

03,04

## Диэлектрические свойства монокристалла $\text{CuInS}_2$ в переменных электрических полях радиочастотного диапазона

© С.Н. Мустафаева<sup>1</sup>, М.М. Асадов<sup>2</sup>, Д.Т. Гусейнов<sup>1</sup>, И. Касымоглу<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики НАН Азербайджана,  
Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана,  
Баку, Азербайджан

E-mail: solmust@gmail.com, mirasadov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 15 декабря 2014 г.)

Приведенные экспериментальные результаты по изучению частотной зависимости диэлектрических коэффициентов и проводимости выращенных монокристаллов  $\text{CuInS}_2$  позволили установить релаксационный характер дисперсии, природу диэлектрических потерь, прыжковый механизм переноса заряда, оценить параметры локализованных состояний, такие как плотность состояний вблизи уровня Ферми и их энергетический разброс, среднее время и расстояние прыжков, а также концентрацию глубоких ловушек, ответственных за проводимость на переменном токе.

### 1. Введение

Полупроводниковые соединения типа  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  привлекают интерес исследователей в силу своих фотовольтаических свойств для применений их в качестве материалов высокоэффективных фотоэлектрических устройств, а также активных элементов солнечных батарей. Одним из представителей этого типа соединений является  $\text{CuInS}_2$ .  $\text{CuInS}_2$  является прямым зонным полупроводником с шириной запрещенной зоны  $E_g = 1.55$  eV и имеет высокий коэффициент оптического поглощения ( $k \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) [1–3].

Соединение  $\alpha\text{-CuInS}_2$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии типа халькопирита с параметрами кристаллической решетки  $a = (5.5220 \pm 0.0013) \text{ \AA}$ ;  $c = (11.1320 \pm 0.0026) \text{ \AA}$  [4]. Согласно приведенной в [5] фазовой диаграмме  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$  соединение  $\text{CuInS}_2$  является фазой переменного состава и имеет три полиморфные модификации:  $\gamma\text{-CuInS}_2$  (сфалерит),  $\beta\text{-CuInS}_2$  (сфалерит–вюрцит) и  $\alpha\text{-CuInS}_2$  (халькопирит), соответственно с температурами фазовых переходов 1248, 1318 К и температурой плавления 1363 К.

Изучение диэлектрических свойств и электропроводности полупроводниковых кристаллов, в частности многокомпонентных халькогенидов [6,7], на постоянном и переменном токе дает информацию о природе процессов переноса заряда, о локализованных состояниях в запрещенной зоне, а также позволяет определить механизм диэлектрических потерь. Для установления механизма электропроводности на переменном токе весьма существенно знание частотной зависимости электрофизических параметров. В этом плане монокристаллы  $\text{CuInS}_2$  до настоящего времени не изучены.

Целью работы явилось изучение электрических и диэлектрических свойств полученных нами монокристаллов  $\alpha\text{-CuInS}_2$  в переменных электрических полях, установление механизма переноса заряда, природы ди-

электрических потерь и определение параметров локализованных в запрещенной зоне состояний.

### 2. Эксперимент

В данном разделе рассматривается низкотемпературная  $\alpha$ -модификация соединения  $\text{CuInS}_2$ .  $\text{CuInS}_2$  получен нами методом двухтемпературного синтеза из особо чистых химических элементов: Cu — 5N (99.999%), In — 5N–7N (99.9999%) и S — ОСЧ 15–3 (99.99%); серу неоднократно очищали методом сублимации в вакууме. Синтез проводился в вакуумированных до  $10^{-3}$  Па кварцевых ампулах путем непосредственного сплавления компонентов (Cu, In и S), взятых в стехиометрическом количестве, соответствующем составу  $\text{CuInS}_2$ . Завершенность синтеза и гомогенность полученного слитка  $\text{CuInS}_2$ , а также его индивидуальность контролировали методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов (ДТА и РФА). Температура плавления синтезированного соединения  $\text{CuInS}_2$  составляла  $1365 \pm 3$  К.

