

Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$

© И.В. Боднар, И.А. Виктор, М.А. Жафар, С.А. Павлюковец

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Белоруссия

E-mail: chemzav@bsuir.by

(Получена 9 июня 2015 г. Принята к печати 1 июля 2015 г.)

На монокристаллах тройных соединений CuIn_5S_8 , FeIn_2S_4 и твердых растворах $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$, выращенных направленной кристаллизацией расплава, исследованы спектры пропускания в области края собственного поглощения. По зарегистрированным спектрам определена ширина запрещенной зоны указанных соединений и их твердых растворов, а также построена ее концентрационная зависимость. Установлено, что ширина запрещенной зоны с x изменяется нелинейно (с максимумом для среднего состава) и описывается квадратичной зависимостью.

1. Введение

Соединение CuIn_5S_8 относится к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке $\sim 25\%$. Из-за наличия большого количества дефектов электрические свойства указанного соединения слабо зависят от содержания примесей и сверхстехиометрических атомов, а также от радиационных воздействий. Соединение FeIn_2S_4 относится к магнитным полупроводникам типа $\text{MB}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ ($\text{M} — \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $\text{B}^{\text{III}} — \text{Al, Ga, In}$; $\text{C}^{\text{VI}} — \text{S, Se, Te}$). Указанные соединения перспективны для создания на их основе различных приборов микро- и нанoeлектроники: лазеров, модуляторов света и других устройств [1–9].

Ранее в работах [10–14] нами были исследованы некоторые физико-химические свойства соединений CuIn_5S_8 , FeIn_2S_4 , а также твердых растворов на основе этих соединений.

В данной работе представлены результаты исследования спектров пропускания в области края собственного поглощения, а также определения ширины запрещенной зоны монокристаллов CuIn_5S_8 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$. В литературе до настоящего времени для указанных материалов такие данные отсутствуют.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы тройных соединений CuIn_5S_8 , FeIn_2S_4 и твердые растворы $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$ выращивали направленной кристаллизацией расплава (вертикальный метод Бриджмена) из предварительно синтезированных двухтемпературным методом поликристаллических слитков.

Полученные двухтемпературным методом слитки измельчали и перегружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула заканчивалась цилиндрическим капилляром, обеспечивающим формирование монокристаллической затравки. К наружной ампуле

снизу приваривали кварцевый стержень, служивший держателем. После вакуумирования ампулы помещали в вертикальную однозонную печь с заданным температурным градиентом, в которой проводили выращивание монокристаллов. Температуру печи повышали до $\sim (1380–1420)$ К (в зависимости от соединения или состава твердого раствора) и выдерживали при этой температуре 2 ч. После указанного времени выдержки проводили направленную кристаллизацию, понижая температуру печи со скоростью $\sim (2–3)$ К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1020 К в течение 300 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы имели диаметр $\sim (14–18)$ мм и длину ~ 45 мм, были однородными и гомогенными.

Равновесность соединений CuIn_5S_8 , FeIn_2S_4 и гомогенность твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$ определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Образцы для рентгеновских измерений готовили путем измельчения монокристаллов и последующей их запрессовкой в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при измельчении монокристаллов, проводили их отжиг в вакууме при температуре 700 К.

Спектры пропускания соединений CuIn_5S_8 , FeIn_2S_4 и твердых растворов на их основе в области края фундаментального поглощения регистрировали на спектрофотометре „Сагу-500“ при температуре $T = 295$ К. Для измерений спектров пропускания из монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки перпендикулярно оси их роста, которые затем механически шлифовали и полировали с двух сторон до толщины ~ 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. Результаты и их обсуждение

Результаты микронных рентгеноспектральных измерений показали, что содержание компонент в выращенных кристаллах соединений CuIn_5S_8 , FeIn_2S_4 и твердых растворах $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$ удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте.

