

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СИСТЕМЫ $\text{CuInS}_2\text{-CuSbS}_2$

Корзун Б.В., Фадеева Е.А., Мороз И.И.

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 17

Введение

В современной фотоэлектронной энергетике особое значение придается разработке высокоэффективных солнечных элементов с продолжительным сроком службы, которые могли бы успешно заменить монокристаллические кремниевые элементы. Возрастает интерес к изучению сложных полупроводниковых соединений, поскольку вариация их химического состава, условий синтеза, легирования позволяет управляемым образом получать материалы с широким спектром таких физических характеристик, как ширина запрещенной зоны, энергетическое положение полос излучения, тип проводимости и удельная электропроводность. Одним из классов этих полупроводников являются соединения I-III-VI₂, где I-Cu, Ag; III-Al, Ga, In; VI – S, Se, Te. Полупроводниковое соединение со структурой халькопирита CuInS_2 принадлежит к группе этих соединений и активно исследуется как материал для солнечных элементов в тонкопленочном исполнении. К настоящему времени достигнут КПД, превышающий 10 % [1, 2]. Контролируемое легирование с помощью различных химических элементов является одним из способов модифицирования свойств этого материала. В связи с этим важным является знание пределов растворимости, а в общем случае, фазовой диаграммы состояния систем на основе соединения CuInS_2 .

Целью настоящей работы являлось получение сплавов полупроводниковой системы $\text{CuInS}_2\text{-CuSbS}_2$ и их изучение с помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализов и микроструктурных исследований.

1. Методика эксперимента.

1.1. Получение образцов.

Было получено 11 сплавов полупроводниковой системы $\text{CuInS}_2\text{-CuSbS}_2$ с содержанием 0, 0.05, 0.15, 0.25, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.85, 0.95 и 1 мол. доли CuInS_2 . Состав сплавов с 0 и 1 мол. доли CuInS_2 соответствует составу соединений CuSbS_2 и CuInS_2 . Для получения сплавов применяли непосредственное сплавление элементарных составляющих, взятых в соответствующем соотношении. Использовали компоненты марок ВЗ (медь), Ин000 (индий), “Экстра” (сурьма) и осч 14-4 (сера). Исходные компоненты общей массой 10 г загружали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до остаточного давления $\approx 1,3 \cdot 10^{-5}$ гПа и запаивали.

Осуществление синтеза проводили в печи сопротивления. Повышение температуры производили со скоростью 3 К/мин до температур на 30-50 К, превышающих температуры плавления соответствующих сплавов, после чего осуществляли изотермическую выдержку в течение 2 ч. По завершении этой процедуры проводили охлаждение до комнатной температуры со скоростью 3-5 К/мин. Изотермический отжиг был проведен при 683 К в течение 550 ч.

1.2. Рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы.

Съемку рентгенограмм проводили на рентгеновских аппаратах “Дрон-3” в CuK_α -излучении с никелевым фильтром. Погрешность определения параметров решетки составила 0.005 Å для параметра a и 0.01 Å для параметра c .

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на термографической установке повышенной чувствительности с записью зависимости $dT = f(T)$ на двухкоординатном самописце. Для градуировки установки были произведены записи термограмм таких хорошо исследованных веществ, как NaCl ($T_{пл} = 1074$ К), Na_2SO_4 (1157 К), K_2SO_4 (1349 К). Экспериментально определенные температуры фазовых переходов для этих соединений хорошо совпадали с известными из литературы значениями, точность определения температур фазовых переходов составляла ± 2 К.

Для записи термограмм вещество засыпали в кварцевые сосудики специальной формы. Эталон при записи служил прокаленный оксид алюминия, который загружали в аналогичный сосудик. Образец и эталон размещали в гнезда держателя из жаропрочной стали. Измерение температуры производили с помощью комбинированной Pt-Pt/Rh термопары, подсоединенной к цифровому вольтметру В7-34.

2. Результаты и их обсуждение.