Полученный слиток  $\text{CuInS}_2$  измельчали в порошок и загружали в кварцевую ампулу с внутренним диаметром 14 мм. После этого ампулу эвакуировали, запаивали и размещали в вертикальную двухзонную печь с независимым управлением температурой зон установки для выращивания монокристаллов методом Бриджмена. В верхней зоне печи температуру поддерживали в интервале 1370–1350 К, а в нижней зоне 1230–1220 К. Градиент температуры между зонами был 120–50 К/см. В установке ампула двигалась через зону градиента температур со скоростью 0.15 мм/ч. Гомогенизацию полученных кристаллов  $\text{CuInS}_2$  проводили из нижней зоны печи путем охлаждения кристаллов со скоростью  $\sim 2$  К/ч до 800 К, а затем выключенную печь охлаждали до комнатной температуры. Последний ре-

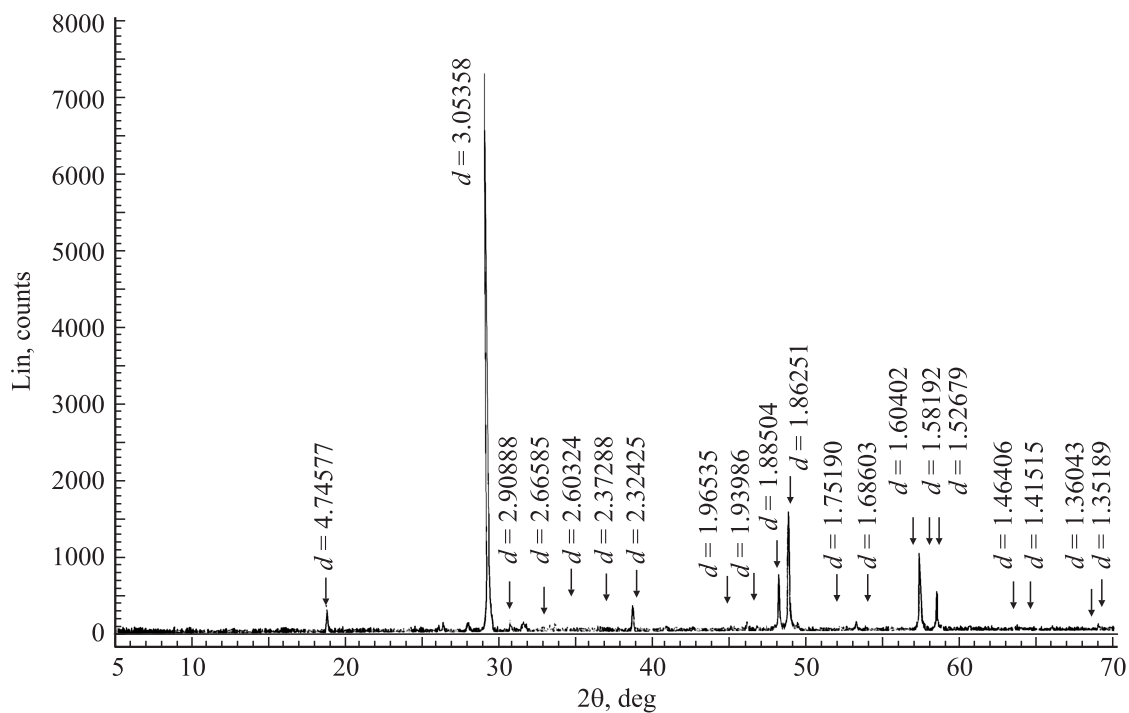


Рис. 1. Дифрактограмма порошкового образца  $\text{CuInS}_2$  при комнатной температуре.

жим был применен для того, чтобы устранить тепловые напряжения, которые являются причинами образования трещин в монокристалле. Таким образом, были получены монокристаллы  $\text{CuInS}_2$ .

