

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЯ CuIn_5Se_8

¹Орлова Н.С., ²Боднарь И.В., ³Кушнер Т.Л., ²Ковальчук А.М.

¹Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск
²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск
³Брестский государственный технический университет, Брест

Тройное соединение CuIn_5Se_8 относится к классу дефектных медь-дефицитных полупроводников типа $A^1B^3_mC^6_n$ с упорядоченными вакансиями, которые являются перспективными материалами для изготовления солнечных элементов, для использования в полупроводниковой технике и нелинейной оптике [1-5]. Это стимулирует интерес к исследованию их различных физических свойств.

Структура и свойства этого полупроводника зависят от условий получения и стехиометрии. Согласно [1] соединение CuIn_5Se_8 , определяемое как γ_T -фаза, которая образуется на разрезе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ в тройной системе Cu-In-Se [1], имеет две модификации: с гексагональной (γ_H) и тригональной (γ_T) структурами. Они могут появляться как в отдельности, так и сосуществовать в одном слитке [1,2]. В данной работе приводятся технология получения кристаллов CuIn_5Se_8 , а также результаты исследования его структуры, оптических и тепловых свойств.

Монокристаллы тройного соединения CuIn_5Se_8 выращивали направленной кристаллизацией расплава. Исходные компоненты (медь, индий и селен (марки В4)) загружали в двойные кварцевые ампулы, которые предварительно проходили химико-термическую обработку (травление в смеси кислот $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:3$., промывку в дистиллированной воде и отжиг в вакууме при 1270К). Снизу к ампуле приваривали держатель из кварцевого стержня для присоединения его к вибратору. Откачанную до 10^{-3} Па и запаивную ампулу помещали в однозонную вертикальную печь.

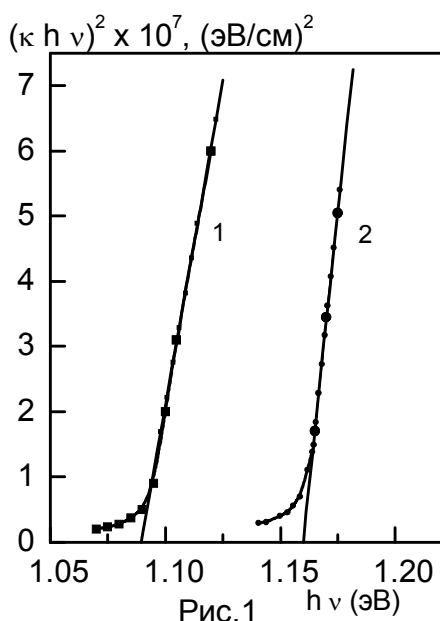
Температура синтеза и выращивания кристаллов выбиралась в соответствии с диаграммами состояния $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ [1]. Сначала температуру в печи повышали со скоростью $\sim 50\text{K}/\text{ч}$ до 1000-1020 К и проводили выдержку при этой температуре в течение 2ч с включением вибрации. Затем с той же скоростью температуру повышали до 1220–1230 К (без выключения вибрационного перемешивания) и образовавшийся расплав выдерживали в течение 2 часов. После этого вибрацию отключали и проводили направленную кристаллизацию расплава путем понижения температуры печи со скоростью 2-3 К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков проводили их отжиг в вакууме при 1020 К в течение 150 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы тройного соединения CuIn_5Se_8 были гомогенными и однородными, что было установлено с помощью микрозондового рентгеноспектрального и рентгеновского анализов.

Состав кристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке Cameca-SX100. Относительная погрешность определения элементов не превышала 5%. Согласно полученным данным, содержание элементов в выращенных монокристаллах соответствует формуле (Cu:In:Se=1:5:8).

Температуру плавления определяли с помощью дифференциального термического анализа (ДТА), который проводили на установке, позволяющей определять температуру с точностью $\pm 2\text{K}$. Для проведения ДТА кристаллы растирали в порошок и загружали в кварцевые сосуды Степанова, которые вакуумировали до $\sim 10^{-3}$ Па. Линейное нагревание и охлаждение образцов проводили со скоростью 3-5 К/мин. Тепловые эффекты определяли по кривым нагревания. На всех термограммах, снятых с различных частей выращенных

кристаллов, присутствовал один тепловой эффект при $T_m = 1145\text{K}$, соответствующей температуре плавления этого соединения.