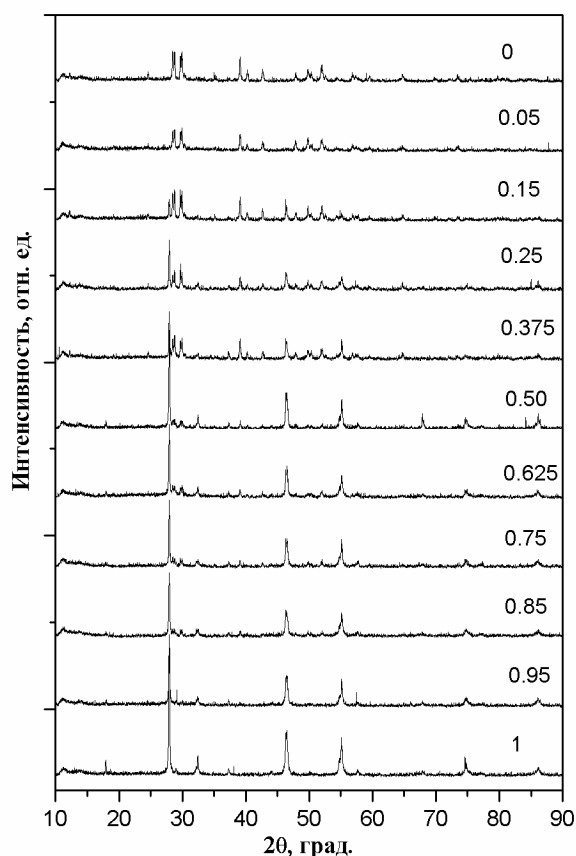


Рис. 1. Рентгенограммы сплавов полупроводниковой системы $CuInS_2-CuSbS_2$ (число, указанное над рентгенограммой, соответствует составу сплава, выраженному в мол. долях $CuInS_2$)

На Рис. 1 представлены рентгенограммы сплавов системы $CuInS_2-CuSbS_2$. Видно, что все полученные сплавы, за исключением исходных тройных соединений $CuInS_2$ и $CuSbS_2$, являются двухфазными. Таким образом, можно сделать вывод, что взаимная растворимость соединений $CuInS_2$ и $CuSbS_2$ не превышает 0.05 мол. доли. Параметры решетки составили для a и c , соответственно, 5.523 и 11.13 Å ($CuInS_2$), для a , b и c , соответственно, 14.464, 6.015 и 3.792 Å ($CuSbS_2$).

На Рис. 2 и 3 представлены термограммы некоторых сплавов. Характер охлаждения $CuSbS_2$ (Рис. 2а) указывает на то, что для этого соединения характерно переохлаждение, и кристаллизация происходит при температуре эвтектики 750 К. Это говорит о том, что гомогенный состав не совпадает со стехиометрическим составом $CuSbS_2$, о чем утверждается в работах [3-5], а сдвинут в сторону двойного соединения Sb_2S_3 . Проявляемый на остальных термограммах тепловой пик, обозначенный как 1, также обусловлен этой природой, а именно, смещением гомогенного