Рентгенографическое исследование полученных кристаллов  $\text{CuInS}_2$  было проведено на порошковом автодифрактометре типа D8-ADVANCE в режиме  $0.5^\circ < 2\theta < 80^\circ$  ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение;  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) при 40 kV и 40 mA. Полученные рентгено-дифракционные данные обработаны и уточнены по программам EVA и TOPAZ. Угловое разрешение записи составляло  $0.1^\circ$ . Ошибки определения углов отражений не превышали  $\Delta\theta = \pm 0.02^\circ$ . Типичная дифрактограмма порошкового образца  $\text{CuInS}_2$  при комнатной температуре приведена на рис. 1.

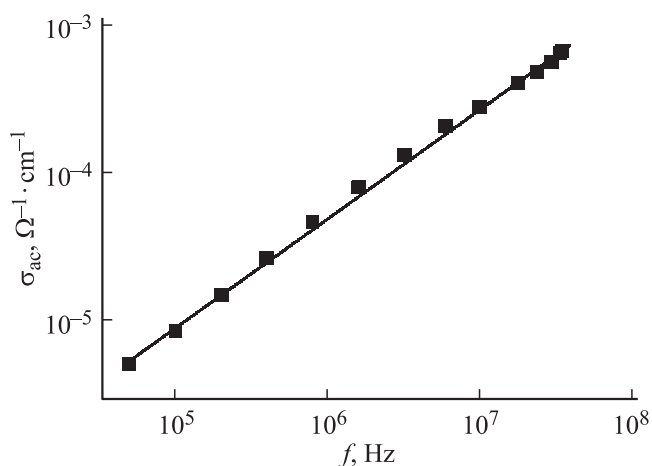
Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллическая структура полученных образцов  $\text{CuInS}_2$  низкотемпературной модификации соответствует тетрагональной сингонии с параметрами кристаллической решетки:  $a = b = 5.3317 \pm 0.0011 \text{ \AA}$ ;  $c = 10.4130 \pm 0.0020 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Отличие этих параметров решетки от литературных данных [4,5] можно связать с отклонением состава соединения  $\text{CuInS}_2$  от стехиометрии. В настоящей работе режимы кристаллизации для стехиометрического состава  $\text{CuInS}_2$  подбирали, исходя из фазовой диаграммы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$ .

Образцы из монокристаллов  $\text{CuInS}_2$  для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве обкладок был использован вплавленный индий. Толщина монокристаллических образцов из  $\text{CuInS}_2$  составляла 0.1 см.

Диэлектрические коэффициенты монокристаллов  $\text{CuInS}_2$  измерены резонансным методом с помощью измерителя добротности ВМ-560. Диапазон частот переменного электрического поля составлял  $5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ . В процессе электрических измерений образцы помещались в экранированную камеру. Все диэлектрические измерения проведены при 300 К. Амплитуда приложенного к образцам переменного электрического поля соответствовала омической области вольт-амперной характеристики. Точность определения резонансных значений емкости и добротности ( $Q = 1/\text{tg } \delta$ ) измерительного контура ограничена ошибками, связанными со степенью разрешения отсчетов по приборам. Градуировка конденсатора имела точность  $\pm 0.1 \text{ pF}$ . Воспроизводимость положения резонанса составляла по емкости  $\pm 0.2 \text{ pF}$ , а по добротности  $\pm 1.0 - 1.5$  деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли 3–4% для  $\epsilon$  и 7% для  $\text{tg } \delta$  [6,7].

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены экспериментальные результаты изучения частотно-зависимой  $ac$ -проводимости монокристалла  $\text{CuInS}_2$  при 300 К. В частотной области  $5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$   $ac$ -проводимость  $\text{CuInS}_2$  изменялась по закону  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ . Полученный нами закон  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$  свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности



**Рис. 2.** Частотно-зависимая проводимость монокристалла  $\text{CuInS}_2$  при  $T = 300 \text{ K}$ .

уровня Ферми [8]

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N_F^2 a^5 f \left[ \ln \left( \frac{v_{ph}}{f} \right) \right]^4, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $k$  — постоянная Больцмана;  $N_F$  — плотность состояний вблизи уровня Ферми;  $a = 1/\alpha$  — радиус локализации;  $\alpha$  — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда  $\psi \sim e^{-\alpha r}$ ;  $v_{ph}$  — фононная частота.

