

ВИГОТОВЛЕННЯ, ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

$\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ ($x = 0, 05 - 0, 2$)

В.В. БОЖКО, Г.Є. ДАВИДЮК, О.В. ПАРАСЮК, О.В. НОВОСАД,
В.Р. КОЗЕР

Волинський національний університет ім. Лесі Українки
(Просп. Волі, 13, Луцьк 43025; e-mail: novosadali@rambler.ru)

УДК 621.315.592
© 2010

Тверді розчини системи $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ належать до напівпровідників n -типу провідності. Досліджено їх температурні залежності електропровідності та край оптичного поглинання. Визначено ширину забороненої зони твердого розчину системи $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ залежно від складу. Також встановлено концентраційну залежність коефіцієнта термо-ерс, концентрації електронів і холлівську рухливість носіїв заряду.

1. Вступ

Важливе місце серед напівпровідникових матеріалів займають халькогенідні сполуки із алмазоподібною структурою. До них відносять тернарні $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}\text{X}_2$ сполуки, які є похідними від сполук типу $\text{V}^{\text{II}}\text{X}$ (X-S, Se). Останнім часом зріс інтерес до тернарних халькогенідних сполук і їх сплавів [1]. У роботі досліджували тверді розчини на основі CuInSe_2 систем $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$. Тернарна сполука CuInSe_2 та тверді розчини на її основі використовуються як матеріали тонкоплівкових гетеропереходів сонячних елементів. Проте їх недоліком є невелика ширина забороненої зони (E_g), яка відповідає енергії квантів у спектральній області, далекій від максимуму сонячного випромінювання. Розширення можливостей використання сполук даного класу лежить в одержанні і дослідженні твердих розчинів у системах, де другим компонентом виступає сполука із спорідненою структурою та більшою шириною забороненої зони.

CuInSe_2 кристалізується у структурному типі халькопіриту (ПГ I $\bar{4}2d$) з катіон-аніонним впорядкуванням, яке відповідає тетраедричній координації атомів у кристалічній ґратці. Співвідношення катіонів до аніонів у сполуках ZnIn_2Se_4 , які є другою компонентою досліджуваного нами твердого розчину (з більшою шириною забороненої зони), становить 3:4. Дані матеріали належать до катіонодефектних, що є характерним для сполук типу $\text{V}^{\text{II}}\text{C}^{\text{III}}\text{X}_4$.

2. Виготовлення та методи дослідження твердих розчинів

Для встановлення областей твердофазної розчинності в системі $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ нами було виготовлено 21 зразок із кроком 5 мол.%. Для синтезу використовувалися високочисті елементи (чистотою не менше 99,99 ваг.%). Вакуумовані кварцові ампули із шпихтою нагрівали в шахтній печі до 1470 К. При цій температурі їх витримували 1 год та зі швидкістю 10–15 К/год охолоджували до 870 К. Відпал сплавів проводили протягом 500 год, після чого їх загартовували у холодній воді. Одержані зразки досліджували рентгенофазовим аналізом (рентгенівський дифрактометр ДРОН 4-13, CuK_α -випромінювання). Обчислення параметрів елементарних комірок проводили з використанням пакета програм PDWin 2. Області твердих розчинів визначали за зміною параметрів елементарних комірок (рис. 1). Проміжних фаз у системі не виявлено. Встановлено утворення твердих розчинів на основі компонентів системи, протяжність яких при температурі відпалу становить 0–22 та 78–100 мол.% ZnIn_2Se_4 .

Методом рентгеноструктурного аналізу (РСА) вивчено механізм утворення досліджуваних нами твердих розчинів. Для прикладу експериментальну, розраховану та різницеву дифрактограми сплаву $\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{InSe}_2$ показано на рис. 2. Встановлено гетеровалентне заміщення атомів міді атомами цинку в його кристалографічній позиції 4a. На один атом цинку (2-х валентний) при заміщенні припадає два атоми міді (в одновалентному стані) з утворенням тетраедричних порожнеч, кількість яких пропорційна кількості атомів цинку в утвореній структурі ($2\text{Cu} \longleftrightarrow \text{Zn} + \square$). Такий тип утворення твердого розчину зумовлює утворення вакансійної катіонодефектності у структурі халькопіриту, величина якої збільшується із протяжністю твердого розчину.

