

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

© И.В. Боднар[†], 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 In_2S_3 , CuIn_5S_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 In_2S_3 и CuIn_5S_8 кристаллизуются в структуре шпинели и относятся к дефектным полупроводникам с концентрацией вакансий в катионной подрешетке, составляющей 33% для In_2S_3 и 25% для CuIn_5S_8 [1–4]. Интерес к указанным соединениям вызван следующими обстоятельствами: а) соединения In_2S_3 и CuIn_5S_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 In_2S_3 и 1.35 эВ для CuIn_5S_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 CdS на In_2S_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 In_2S_3 , CuIn_5S_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 $\sim 100 \text{ К/ч}$ до $\sim 1380\text{--}1400 \text{ К}$, выдерживали 2–3 ч, после чего проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью $\sim 2 \text{ К/ч}$ до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1070 К в течение 240 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы соединений In_2S_3 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ были диаметром $\sim (14\text{--}20)$ мм и длиной до 40 мм.

Равновесность монокристаллов определяли рентгеновским методом. Угловые положения линий дифракционного спектра записывали на рентгеновском аппарате ДРОН-3М в CuK_α -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

[†] E-mail: chemzav@bsuir.by

пластинки перпендикулярно оси роста кристалла, которые затем механически шлифовали и полировали с двух сторон до толщин ~ 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 In_2S_3 , CuIn_5S_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 In_2S_3 , CuIn_5S_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 In_2S_3 и $(10.682 \pm 0.005) \text{ \AA}$ для CuIn_5S_8 . Установлено, что изменение параметра элементарной ячейки с параметром состава x происходит линейно в соответствии с законом Vegарда.

По зарегистрированным спектрам пропускания (\tilde{T}) рассчитывали коэффициент поглощения (α) 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 In_2S_3 , CuIn_5S_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 In_2S_3 2.09, 2.22 эВ, для соединения CuIn_5S_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 In_2S_3 и CuIn_5S_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].

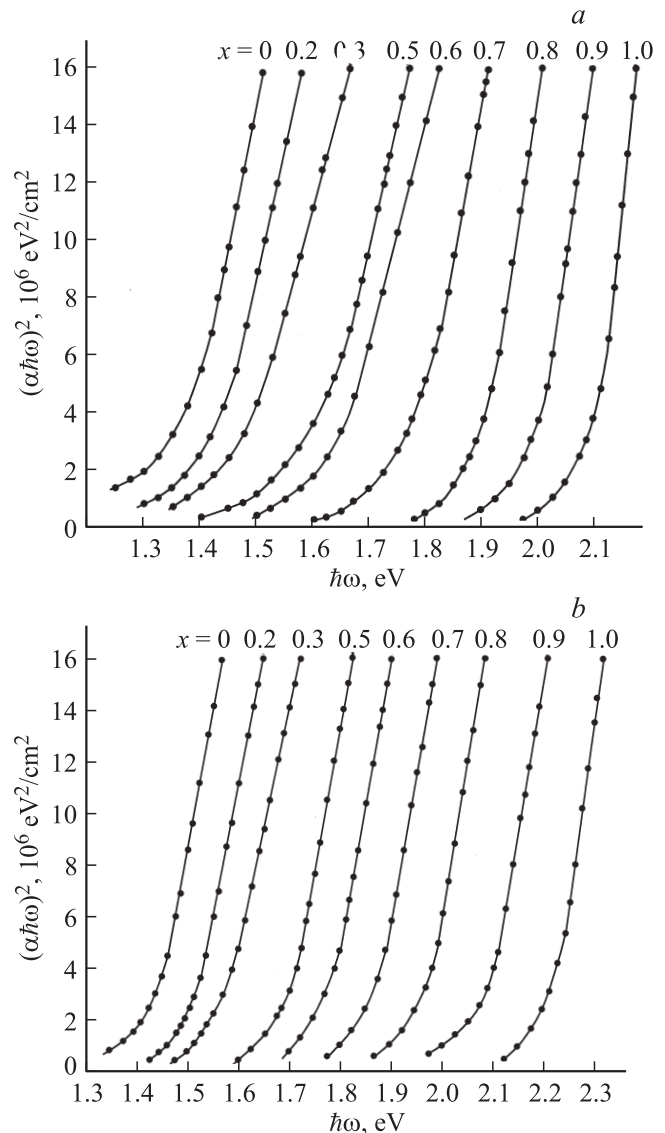


Рис. 1. Спектральные зависимости $(\alpha\hbar\omega)^2$ для кристаллов соединений In_2S_3 , CuIn_5S_8 и твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ при 80 (а) и 295 К (б).

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

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

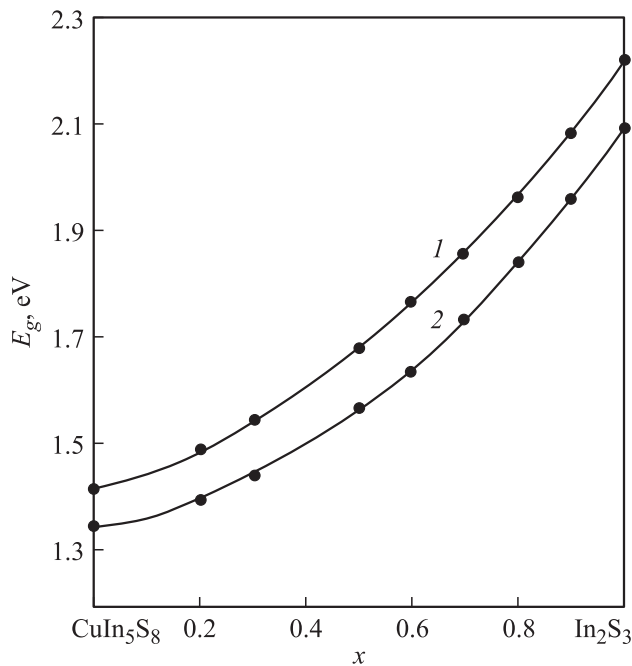


Рис. 2. Зависимости от состава ширины запрещенной зоны твердых растворов $(\text{In}_2\text{S}_3)_x(\text{CuIn}_5\text{S}_8)_{1-x}$ при 80 (1) и 295 К (2): точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет согласно (2).

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 In_2S_3 , CuIn_5S_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 In_2S_3 и CuIn_5S_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