Используя формулу (1) по экспериментально найденным значениям  $\sigma_{ac}(f)$  вычислили плотность состояний на уровне Ферми  $N_F$ . Вычисленное значение  $N_F$  для кристалла  $\text{CuInS}_2$  составляло  $N_F = 2.1 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ . При вычислениях  $N_F$  значение  $v_{ph}$  взято равным  $10^{12} \text{ Hz}$ , а за радиус локализации принято значение  $a = 30 \text{ \AA}$  по аналогии с монокристаллом  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$  [9]. Как видно, для  $N_F$  было получено довольно высокое значение.

По теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков ( $R$ ) определяется по следующей формуле:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left( \frac{v_{ph}}{f} \right). \quad (2)$$

Вычисленное по формуле (2) значение  $R$  для кристалла  $\text{CuInS}_2$  составляло  $165 \text{ \AA}$ . Это значение  $R$  примерно в 5.5 раз превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в монокристалле  $\text{CuInS}_2$ . Значение  $R$  позволило по формуле

$$t^{-1} = v_{ph} \cdot \exp(-2\alpha R) \quad (3)$$

определить среднее время прыжков в монокристалле  $\text{CuInS}_2$ :  $t = 5.7 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ . По формуле [8]

$$\Delta E = 3/2\pi R^3 \cdot N_F \quad (4)$$

в  $\text{CuInS}_2$  оценен энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний:  $\Delta E = 0.005 \text{ eV}$ .

А по формуле

$$N_t = N_F \cdot \Delta E \quad (5)$$

определена концентрация глубоких ловушек в  $\text{CuInS}_2$ , ответственных за  $ac$ -проводимость:  $N_t = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

На рис. 3 приведены частотные зависимости действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) частей комплексной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ ) образца  $\text{CuInS}_2$  (кривые 1 и 2 соответственно). Как видно из рис. 3, обе составляющие претерпевают значительную частотную дисперсию, носящую релаксационный характер. По мере увеличения частоты от  $5 \cdot 10^4$  до  $3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$  значение  $\epsilon'$  уменьшалось почти в 3 раза, а значение  $\epsilon''$  — более чем в 5 раз.

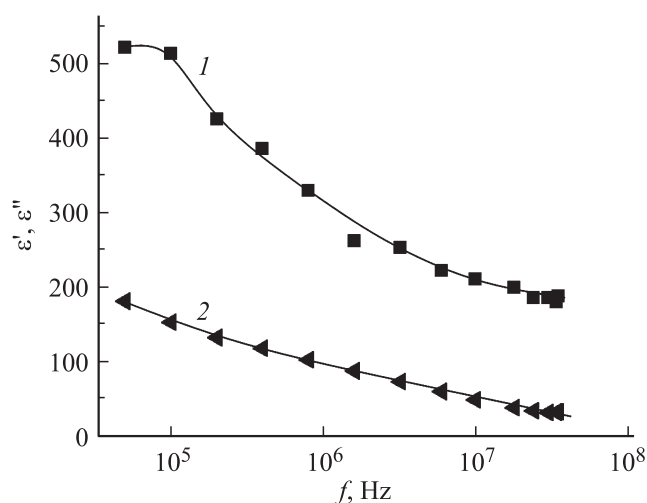
Поведение диэлектрической проницаемости полупроводников, в которых происходит прыжковый обмен зарядами между дефектами, теоретически было рассмотрено в работе [10]. В частности, для полупроводников с большими концентрациями дефектов была получена следующая зависимость диэлектрической проницаемости от частоты электрического поля

$$\epsilon(f) \sim f^{-(\beta+2)} \quad (6)$$

где  $(\beta + 2) = -\gamma$ . При этом распределение дефектов по временам жизни подчиняется закономерности

$$n(\tau) \sim \tau^\beta. \quad (7)$$

Отсюда следует, что в полупроводниках с большой концентрацией глубоких центров должна наблюдаться дисперсия диэлектрической проницаемости. Как видно из формулы (6) при  $\beta > -2$  должна наблюдаться нормальная дисперсия, а при  $\beta < -2$  — аномальная дисперсия (при  $\beta = -2$  дисперсия отсутствует). Величины  $\beta$  и  $\gamma$  можно определить из экспериментальной



**Рис. 3.** Частотная дисперсия действительной (1) и мнимой (2) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости монокристалла  $\text{CuInS}_2$ .