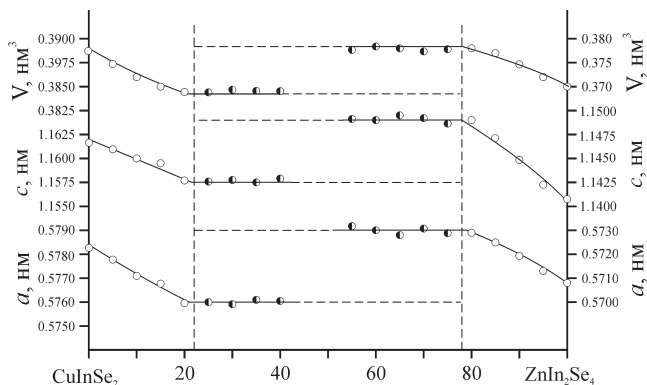


Рис. 1. Зміна параметрів елементарних комірок перерізу $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ при 870 К

Таким чином, враховуючи особливості утворення твердого розчину, можна стверджувати, що на фізичні властивості сполук будуть впливати присутні у структурі розчину атоми цинку, що веде до утворення катіонних вакансій, які не спостерігаються у структурі халькопіриту CuInSe_2 .

Для вирощування кристалів твердого розчину на основі CuInSe_2 було вибрано горизонтальний варіант методу Бріджмена–Стокбаргера. Полікристалічні сплави масою 8 г, попередньо синтезовані з високочистих елементів, було запаяно у вакуумовані кварцові ампули із кінцем конусної форми і поміщено у піч, нахилену під кутом 10° . Після нагрівання до 1470 К розплави гомогенізували 4 години і починали переміщення печі (при нерухомому положенні ростових контейнерів) зі швидкістю 2 см/добу. Температурний градієнт на фронті кристалізації не перевищував 14 К/см. Після досягнення ізотермічної зони при 870 К кристали відпалювали упродовж 250 год і потім охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 100 К/добу. У результаті було отримано монокристали або монокристаличні блоки із розмірами, придатними для фізичних експериментів. Електричні вимірювання здійснювали на зразках, виготовлених у формі правильних паралелепіпедів розмірами $(3\text{--}8) \times (0,5\text{--}1) \times (1\text{--}2)$ мм³, на які наносили індієві контакти або контакти з галій-індієвою евтектики. Для оптичних вимірювань використовували кристали з плоско-паралельними поверхнями оптичної якості товщиною (0,06–0,1) мм або тонкі сколи. Всі електричні контакти при напругах до 10 В носили омичний характер. Обробку поверхні зразків здійснювали методом механічної шліфовки з використанням алмазних паст різної зернистості.

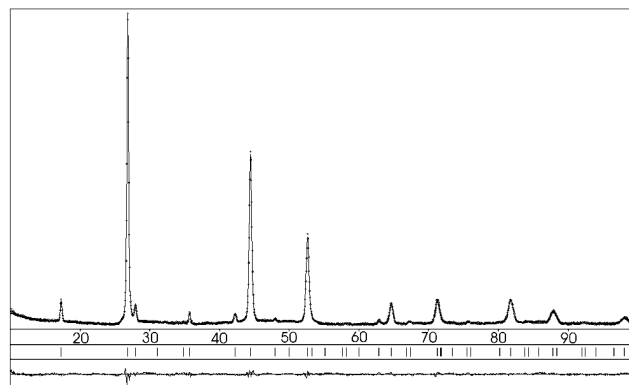


Рис. 2. Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми твердого розчину складу $\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{InSe}_2$

Дослідження термоелектричних і електричних властивостей проводили на стандартних установках на постійному сигналі.

Вимірювання спектрів коефіцієнта поглинання світла (K) здійснювали за допомогою монохроматора МДР-206 з датчиком на основі кремнієвого фотоприймача. Оцінку ширини забороненої зони (E_g) здійснювали за енергією квантів світла $h\nu$, яка відповідала $K = 350 \text{ см}^{-1}$ на краю смуги власних оптичних переходів.

