

## Ширина запрещенной зоны монокристаллов твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$

© И.В. Боднар<sup>†</sup>, В.В. Шаталова

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 Минск, Беларусь

(Получена 6 марта 2012 г. Принята к печати 12 марта 2012 г.)

На монокристаллах соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворах  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ , выращенных методом Бриджмена (вертикальный вариант), проведены исследования спектров пропускания в области края фундаментальной полосы поглощения при 80 и 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 80 и 295 К изменяется нелинейно и описывается квадратичной зависимостью.

### 1. Введение

Соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  кристаллизуются в структуре шпинели и относятся к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке, составляющей 33% для  $\text{In}_2\text{S}_3$  и 25% для  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  [1–4]. Интерес к указанным соединениям вызван следующими обстоятельствами: а) соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  обладают проводимостью  $n$ -типа; б) эти соединения растворяют значительную долю собственных компонентов и одновременно из-за дефектности структуры не испытывает сильного влияния со стороны посторонних атомов, т.е. примеси являются электрически неактивными; в) значения ширины запрещенной зоны составляют 2.2 эВ для  $\text{In}_2\text{S}_3$  и 1.35 эВ для  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , а коэффициент оптического поглощения составляет  $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$ , что является оптимальным для создания солнечных элементов; д) из-за наличия большого количества дефектов указанные кристаллы обладают высокой радиационной стойкостью; е) имеется возможность замены токсичного  $\text{CdS}$  на  $\text{In}_2\text{S}_3$  при производстве преобразователей солнечного излучения [5–10].

Значительно расширяются технические возможности применения указанных материалов в различных областях при создании на их основе твердых растворов, поскольку в них можно плавно изменять различные физико-химические параметры с изменением состава твердого раствора.

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  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ . В литературе такие данные до настоящего времени отсутствовали.

### 2. Методика эксперимента

Монокристаллы соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  выращивали направленной

кристаллизацией расплава (вертикальный вариант метода Бриджмена) из предварительно синтезированных двухтемпературным методом поликристаллических слитков. Полученные кристаллы перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула имела небольшую конусность в области расплава и заканчивалась цилиндрическим капилляром, обеспечивающим формирование монокристаллической затравки. К наружной ампуле снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем. После вакуумирования ампулы до остаточного давления  $\sim 10^{-3}$  Па ее помещали в вертикальную однозонную печь. Температуру в печи повышали со скоростью  $\sim 100$  К/ч до  $\sim 1380$ – $1400$  К, выдерживали 2–3 ч, после чего проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью  $\sim 2$  К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1070 К в течение 240 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  были диаметром  $\sim (14$ – $20)$  мм и длиной до 40 мм.

Равновесность монокристаллов определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Образцы для измерений готовили путем измельчения кристаллов и их последующей запрессовкой в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании монокристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре 650 К в течение 2 ч.

Для определения состава выращенных монокристаллов был использован микрорентгеноспектральный анализ. Поэлементный состав указанных монокристаллов определялся на установке Stereoscan-360. В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр AVALON-8000.

Спектры пропускания в области края собственного поглощения регистрировали на спектрофотометре Beckman-5240 при 80 и 295 К. Для измерений из полученных монокристаллов вырезали плоскопараллельные

<sup>†</sup> E-mail: chemzav@bsuir.by

пластинки перпендикулярно оси роста кристалла, которые затем механически шлифовали и полировали с двух сторон до толщин  $\sim 20$  мкм. Для снятия нарушенного слоя, образовавшегося при механической обработке кристаллов, непосредственно перед измерениями спектров образцы подвергали обработке в травителе состава  $\text{Br}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 3$ .

### 3. Обсуждение результатов

Результаты микрондовых рентгеноспектральных измерений показали, что содержание компонент в выращенных кристаллах соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте.

Проведенные рентгеновские исследования показали, что как исходные соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , так и твердые растворы на их основе кристаллизуются в кубической структуре. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные с использованием метода наименьших квадратов, равны  $(10.772 \pm 0.005) \text{ \AA}$  для кристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $(10.682 \pm 0.005) \text{ \AA}$  для  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ . Установлено, что изменение параметра элементарной ячейки с параметром состава  $x$  происходит линейно в соответствии с законом Вегарда.