Проведенные рентгеновские исследования показали, что на дифрактограммах как тройных соединений, так и твердых растворов на их основе присутствуют индексы отражений, характерные для кубической структуры шпинели. Разрешение высокоугловых линий на указанных дифрактограммах свидетельствует о равновесности соединений и гомогенности твердых растворов. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов, равны $a = (10.612 \pm 0.005) \text{ \AA}$ для соединения FeIn_2S_4 и $a = (10.682 \pm 0.005) \text{ \AA}$ для CuIn_5S_8 . Изменение параметра a с составом (с x) происходит линейно в соответствии с законом Вегарда.

Спектры пропускания исследуемых монокристаллов представлены на рис. 1. Видно, что указанные спектры имеют сложный характер поведения в исследованной области длин волн. Спектр состоит из трех участков:

на первом участке начинается рост пропускания, затем происходит некоторое замедление роста пропускания, после чего начинается дальнейший рост пропускания.

Из зарегистрированных спектров пропускания (T_{opt}) рассчитывали коэффициент поглощения (α) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце [15]:

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

где R — коэффициент отражения, d — толщина образца.

В связи с отсутствием теоретических расчетов зонной структуры указанного класса материалов провести интерпретацию наблюдаемых полос в области края собственного поглощения весьма сложно. Однако можно предположить, что рост пропускания в области длин волн 500–1000 нм (для разных x) связан с началом межзонных переходов в исследованных монокристаллах. Увеличение пропускания в области длин > 1000 нм указывает на то, что край собственного поглощения как в кристаллах тройных соединений CuIn_5S_8 и FeIn_2S_4 , так и в твердых растворах на их основе обусловлен прямыми межзонными переходами.

На рис. 2 представлены спектральные зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от энергии фотона $\hbar\omega$ для соединений CuIn_5S_8 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$. Видно, что указанные зависимости имеют четко выраженные прямолинейные участки, что свидетельствует о равновесности выращенных монокристаллов соединений CuIn_5S_8 , FeIn_2S_4 и гомогенности твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$. Ширину запрещенной зоны определяли экстраполяцией прямолинейных участков зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от энергии фотона $\hbar\omega$ до пересечения с осью абсцисс.

Полученные нами значения ширины запрещенной зоны E_g составляют: 1.350 эВ для CuIn_5S_8 и 1.377 эВ для FeIn_2S_4 . Наши данные для исходных соединений удовлетворительно согласуются с данными [16,17].

Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$ при $T = 295 \text{ K}$ представлены на рис. 3. Видно, что E_g с x сначала возрастает от 1.350 эВ для соединения CuIn_5S_8 до 1.592 эВ для эквимольного состава ($x = 0.5$), после чего уменьшается до 1.377 эВ для соединения FeIn_2S_4 . Такое поведение ширины запрещенной зоны можно объяснить, по-видимому, перестройкой кристаллической решетки в твердых растворах. Известно, что соединение FeIn_2S_4 обладает структурой обращенной шпинели, а соединение CuIn_5S_8 — структурой нормальной шпинели. При образовании твердых растворов, вероятнее всего, происходит перестройка кристаллической решетки от обращенной шпинели, характерной для соединения FeIn_2S_4 , к структуре нормальной шпинели, характерной для соединения CuIn_5S_8 . Такая перестройка приводит, по-видимому, к усилению химической связи для указанных твердых растворов.