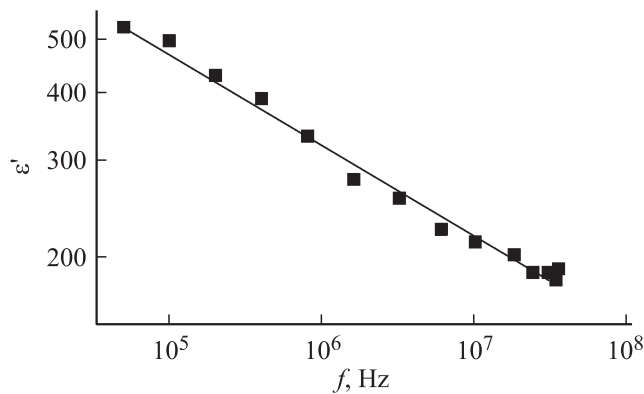


Рис. 4. Зависимость  $\lg \varepsilon'$  от  $\lg f$  для образца  $\text{CuInS}_2$ .

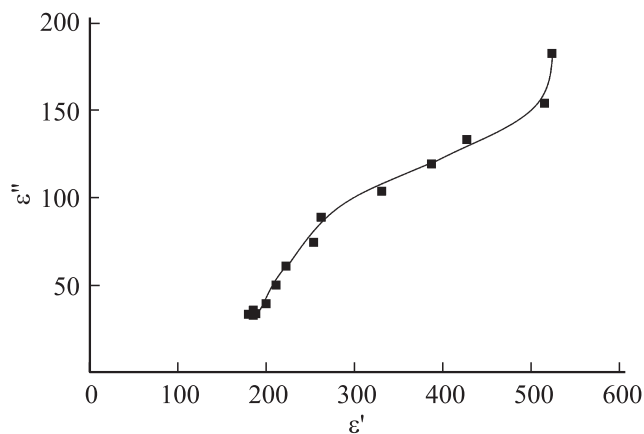


Рис. 5. Представление диэлектрического спектра  $\text{CuInS}_2$  на комплексной плоскости при различных частотах ( $T = 300 \text{ K}$ ).

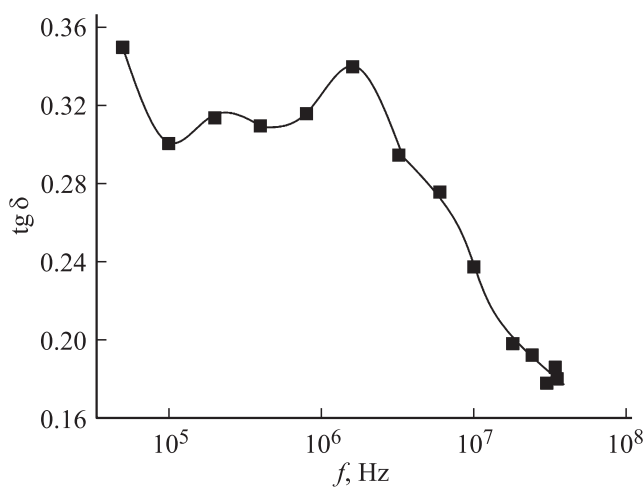


Рис. 6. Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь в монокристалле  $\text{CuInS}_2$ .

зависимости  $\varepsilon'(f)$ . Перестроенная в двойном логарифмическом масштабе зависимость  $\varepsilon'(f)$  для монокристалла  $\text{CuInS}_2$  показана на рис. 4. Как видно из этого рисунка зависимость  $\lg \varepsilon'$  от  $\lg f$  во всей изученной области частот характеризуется одним наклоном  $\gamma = -0.17$ . В этом случае  $\beta = -1.83$ , т.е. в монокристалле  $\text{CuInS}_2$  в частотном диапазоне  $5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$  имеет место нормальная дисперсия, а распределение дефектов по временам жизни  $n(\tau) \sim \tau^{-1.83}$ .