3. Експериментальні результати та їх обговорення

Експериментально було встановлено, що темнова питома електропровідність (σ) кристалів твердого розчину на основі CuInSe_2 зменшується при збільшенні вмісту другої компоненти (рис. 3,а). Згідно зі знаком коефіцієнта термо-ерс всі зразки мають n -тип провідності. Значення σ в температурному інтервалі (280–318 К), близькому до кімнатної температури, залишається практично незмінним. Велике значення σ ($\sim 3,3\text{--}3,6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) твердих розчинів із вмістом 5–10 мол.% ZnIn_2Se_4 (рис. 3,а) і її незалежність від температури може свідчити, що стан кристалів близький до виродження. Слід відзначити, що для CuInSe_2 випадок виродженості настає при концентрації електронів, більшій за 10^{17} см^{-3} ($\sigma \approx 10^1\text{--}10^2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) [2], це добре узгоджується з нашими результатами.

Для визначення коефіцієнта термо-ерс (α) використано рівняння для вироджених напівпровідників [2]:

$$\alpha = \frac{k^2 \pi^2 T}{3eE_f} \left(\frac{3r_0 + T}{r_0 + T} \right), \quad (1)$$

де r_0 – незалежний від температури параметр, E_f – положення рівня Фермі.

Одержане на основі розрахунку значення $\alpha \approx 320$ мкВ/К дуже близьке до експериментально встановленого нами значення $\alpha \approx 330$ мкВ/К (при 292 К) для кристалів із вмістом 5–10 мол.% ZnIn_2Se_4 (рис. 3, б). При цьому для узгодження теоретично визначеного значення α з експериментальним вважали, що $r_0 = 20$, $E_f = E_C - 0,05$ еВ. Параметри r_0 і E_f виявилися такими, як для вироджених плівок CuInSe_2 [2].

Як відомо [3], добротність або ефективність термоелемента визначається формулою

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\aleph}, \quad (2)$$

де \aleph – питома теплопровідність. Питома теплопровідність складається із ґраткової теплопровідності (\aleph_g) і електронної теплопровідності (\aleph_e):

$$\aleph = \aleph_g + \aleph_e. \quad (3)$$

Теплопровідність кристалічної ґратки \aleph_g у першому наближенні не залежить від концентрації вільних носіїв заряду n , \aleph_e пропорційна n . Для оцінки питомої електронної теплопровідності використано рівняння \aleph_e для вироджених напівпровідників [4]:

$$\aleph_e = \frac{\pi^2}{3e} k^2 \sigma T. \quad (4)$$

Для наших низькоомних сплавів при 300 К одержали значення $\aleph_e \approx 2,8 \cdot 10^{-5}$ Дж/(с·см·К). Згідно з даними роботи [5] ґраткова питома теплопровідність монокристалів CuInSe_2 становить $\aleph_g \approx 2,9 \cdot 10^{-2}$ Дж/(с·см·К), тобто $\frac{\aleph_e}{\aleph_g} \approx 10^{-3}$.

Слід відзначити, що подібні результати мають місце і для інших сильнолегованих напівпровідників [6]. Так, наприклад, для кремнію n -типу провідності з концентрацією донорів $8 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ $\frac{\aleph_e}{\aleph_g} \approx 6 \cdot 10^{-3}$. Тому можна стверджувати, що для досліджуваних кристалів

$$\aleph = \aleph_g. \quad (5)$$

З урахуванням викладеного вище для кристалів із вмістом 5–10 мол.% ZnIn_2Se_4 у діапазоні кімнатних температур було одержано значення параметра $ZT \approx 4 \cdot 10^{-3}$. Для сплавів із більшим вмістом ZnIn_2Se_4 ZT менше.

Таким чином, кристали твердого розчину на основі CuInSe_2 , маючи високе значення α , можуть використовуватися як матеріали чутливих термодатчиків,