Рентгеноструктурный анализ полученных образцов проводили на автоматически управляемом с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в $\text{Cu K}\alpha$ излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке. Как и в работах [1,2], нами были получены обе однофазные модификации γ -фазы с гексагональной (γ_H) и тригональной (γ_T) структурами, и на дифрактограммах, снятых от различных образцов, присутствовала система линий, соответствующая либо тригональной, либо гексагональной структурам. Полученные при комнатной температуре параметры элементарной ячейки для тригональной модификации ($a=1.2125\text{ нм}$, $c=4.604\text{ нм}$, $V=5.862\text{ нм}^3$) и для гексагональной модификации ($a=0.4040\text{ нм}$, $c=3.271\text{ нм}$) удовлетворительно согласуются с результатами работ [1-3].



Для определения ширины запрещенной зоны были исследованы спектры пропускания в области края основной полосы поглощения при различных температурах от $T=77\text{ K}$ до $T=293\text{ K}$. По измеренным коэффициентам пропускания и отражения рассчитывали коэффициент поглощения κ . На рис.1 приведены спектральные зависимости коэффициента поглощения κ для прямых переходов в CuIn_5Se_8 при температурах $T=295\text{ K}$ (1) и $T=77\text{ K}$ (2). Ширину запрещенной зоны (E_g) определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\kappa \cdot h\nu)^2$ от энергии фотона $h\nu$ для прямых переходов до пересечения с осью абсцисс. Величины E_g , найденные из этих спектральных зависимостей, составляют для CuIn_5Se_8 $E_g=1.09\text{ эВ}$ при $T=295\text{ K}$ и $E_g=1.16\text{ эВ}$ при $T=77\text{ K}$. Температурный коэффициент ширины запрещенной зоны для прямых межзонных переходов равен $\partial E_g / \partial T = 3.2 \times 10^{-4}\text{ эВ/К}$

Рентгенографические температурные исследования структурных характеристик и теплового расширения проводили от порошковых образцов тригональной модификации CuIn_5Se_8 на рентгеновском дифрактометре с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ излучения в температурной вакуумной камере при различных температурах в интервале от 80 до 650 K по описанной ранее методике [6]. На основании измерений угловых положений 14 различных дифракционных линий определяли межплоскостные расстояния d_{hkl} для этих рефлексов, по которым методом наименьших квадратов находили параметры элементарной ячейки a , c и молярные объемы $V = \sqrt{3}/2 a^2 c$ при различных температурах. На рис.2 показана температурная зависимость этих структурных параметров. Видно, что оба параметра элементарной ячейки, ее объем увеличиваются с повышением температуры. Температурные зависимости всех структурных параметров аппроксимировали степенными полиномами по температуре ($P(T) = \sum P_n T^{n-1}$) и затем использовали для определения коэффициентов теплового расширения путем дифференцирования этих полиномов по температуре $\alpha = d \ln P(T) / dT$. Из анализа температурной зависимости параметров элементарной ячейки $a(T)$, $c(T)$ и межплоскостных расстояний $d_{hkl}(T)$ для рефлексов hkl определены коэффициенты теплового расширения $\alpha_c = d \ln c / dT$, $\alpha_a = d \ln a / dT$, $\alpha_{hkl} = d \ln d_{hkl} / dT$, вдоль гексагональной оси c , перпендикулярно ей и направлению $[hkl]$, соответственно. Главные коэффициенты $\alpha_c(T)$ и $\alpha_a(T)$ при различных температурах были также определены из уравнений $\alpha_{hkl} = \alpha_a + (\alpha_c - \alpha_a) \cos^2$

Φ_{hkl} , где Φ_{hkl} угол между направлением $[hkl]$ и осью c . Использовали средние значения коэффициентов теплового расширения, полученных этими методами.