На рис. 5 в виде диаграммы Дэвидсона–Коула представлена зависимость  $\varepsilon''$  от  $\varepsilon'$  при изменении частоты для фиксированной температуры ( $T = 300 \text{ K}$ ). Форма этой диаграммы свидетельствует о наличии одного типа релаксаторов в образце  $\text{CuInS}_2$  в диапазоне частот  $2 \cdot 10^5 - 3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ .

В этой области частот на дисперсионной кривой тангенса угла диэлектрических потерь в  $\text{CuInS}_2$  (рис. 6) при  $f = 1.6 \cdot 10^6 \text{ Hz}$  наблюдался максимум, свидетельствующий о том, что в изученном монокристалле имеют место релаксационные потери [11]. Последующий спад  $\text{tg } \delta$  с частотой обусловлен вкладом потерь сквозной проводимости при высоких частотах ( $f \geq 10^7 \text{ Hz}$ ).

#### 4. Заключение

В выращенных монокристаллах  $\text{CuInS}_2$  изучены частотные зависимости действительной ( $\varepsilon'$ ) и мнимой ( $\varepsilon''$ ) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и  $ac$ -проводимости ( $\sigma_{ac}$ ) в области частот  $f = 5 \cdot 10^4 - 3.5 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ . Установлено, что в указанном диапазоне частот в  $\text{CuInS}_2$  имела место релаксационная диэлектрическая дисперсия. В области частот  $f = 5 \cdot 10^4 - 10^7 \text{ Hz}$  наблюдались релаксационные потери, сменяющиеся при  $f \geq 10^7 \text{ Hz}$  потерями сквозной проводимости. Во всей изученной области частот  $ac$ -проводимость монокристалла  $\text{CuInS}_2$  подчинялась закономерности  $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ , характерной для прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены плотность ( $N_F$ ) и энергетический разброс ( $\Delta E$ ) этих состояний  $N_F = 2.1 \cdot 10^{19} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\Delta E = 0.005 \text{ eV}$ , среднее время ( $t$ ) и расстояние ( $R$ ) прыжков  $t = 5.7 \cdot 10^{-8} \text{ s}$  и  $R = 165 \text{ \AA}$ .

#### Список литературы

- [1] И.Х. Хабибуллин, В.Л. Матухин, В.Л. Ермаков, О.И. Гнездилов, Б.В. Корзун, Е.Б. Шмидт. ФТП **43**, 1, 3 (2009).
- [2] К.М.А. Hussain, J. Podder, D.K. Saha, M. Ichimura. Ind. J. Pure Appl. Phys. **50**, 117 (2012).
- [3] В.В. Брус, И.Г. Орлецкий, М.И. Илашук, П.Д. Марьянчук. ФТП **48**, 8, 1075 (2014).
- [4] В. Tell, J.L. Shay, H.M. Kasper. Phys. Rev. B. **6**, 3008 (1972).

- [5] Vasyi Tomashik. Cu–In–S (Copper–Indium–Sulfur) / Eds G. Effenberg, S. Ilyenko. Springer Materials — The Landolt–Bornstein Database. DOI:10.1007/10915981\_24.
- [6] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, Д.Т. Гусейнов. ФТТ **56**, 2, 279 (2014).
- [7] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, А.И. Джаббаров. ФТТ **56**, 6, 1055 (2014).
- [8] Н. Мотт, Е. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических материалах. Мир, М. (1974). 472 с.
- [9] С.Н. Мустафаева, М.М. Асадов, Д.Т. Гусейнов. Неорган. материалы **47**, 8, 936 (2011).
- [10] П.В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Ю. Шостак, Ю. Сидоренко, А. Родзик. ФТП **34**, 10, 1174 (2000).
- [11] В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. Материалы электронной техники. СПб–М.–Краснодар (2004). 368 с.