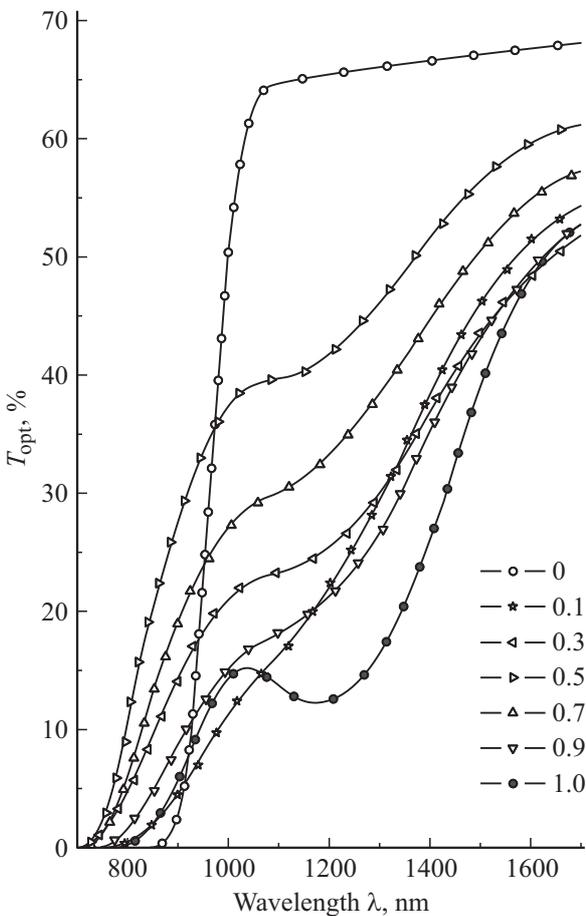


Рис. 1. Спектры пропускания монокристаллов соединений CuIn_5S_8 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$.

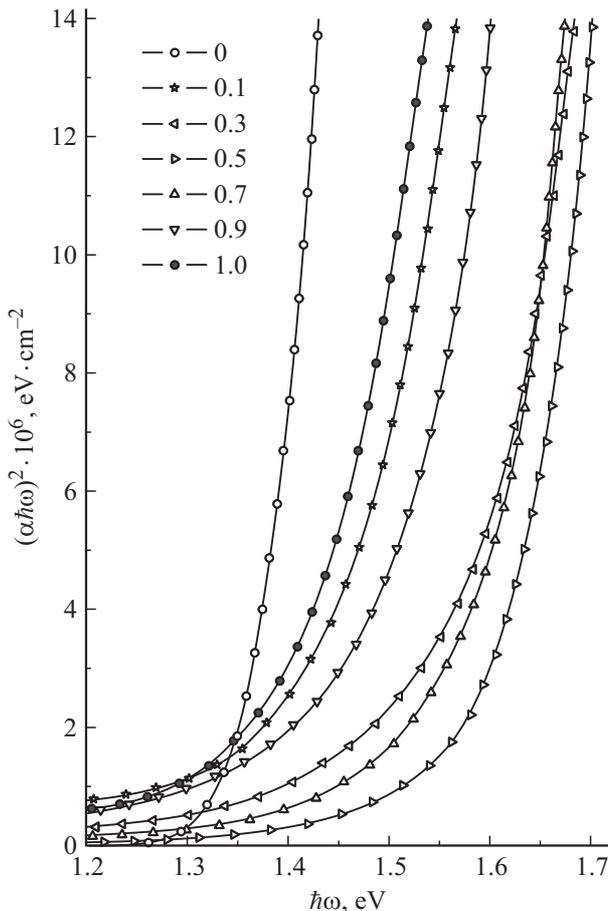


Рис. 2. Спектральные зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ для монокристаллов соединений CuIn_5S_8 , FeIn_2S_4 и твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$.

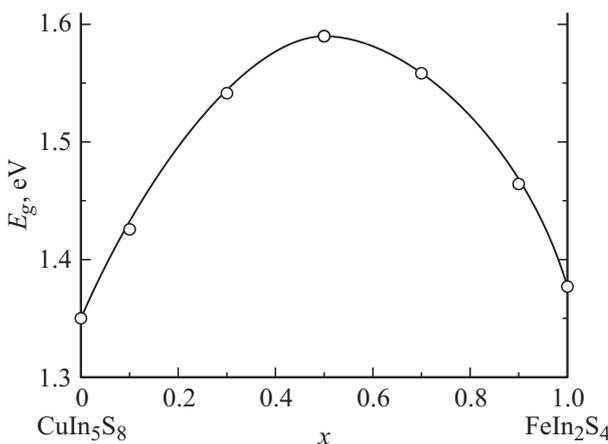


Рис. 3. Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны для монокристаллов твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$: точки — эксперимент, сплошная линия — расчет согласно (5).