По зарегистрированным спектрам пропускания ( $\tilde{T}$ ) рассчитывали коэффициент поглощения ( $\alpha$ ) согласно формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [11]:

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

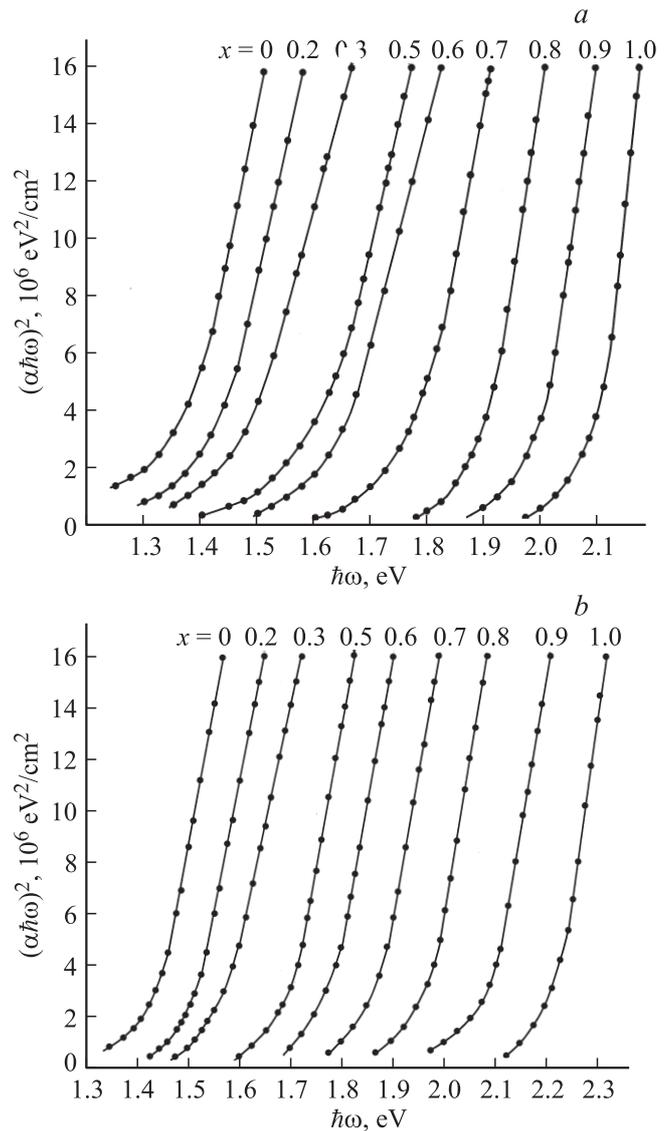
где  $d$  — толщина образца, коэффициент отражения  $R = 0.22-0.25$ .

Известно [1,12], что соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  являются материалами с прямыми межзонными переходами, поэтому ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ) для них определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости  $(\alpha\hbar\omega)^2$  от энергии фотона ( $\hbar\omega$ ) до пересечения с осью абсцисс. Указанные зависимости  $(\alpha\hbar\omega)^2$  от  $\hbar\omega$  представлены на рис. 1.

Полученные нами значения  $E_g$  составляют для соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  2.09, 2.22 эВ, для соединения  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  1.35, 1.42 эВ при 80 и 295 К соответственно.

Наши данные для исходных соединений удовлетворительно согласуются с результатами работ [12–16]. Температурные коэффициенты ширины запрещенной зоны ( $\partial E_g / \partial T$ ) равны  $6.0 \cdot 10^{-4}$  и  $3.3 \cdot 10^{-4}$  эВ/К для  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  соответственно.

Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  при 80 и 295 К представлены на рис. 2. Видно, что изменение  $E_g$  с параметром состава  $x$  имеет нелинейный вид, что характерно для твердых растворов, образованных сложными полупроводниковыми соединениями [17–19].



**Рис. 1.** Спектральные зависимости  $(\alpha\hbar\omega)^2$  для кристаллов соединений  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  при 80 (а) и 295 К (б).

Для указанных твердых растворов нелинейность в изменении  $E_g(x)$  приближенно может быть описана квадратичной зависимостью следующего вида [20,21]:

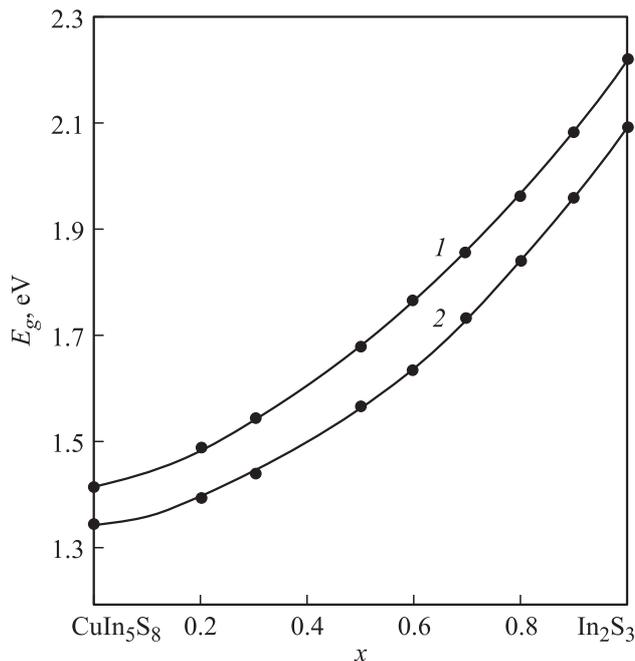
$$E_g(x) = E_A + (E_B - E_A - c)x + cx^2, \quad (2)$$