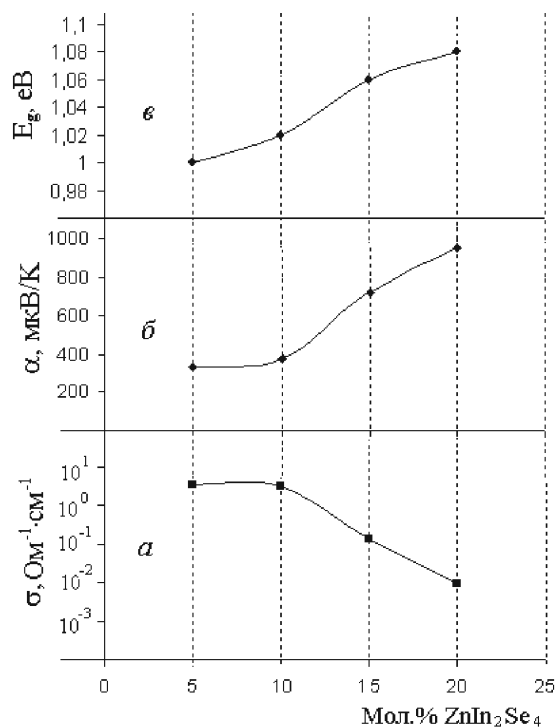


Рис. 3. Концентраційна залежність темної питомої електропровідності (а), коефіцієнта термо-ерс (б) і ширини забороненої зони (в) при 292 К твердих розчинів системи CuInSe_2 – ZnIn_2Se_4

але вони не є перспективними матеріалами термоелектрогенераторів, для яких значення ZT лежить в інтервалі 0,1–1.

Зі збільшенням вмісту ZnIn_2Se_4 зменшується σ досліджуваних сплавів (рис. 3, а). Очевидно, це пов'язано зі збільшенням ширини забороненої зони сплавів (рис. 3, в). E_g при 292 К для CuInSe_2 дорівнює 0,86 еВ [7] і ≈ 2 еВ для ZnIn_2Se_4 [5]. При цьому певну роль відіграє зміна дефектного складу розчину. Як відзначалось вище, при збільшенні вмісту Zn зростає концентрація катіонних вакансій, які відіграють роль акцепторних центрів.

Дослідження ефекту Холла дало можливість встановити значення концентрації n і рухливості μ основних носіїв заряду для зразків, які представлено в табл. 1. У роботі [5] повідомлялося про значення холлівської рухливості для одного із монокристалів CuInSe_2 , воно виявилось рівним $\mu \approx 1000$ см 2 /В·с. Мале значення μ для електронів у сплавах (табл. 1) свідчить про їх високу дефектність, що підтверджує раніше зроблений висновок. Очевидно, з високою дефектністю досліджуваних кристалів зв'язана і їх мала фоточутливість.

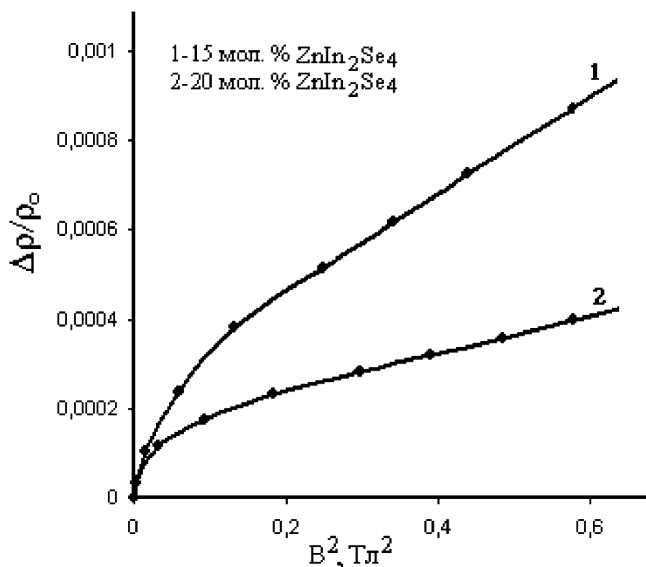


Рис. 4. Залежність поперечного магнітоопору $\Delta\rho/\rho_0$ від магнітної індукції

Приблизно такі ж значення рухливості електронів дали дослідження магнітоопору для невироджених зразків. На рис. 4 подано залежності поперечного магнітоопору від індукції магнітного поля при 292 К. У значному інтервалі полів відносна зміна магнітоопору добре описується квадратичною залежністю [8]:

$$\Delta\rho/\rho_0 = \mu^2 B^2 (C - A^2). \quad (6)$$

Для узгодження експериментальних результатів із формулою (6) вважали: $C - A^2 \approx 7$, яке близьке до характерного значення при розсіюванні електронів на іонізованих домішках [8]. Для вироджених зразків через дуже малі значення магнітоопору провести його вимірювання не вдалось.