Для описания поведения ширины запрещенной $E_g(x)$ для твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$ была использована квадратичная зависимость следующего

вида:

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

где E_A и E_B — ширина запрещенной зоны исходных соединений CuIn_5S_8 и FeIn_2S_4 , c — параметр нелинейности, который характеризует степень отклонения от линейной зависимости E_g для среднего состава ($x = 0.5$), определяемый из выражения

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

где

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

Представленная концентрационная зависимость E_g для твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$ при $T = 300$ К аналитически описывается следующим соотношением:

$$E_g(x) = 1.377 + 0.879x + 0.906x^2. \quad (5)$$

Расчетные значения $E_g(x)$ для твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$ на рис. 3 представлены сплошной линией. Видно, что экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с величинами, рассчитанными по выражению (2).

4. Заключение

Методом Бриджмена выращены монокристаллы тройных соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$. Определен состав полученных кристаллов, их кристаллическая структура, и исследованы спектры пропускания в области края собственного поглощения при $T = 295$ К. По спектрам пропускания определена ширина запрещенной зоны тройных соединений FeIn_2S_4 , CuIn_5S_8 и твердых растворов на их основе, построена ее концентрационная зависимость. Установлено, что $E_g(x)$ имеет максимум для эквимолярного состава.

Список литературы

- [1] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom. *Nature*, **402**, 790 (1999).
- [2] S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, H. Munekata. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4617 (1997).
- [3] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, K. Ohtani. *Nature*, **408**, 944 (2000).
- [4] Р.Н. Бекимбетов, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. *ФТП*, **21**, 1051 (1987).
- [5] Р.Н. Бекимбетов, Н.Н. Константинова, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров: *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **24** (12), 1969 (1988).
- [6] Н.Н. Нифтиев, О.Б. Тагиев, А.Г. Рустамов. *ФТП*, **24**, 758 (1990).
- [7] А.В. Ведяев. *УФН*, **172**, 1458 (2002).
- [8] E. Agostinelli, D. Fiorani, A.M. Testa. *Fundamental and Applicative Aspects of Disordered Magnetism* (World Scientific Publ. Co, Singapore, 1988) p. 30.

- [9] V. Sagredo, M.C. Moron, L. Betancouri, G.E. Delgado. *J. Magn. Mater.*, **312**, 294 (2007).
- [10] И.В. Боднар, С.А. Павлюковец, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **49**, 1553 (2009).
- [11] И.В. Боднар, Ю.А. Федотова, М.А. Новикова. *Неорг. матер.*, **47**, 156 (2011).
- [12] И.В. Боднар, С.А. Павлюковец. *ФТП*, **45**, 1450 (2011).
- [13] И.В. Боднар, С.В. Труханов. *ФТП*, **48**, 725 (2014).
- [14] И.В. Боднар. *ФТП*, **46**, 620 (2012).
- [15] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [16] A. Usujama, S. Takeuchi, S. Endo, T. Irie. *J. Appl. Phys.*, **20**, L 505 (1981).
- [17] M. Sugiyama, N. Mitani, K. Yoshino, T. Ikari, H. Nakanishi, S.F. Chichibu. *Jpn. Appl. Phys.*, **39S**, 96 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Concentration dependence of $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$ solid solutions band gap

I.V. Bodnar, I.A. Victorov, M.A. Jaafar, S.A. Pauliukavets

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

Abstract Transmittance spectra of CuIn_5S_8 , FeIn_2S_4 single crystals and $(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x} \cdot (\text{FeIn}_2\text{S}_4)_x$ solid solutions grown by directional crystallization of the melt were studied in the absorption edge region. The band gap of the indicated compounds and their solid solutions was determined from the spectra and its concentration dependence was found. It was established, that the band gap changes linearly with composition (with x), with a maximum for medium composition, and is described by square dependence.