где  $E_A$  и  $E_B$  — ширины запрещенной зоны исходных соединений А и В;  $c$  — параметр нелинейности, характеризующий степень отклонения от линейной зависимости  $E_g$  для среднего состава ( $x = 0.5$ ) и определяемый из выражения

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

где

$$\Delta E = (E_A + E_B)/2 - E_g(x = 0.5). \quad (4)$$



**Рис. 2.** Зависимости от состава ширины запрещенной зоны твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  при 80 (1) и 295 К (2): точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет согласно (2).

Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для твердых растворов  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$  описываются следующими функциями:

$$E_g(x) = 1.35 + 0.14x + 0.60x^2 \quad \text{при } 80 \text{ К,}$$

$$E_g(x) = 1.42 + 0.24x + 0.56x^2 \quad \text{при } 295 \text{ К.}$$

В настоящее время не существует строгой теории, способной объяснить отклонение  $E_g(x)$  от линейности. Для его объяснения используются два приближения: диэлектрическая модель Ван Вехтена и Бергштресера [20], модель псевдопотенциала Хилла и Ричардсона [21]. 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 представленные модели, хотя и исходят из различных физических предпосылок, удовлетворительно описывают экспериментальные данные для твердых растворов как на основе бинарных соединений, так и на основе тройных соединений.

Рассчитанные по соотношению (2) значения  $E_g$  на рис. 2 представлены сплошными линиями. Видно, что между расчетными и экспериментальными величинами имеется вполне удовлетворительное согласие.

## 4. Заключение

Методом Бриджмена выращены монокристаллы  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$  и твердые растворы  $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ . Определены их состав и структура. Показано, что как соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{CuIn}_5\text{S}_8$ , так и твердые растворы на их основе кристаллизуются в кубической структуре. По спектрам пропускания в области края фундаментального поглощения при 80 и 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X11K-031).

## Список литературы

- [1] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе* (М., Наука, 1975).
- [2] Ф.Г. Донника, С.И. Радауцан, С.А. Семилетов, И.Г. Мустя. *Кристаллические структуры неорганических соединений* (Кишинев, Штиинца, 1974).
- [3] C. Paorici, L. Zanotti, L. Gastaldi. *Mater. Res. Bull.*, **14**, 469 (1979).
- [4] L. Gastaldi, L. Scaramuzza. *Acta Crystallogr.*, **36B**, 2751 (1980).
- [5] К. Чопра. *Тонкопленочные солнечные элементы* (М., Мир, 1986).
- [6] S. Sebentritt. *Solar Energy*, **77**, 767 (2004).
- [7] B. Asenjo. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **480–481**, 151 (2005).
- [8] T. Schulmeyer, A. Klein, R. Kniese, M. Powalla. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 961 (2004).
- [9] S. Sterner, J. Malmström, L. Stolt. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **13**, 179 (2005).
- [10] T.T. John, S. Bini, Y. Kashiwaba, T. Abe, Y. Yasuhiro, C.S. Kartha, K.P. Vijayakuma. *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, 491 (2003).
- [11] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [12] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник*, под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева (М., Наука, 1979).
- [13] S.H. Choe, T.H. Bang, N.O. Kim, H.G. Kim, C.I. Lee, M.S. Jin, S.K. Oh, W.T. Kim. *Semicond. Sci. Technol.*, **16**, 98 (2001).
- [14] E. Dalas, L. Kobotiatis. *J. Mater. Sci.*, **28**, 6595 (1993).
- [15] A. Usujama, S. Takeuchi, S. Endo, T. Irie. *J. Appl. Phys.*, **20**, L505 (1981).
- [16] C. Paorici, L. Zanotti. *Mater. Res. Bull.*, **14**, 469 (1979).
- [17] И.В. Боднар. *ЖНХ*, **47**, 1947 (2002).
- [18] M. Sugiyama, N. Mitani, K. Yoshino, T. Ikari, H. Nakanishi, S.F. Chichibu. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39S**, 96 (2000).
- [19] И.В. Боднар, В.А. Иванов, В.А. Гайсин, Б.С. Куликин. *Опт. и спектр.*, **82**, 430 (1997).

[20] J.A. Van Vechten, T.K. Bergstresser. Phys. Rev. B, **1**, 3351 (1970).

[21] R. Hill. J. Phys. C, **7**, 521 (1974).

Редактор Л.В. Шаронова

## **Band gap of $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ solid solution single crystals**

*I.V. Bodnar, V.V. Shatalova*

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