На рис. 5 представлено енергетичну залежність коефіцієнта поглинання світла $K(\nu)$ в області краю власних оптичних переходів (КП) у досліджуваних кристалах. Як видно з рисунка, $K(\nu)$ добре описується правилом Урбаха [9], що свідчить про участь хвостів щільності станів, зумовлених дефектністю кристалі-

Т а б л и ц я 1. Основні параметри сплавів $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ при $T \approx 292$ К

Мол%, ZnIn_2Se_4	E_g , еВ	R , $\text{см}^3/\text{Кл}$	n , см^{-3}	μ , $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	σ , $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	α , мкВ/К
5	1	19,3	$3,82\cdot 10^{17}$	59	3,6	330
10	1,02	13,3	$5,56\cdot 10^{17}$	37	3,3	370
15	1,06	1097	$6,72\cdot 10^{15}$	130	0,14	720
20	1,08	8760	$8,40\cdot 10^{14}$	70	$9,2\cdot 10^{-3}$	950

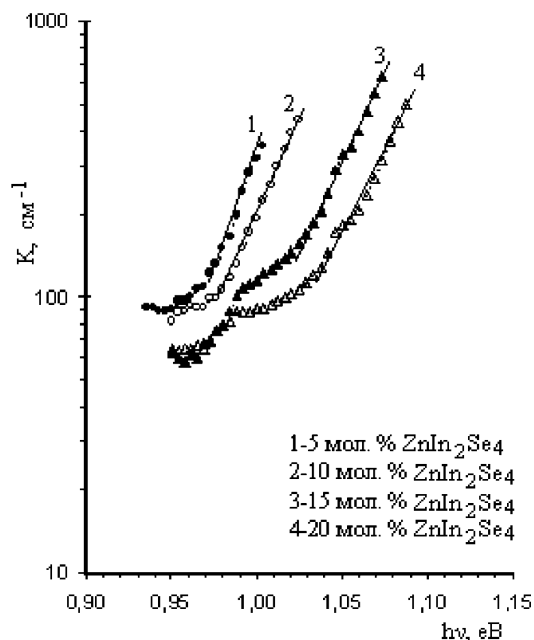


Рис. 5. Енергетичний розподіл коефіцієнта поглинання світла у твердих розчинах $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ при 292 К

чної ґратки у формуванні оптичних переходів:

$$K(\nu) \sim \exp\left(-\frac{E_{g0} - h\nu}{\Delta_0}\right), \quad (7)$$

де E_{g0} – константа, пропорційна до ширини забороненої зони при 0 К; Δ_0 – характеристична енергія, яка визначає ступінь розмиття КП і є мірою розупорядкування (дефектності) кристалічної ґратки сполук.

Визначене нами з експериментальної залежності (7) значення Δ_0 для зразків різного складу представлено в табл. 2. Велике значення Δ_0 , яке наближається для такого в неупорядкованих напівпровідниках [10], свідчить про високу дефектність сполук, яка зростає (що відображено зростанням Δ_0) зі збільшенням вмісту ZnIn_2Se_4 . Це добре узгоджується із раніше зробленим висновком про збільшення концентрації катіонних вакансій у кристалах твердих розчинів на основі CuInSe_2 зі збільшенням вмісту другого компонента.

Т а б л и ц я 2. Параметри краю смуги власного поглинання при $T \approx 292$ К твердих розчинів $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$

№ зразка	мол.% ZnIn_2Se_4	Δ_0 , еВ	E_g , еВ
1	5	0,028	1,00
2	10	0,030	1,02
3	15	0,034	1,06
4	20	0,036	1,08

Як відомо [9], між Δ_0 і концентрацією заряджених точкових дефектів n_t , що відповідають за розмиття краю поглинання, існує зв'язок, який виражається формулою

$$\Delta_0 = 2,2 (n_t a_b^3)^{2/5} E_b, \quad (8)$$

де $a_b = \varepsilon \hbar^2 / m_e^2$ – борівський радіус електрона; $E_b = m_e e^4 / 2 \varepsilon^2 \hbar^2$ – борівська енергія. Для однозарядних центрів, використовуючи експериментально визначене Δ_0 , ми оцінили n_t (при цьому вважали, що $\varepsilon \approx 11,6$ й ефективна маса електрона $m_e \approx 0,2m_0$ такі ж, як у монокристалах ZnSe, що є аналогами потрійних сполук). Одержане значення $n_t \approx 10^{19} - 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для різних зразків.

