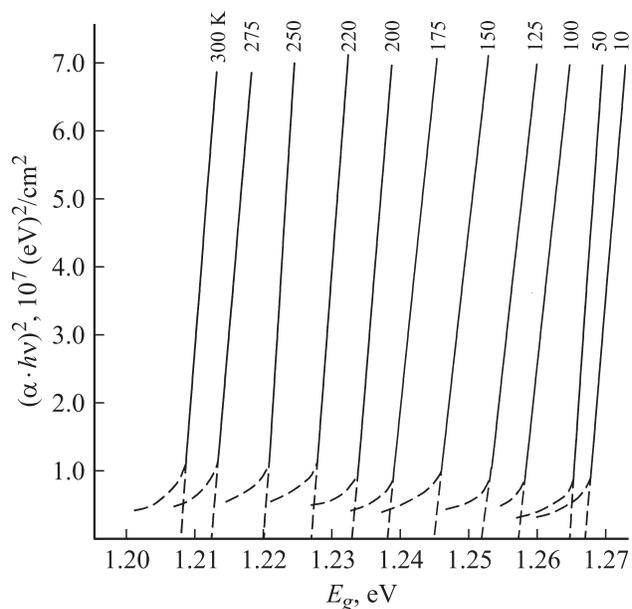


Рис. 2. Спектральные зависимости $(\alpha \cdot hv)^2$ от hv для соединения CuIn_3Se_5 при различных температурах, К (см. цифры у кривых).

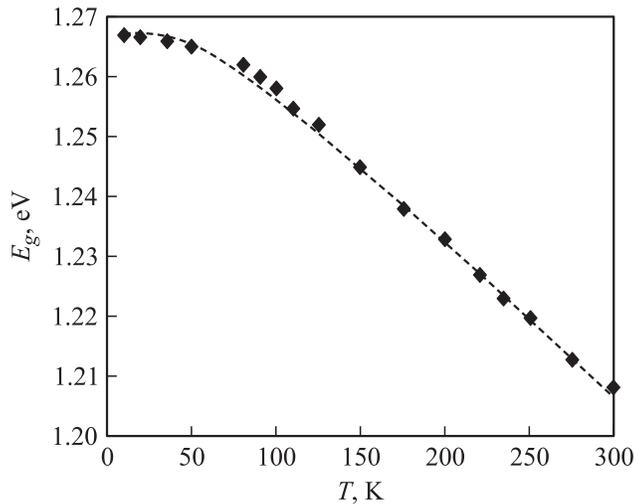


Рис. 3. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны для кристаллов CuIn_3Se_5 .

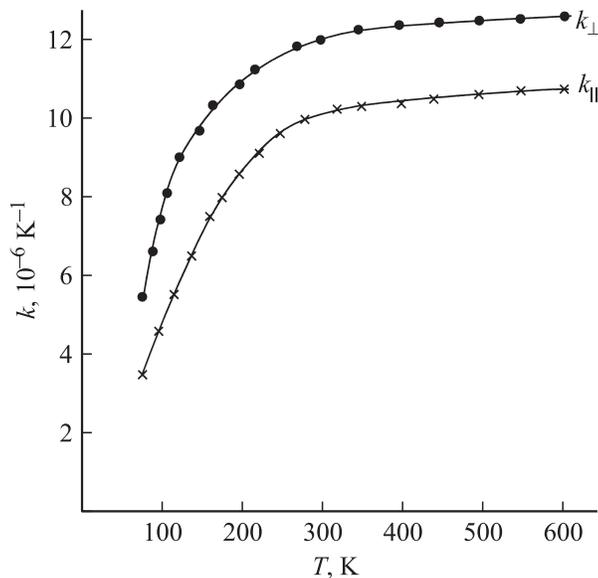


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения для кристаллов соединения CuIn_3Se_5 .

Для описания указанной зависимости было использовано соотношение [18]:

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

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: $\delta = 0.00034$, $E(0) = 1.2251$ эВ, $\Theta_D = 208$ К. Расчетные величины на рис. 3 представлены пунктирной линией. Видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с величинами, рассчитанными по выражению (6).

Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения (КТР) для соединения CuIn_3Se_5 представлены на рис. 4. Из представленных зависимостей видно, что тепловое расширение для соединения CuIn_3Se_5 анизотропно. Коэффициент теплового расширения вдоль тетрагональной оси $\mathbf{c}(k_{\parallel})$ гораздо меньше коэффициента расширения вдоль направления $\mathbf{a}(k_{\perp})$ при всех температурах. В интервале температур от 80 до 600 К вышеперечисленные коэффициенты изменяются: k_{\perp} — от $5.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $12.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, для k_{\parallel} — от $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $10.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Наиболее значительные изменения коэффициентов теплового расширения характерны для интервала температур 80–290 К, после чего влияние температуры заметно снижается и выше 300 К указанные величины изменяются незначительно. Такое поведение КТР связано с изменением степени агармонизма тепловых колебаний атомов в монокристаллах соединения CuIn_3Se_5 . Значения КТР для CuIn_3Se_5 при комнатной температуре составляют $k_{\perp} = 12.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $k_{\parallel} = 10.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

4. Заключение

Методом Бриджмена из расплава выращены монокристаллы тройного соединения CuIn_3Se_5 . С помощью микронного рентгеноспектрального анализа определен состав, рентгеновским методом — структура указанных монокристаллов и параметры элементарной ячейки a и c . Измерены электрические свойства полученных монокристаллов CuIn_3Se_5 . Установлено, что выращенные монокристаллы обладают p -типом проводимости, удельным сопротивлением $\rho \approx (2-4) \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, концентрацией носителей — $p \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, подвижностью $\mu \approx 30-60 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T = 300$ К. По спектрам пропускания в интервале температур 10–300 К определена ширина запрещенной зоны и построена ее температурная зависимость.

На ориентированных монокристаллах CuIn_3Se_5 dilatометрическим методом определены коэффициенты теплового расширения (КТР). Установлено, что КТР вдоль оси $\mathbf{c}(k_{\parallel})$ меньше КТР вдоль направления $\mathbf{a}(k_{\perp})$.

Список литературы

- [1] И.В. Боднарь, Е.С. Дмитриева, С.Е. Никитин, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. ФТП, **38**, 1228 (2004).
- [2] G. Marin, R. Marguez, R. Guevara, S.M. Wasim, J.M. Delgado, C. Rincón, G.S. Pérez, I. Molina, P. Bocaranda. Jpn. J. Appl. Phys., **39**, Suppl. **39**, pt 1, 44 (2000).
- [3] И.В. Боднарь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев. ФТП, **36**, 1211 (2002).
- [4] T. Negami, N. Kohara, M. Nishitani, T.Wada, T. Hirao. Appl. Phys. Lett., **67**, 825 (1997).
- [5] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. Lett., **78**, 4059 (1997).
- [6] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida. Phys. Rev. B, **57**, 9642 (1998).

- [7] W. Höhle, G. Kühn, U.-C. Boehnke. Cryst. Res. Technol. **23**, 1347 (1988).
- [8] A. Hayakawa, T. Mizutani, H. Nakanishi, S.F. Chichibu. Jpn. J. Appl. Phys., **39**, Suppl. 39, pt 1, 162 (2000).
- [9] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел* (М., Наука, 1974).
- [10] S.M. Wasim, C. Rincon, G. Marin. Phys. Status Solidi A, **194**, 244 (2002).
- [11] C.-D. Kim, M.-S. Jin, W.-T. Kim. J. Korean Phys. Soc., **30**, 750 (1998).
- [12] G. Marin, S. Tauleigne, S.M. Wasim, R. Guevara, J.M. Delgado, C. Rincón, A.E. Mora, G.S. Pérez. Mater. Res. Bull., **33**, 1057 (1998).
- [13] H.P. Wang, W.W. Lam, I. Shih. J. Cryst. Growth, **200**, 137 (1999).
- [14] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein. J. Chem. Phys., **59**, 5415 (1973).
- [15] И.В. Боднар, Н.С. Орлова, И.Н. Цырельчук. Неорг. матер., **31**, 899 (1995).
- [16] С.И. Рембеза. *Методы измерения основных параметров полупроводников* (Воронеж, 1989).
- [17] C. Rincon, S.M. Wasim, G. Marin, I. Molina. J. Appl. Phys., **93**, 780 (2003).
- [18] R. Pässler. J. Appl. Phys., **90**, 3956 (2001).

Редактор Л.В. Беляков

Investigation of Single Crystals of the Ternary CuIn_3Se_5 Compound

I.V. Bodnar

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

Abstract CuIn_3Se_5 single crystals were grown by the Bridgman method (vertical variant), and their composition and structure were determined. Transmittance as a function of wavelength was recorded at different temperatures. Band-to-band transition energies were calculated from the transmission spectra in the region of the fundamental absorption edge. The thermal expansion of CuIn_3Se_5 was studied by dilatometry using single crystal samples oriented parallel and perpendicular to the tetragonal axis.