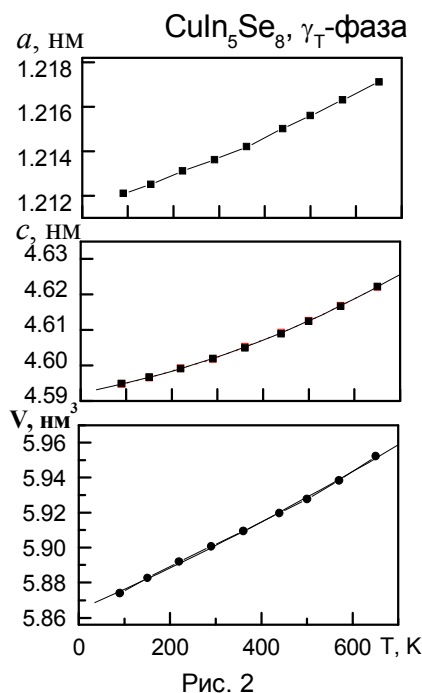


Рис. 2

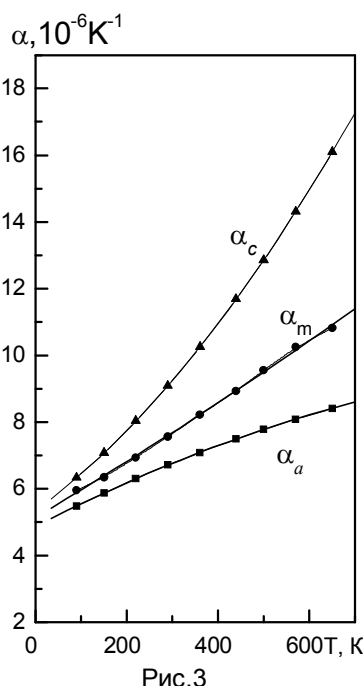


Рис.3

На рис.3 приведено изменение с температурой коэффициентов теплового расширения вдоль тригональной оси c (α_c), вдоль оси a (α_a), среднего для кристалла коэффициента расширения $\alpha_m = (2\alpha_a + \alpha_c)/3$, равного 1/3 объемного. Полученные результаты показывают, что тепловое расширение тригональной модификации соединения CuIn_5Se_8 анизотропно с большим коэффициентом расширения вдоль оси c , чем вдоль перпендикулярной оси при всех температурах измерения. При комнатной температуре $\alpha_a = 6.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 9.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_v = 22.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_m = 7.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. С

повышением температуры от 90 до 650 К коэффициенты увеличиваются: α_a от $5.5 \cdot 10^{-6}$ до $8.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; α_c от $6.3 \cdot 10^{-6}$ до $16.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, α_v от 18.4 до $32.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, α_m от $5.8 \cdot 10^{-6}$ до $11.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Средние для интервала температур 90 – 650 К коэффициенты равны $\bar{\alpha}_a = 7.30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\bar{\alpha}_c = 10.67 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\bar{\alpha}_m = 8.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\bar{\alpha}_v = 25.40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Анализ приведенных рентгеновских данных показывает, что тепловое расширение тригональной γ_T -модификации соединения CuIn_5Se_8 анизотропно, и в исследуемом интервале температур коэффициенты теплового расширения в направлении оси c (α_c) больше коэффициентов расширения вдоль перпендикулярной ей оси a (α_a), т.е. решетка расширяется преимущественно в направлении $[001]$. Наблюдаемый характер анизотропии теплового расширения в указанной γ_T -модификации CuIn_5Se_8 связан с особенностями кристаллической структуры этого слоистого полупроводника и указывает на более слабое межатомное взаимодействие вдоль оси c .

Литература

1. Boenke U.C., Kühn G. J. Mat. Science **22**, 9,1635 (1987).
2. Merino J.M., Mahanty S., Leon M., Diaz R., Rueda F., Martin J.L. Thin Solid Films **361-362**, 70 (2000).
3. Marin J.L., Marquez R., Guevara R., Wasim S.M., Delgado J.M., Rincon C., Perez S. et al. Jpn. J. Appl. Phys., **39-1**, 44 (2000).
4. Rincon C.A., Wasim S.M., Marin G., Marquez R., Nieves L., Perez G.S., Medina E. J. Appl. Phys. **90**, 4423 (2001).
5. Duran L., Guerrero C., Hernandez E., Delgado J.M., Contreras J., Wasim S.M., Rincon C.A. J. Phys. Chem. Solids. **64**, 9,1907 (2003).
6. Orlova N.S., Bodnar I.V., Kushner T.L. Cryst. Res. Technol. **38**, 125 (2003); JPCS **64**, 1907 (2003).