Досліджувані кристали характеризуються значним поглинанням світла в білякрайовій області, що приймає до КП (рис. 5). Таке поглинання світла зумовлене крупномасштабними дефектами кристалічної ґратки, які викликають збурення потенціального рельєфу – дислокаціями, скупченнями дефектів, границями двійникування та ін. [11]. Це може свідчити про існування крупних дефектних комплексів, відповідальних за білякрайове поглинання і розсіювання світла, що зменшує прозорість кристала в цій спектральній області. Слід відзначити, що ряд авторів [5] прийшли до висновку про існування крупних комплексів, утворених аніонами навколо катіонних вакансій у сполуках $A^{II}B_2^{III}C_4^{IV}$.

4. Висновки

Тверді розчини $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ належать до напівпровідників n -типу провідності. Висока дефектність наближає їх до неупорядкованих систем, що виражається у деяких особливостях електричних і оптичних параметрів сполук. Визначено ширину забороненої зони сполук $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ залежно від їх компонентного складу. Показано її плавне зростання зі збільшенням вмісту другої компоненти (з більшою шириною забороненої зони) в межах існування гомогенного твердого розчину. Встановлено залежність концентрації електронів і їх холлівська рухливість від складу розчину.

1. В.Б. Лазарев, З.З. Ким, Е.Ю. Переш, Е.Е. Семрад, *Комплексные халькогениды системы $A^I\text{-}B^{II}\text{-}C_2^{VI}$* (Металлургия, Москва, 1993).
2. A. Amara, A. Drici, and M. Guerioune, *Phys. stat. sol. (a)* 2, 195 (2003).
3. В.В. Пасынков, Л.К. Чиркин, А.Д. Шишков, *Полупроводниковые приборы* (Высшая школа, Москва, 1973).

4. А.И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников* (Наука, Москва, 1978).
5. Н.А. Горюнова, *Сложные алмазоподобные полупроводники* (Советское радио, Москва, 1968).
6. В.И. Фистуль, *Сильно легированные полупроводники* (Наука, Москва, 1967).
7. П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич, *Полупроводниковая электроника. Справочник* (Наукова думка, Киев, 1975).
8. П.С. Киреев, *Физика полупроводников* (Высшая школа, Москва, 1975).
9. В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайнер и др., *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (Наука, Москва, 1981).
10. И.А. Вайнштейн, А.Ф. Зацепин, В.С. Коротов, Ю.В. Щапова, *ФТГ* 42, 2 (2000).
11. Н.Р. Кулиш, М.П. Лисица, М.И. Малыш, Б.М. Булах, *ФТП* 24, 1 (1990).

Одержано 27.04.09

ИЗГОТОВЛЕНИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ ($x = 0,05 - 0,2$)

V.V. Bozhko, G.E. Davyduyk, O.V. Parasyuk, A.V. Novosad, V.R. Kozer

Резюме

Твердые растворы системы $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ принадлежат к полупроводникам n -типа проводимости. Исследованы их температурные зависимости электропроводности и край оптического поглощения. Определена ширина запрещенной зоны твердого раствора системы $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ в зависимости от состава. Также установлена концентрационная зависимость коэффициента термо-эдс, концентрации электронов и их холловская подвижность.

ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ ($x = 0.05 - 0.2$)

V.V. Bozhko, H.YE. Davyduyk, O.V. Parasyuk, O.V. Novosad, V.R. Kozer

Lesya Ukrainka Volyn National University
(13, Volya Ave., Lutsk 43025, Ukraine)

Summary

The temperature dependences of electroconductivity and the optical absorption edge in solid solutions of the system $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ belonging to semiconductors with n -conductivity have been studied. The content dependence of the energy gap width in the solutions concerned has been found. The concentration dependences of the electromotive force coefficient, electron concentration, and Hall mobility of charge carriers have been determined.