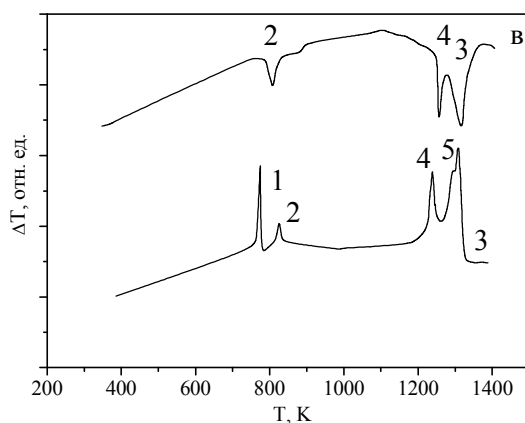
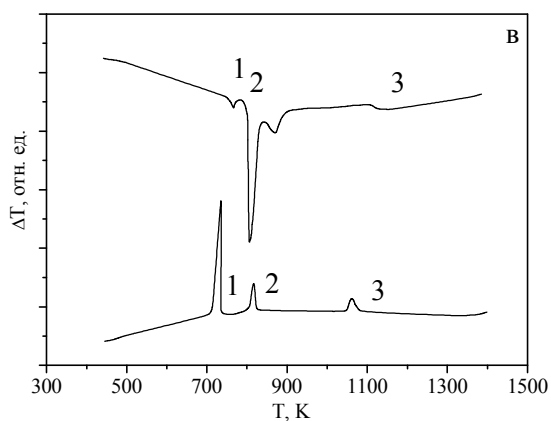
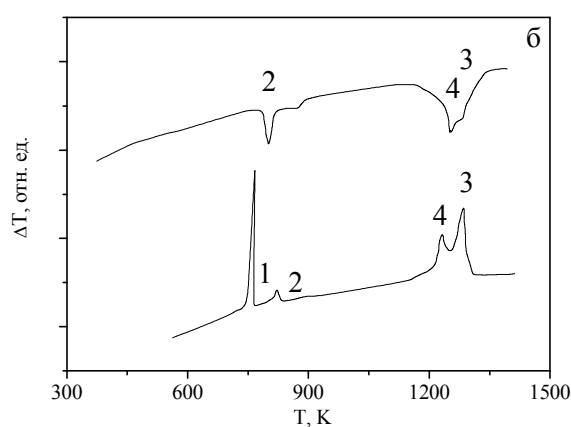
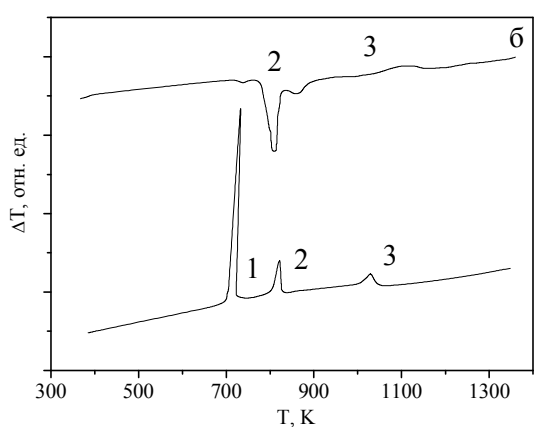
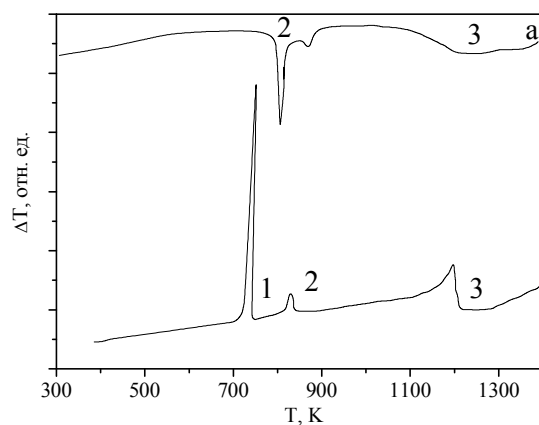
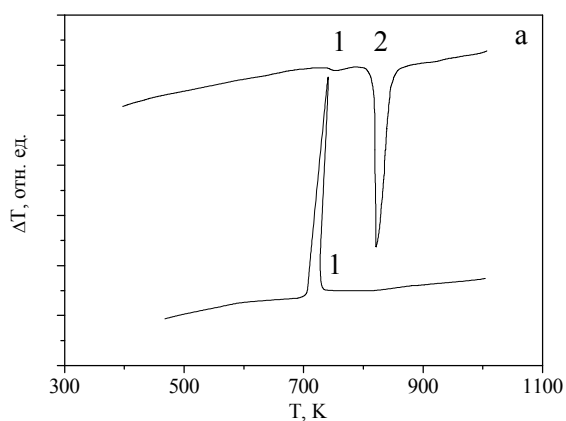


Рис. 2. Кривые нагрева (верхние) и охлаждения (нижние) сплавов $\text{CuInS}_2\text{-CuSbS}_2$, обогащенных CuSbS_2 (а – 0, б – 0.15, в – 0.25 мол. дол. CuInS_2)

Рис. 3. Кривые нагрева (верхние) и охлаждения (нижние) сплавов $\text{CuInS}_2\text{-CuSbS}_2$, обогащенных CuInS_2 (а – 0.50, б – 0.75, в – 0.85 мол. дол. CuInS_2)

состава от стехиометрического CuSbS_2 и началом плавления или окончания кристаллизации при температуре эвтектики 750 К.

Тепловой пик, обозначенный как 2 и проявляющийся при 807 К, соответствует эвтектической горизонтали в системе $\text{CuInS}_2\text{-CuSbS}_2$, поскольку он расположен при температуре меньшей, чем температура плавления более низкоплавкого в этой системе соединения CuSbS_2 (823 К). Состав эвтектики не установлен, но не может превышать 0.05 мол. доли CuInS_2 . Поскольку плавление сплавов этой системы происходит в довольно широком температурном интервале, достигающем 400 К для сплавов обогащенных CuInS_2 , то окончание плавления проявляется дополнительным эндотермическим тепловым пиком, который на термограммах обозначен как 3. Вместе с тем, то обстоятельство, что соединение CuInS_2 существует в 3 аллотропических модификациях с температурами переходов 1248 и 1313 К [6], приводит к дальнейшему усложнению характера взаимодействия в этой системе. На термограммах сплавов, обогащенных CuInS_2 , проявляются 2 дополнительные тепловые пики, обозначенные как 4 и 5. Тепловой пик 4 обусловлен происходящим в CuInS_2 структурным фазовым переходом из структуры халькопирита (пространственная группа $I(-4)2m$) в структуру сфалерита (пространственная группа $F(-4)3m$), что установлено с помощью высокотемпературной рентгенографии в работе [7]. Тепловой пик 5 предположительно обусловлен структурным фазовым переходом из структуры сфалерита в структуру вюртцита (пространственная группа $P6_3mc$). Линия аллотропического превращения из структуры халькопирита в структуру сфалерита находится при 1240 К, а из структуры сфалерита в структуру вюртцита – при 1318 К.

Исследование микроструктуры проводили с использованием металлографического микроскопа МИМ-7. Микроструктурные исследования сплавов системы $\text{CuSbS}_2\text{-CuInS}_2$ также подтвердили, что все полученные сплавы являются двухфазными. Выделяющиеся сначала первичные кристаллы на основе CuInS_2 растут свободно в жидкости и до тех пор, пока не срastaются друг с другом и имеют правильные кристаллические формы. Правильность кристаллических форм для исследуемой системы проявляется в образовании разветвленных дендритов. В тех случаях, когда происходит сечение дендрита плоскостью шлифа, обнаруживаются правильные ряды овальных или граненых зерен.

Выводы

Получены 11 сплавов полупроводниковой системы $\text{CuInS}_2\text{-CuSbS}_2$ с содержанием 0, 0.05, 0.15, 0.25, 0.375, 0.50, 0.625, 0.75, 0.85, 0.95 и 1 мол. доли CuInS_2 . Проведено их изучение с помощью рентгенофазового и дифференциально-термического анализа, а также микроструктурных исследований. Установлено, что все исследованные сплавы за исключением исходных тройных соединений CuInS_2 и CuSbS_2 являются двухфазными. Диаграмма состояния обладает эвтектическим характером с температурой эвтектики 807 К. Пределы растворимости тройных соединений с обеих сторон не превышают 0.05 мол. доли.

Литература

- [1] U. Blieske, V. Dieterle, I. Hebgel, Ch. Kaufman, R. Klenk, M.-Ch. Lux-Steiner. Proc. 14th EPVSEC, 2135 (1997).
- [2] I. Hengel, R. Klenk, E. Garcia Villora, M.-Ch. Lux-Steiner. Proc. 2nd World Conf. Exh. Photov. Sol. En. Conv. 545 (1998).
- [3] R. Blachnik, B. Gather. Z. Naturforsch. **27B**, 11, 1417 (1972).
- [4] В.М. Глазов, Р.А. Кулиев, А.Н. Крестовников. Изв. АН СССР. Неорг. Матер. **6**, 12, 2194 (1970).
- [5] Р.А. Кулиев, А.Н. Крестовников, В.М. Глазов. ЖФХ, **43**, 12, 3063 (1969).
- [6] I.V. Bodnar, A.P. Bologa, B.V. Korzun. Krist. und Technik **15**, 11, 1285 (1980).
- [7] J.J. Binsma, L.J. Giling, J. Bloem. J. Cryst. Growth **50**, 429 (1980).