

09,06

## Электрические и фотоэлектрические свойства $\text{CuInAsSe}_3$

© Ф.С. Габитов<sup>1</sup>, Е.М. Зобов<sup>1</sup>, Л.А. Сайпулаева<sup>1</sup>, А.Г. Алибеков<sup>1</sup>, Н.В. Мельникова<sup>2</sup>, О.Л. Хейфец<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики ДагНЦ РАН,  
Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Институт естественных наук Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: a.abdulabek@gmail.com

(Поступила в Редакцию 22 декабря 2014 г.)

Представлены первые результаты исследования электрических и фотоэлектрических свойств поликристаллического соединения  $\text{CuInAsSe}_3$ . Определены спектральные и температурные области фоточувствительности кристаллов. Изучено поведение диэлектрической проницаемости, электропроводности, комплексного сопротивления, комплексной проводимости в диапазоне частот 1 Hz–32 MHz при температурах 10–400 K. Установлено, что материал обладает сегнетоэлектрическими свойствами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-02-00633-а).

### 1. Введение

Многокомпонентные материалы на основе халькогенидов индия, меди, серебра, такие как  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{AgInS}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$ ,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , проявляют сочетание интересных электрических, оптических, магнитных, механических и других физических свойств [1–8]. В частности, некоторые из них, в том числе материалы из систем  $\text{Cu-In-Se}$  и  $\text{Cu-In-As-Se}$ , при низких температурах и при высоких давлениях обладают отрицательным магнетосопротивлением [9–11]. Многие материалы, основанные на халькогенидах индия и меди, обладают высокой фоточувствительностью и находят применение в фотонике [12]. Всестороннее исследование физических свойств многокомпонентных халькогенидных материалов позволит выявить природу особенностей физических характеристик, а также будет способствовать обоснованию возможностей их практического применения. Ранее нами были представлены результаты исследований фотоэлектрических свойств материалов  $\text{CuInAsS}_3$  и  $\text{CuSnAsSe}_3$  [13], относящихся к перечисленным выше системам и обладающих ионным переносом и сегнетоэлектрическими свойствами.

Цель настоящей работы — исследовать фотоаквационные явления (фотопроводимость, фотоэдс) в поликристаллическом  $(\text{InSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  с  $x = 0.5$ , что соответствует формуле  $\text{CuInAsSe}_3$ , а также частотные (в интервале от 1 Hz до 32 MHz) и температурные (в области 10–400 K) зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости материала.

### 2. Материалы и методы исследования

Синтез материала осуществлялся путем сплавления исходных компонентов (в качестве исходных материалов применялись реактивы высокой чистоты, не ниже осч) в кварцевых контейнерах, обескислороженных с помощью

отжига с титановой губкой, в режиме ступенчатого нагрева. Сначала (после помещения шихты в кварцевую ампулу) делали тонкую перетяжку. Затем в образовавшуюся новую верхнюю часть ампулы добавляли титановую губку, занимающую примерно такой же объем, что и шихта, делали вторую перетяжку, эвакуировали весь объем до остаточного давления  $10^{-4}$  Pa, заполняли сверхчистым аргоном до  $0.5 \cdot 10^5$  Pa и переплавляли вторую перетяжку. Перед тем как окончательно эвакуировать объем с шихтой, проводили обескислороживание с помощью отжига с титановой губкой, используя для этого горизонтальную трубчатую печь, создавая градиент температур (нагревали часть ампулы с титановой губкой, охлаждая перетяжку и поддерживая температуру шихты на уровне комнатной). Для синтеза использовались муфельные печи. Максимальная температура синтеза составляла 1323 K. Для получения однородных по составу кристаллов проводился гомогенизирующий отжиг слитков при 1163 K. Для исследования поверхности использовался растровый электронный микроскоп Philips SEM 515 (при ускоряющем напряжении 30 kV). Рентгенографическая аттестация синтезированных соединений проводилась на рентгеновских дифрактометрах Shimadzu XRD 6000 и Shimadzu XRD 7000 (монокроматическое излучение  $\text{CuK}\alpha$ ).

Электрические свойства исследовались в интервале температур 10–400 K в двухэлектродной ячейке, помещенной в термостат с гелиевой атмосферой. При исследовании электрических свойств высокоомных материалов на переменном токе в экспериментальные результаты вклад вносят как сопротивление самого образца, так и электродный импеданс. Для выяснения влияния электродных процессов проведены измерения импеданса в области частот переменного тока 1 Hz–32 MHz с помощью универсального анализатора частотного отклика Solartron 1260A. Измерения проводились по группе программно выбранных по частоте точек при амплитуде возбуждающего сигнала 100 mV с точностью 0.1%.

Исследования фотопроводимости (ФП) кристаллов  $\text{CuInAsSe}_3$  проводились на нескольких образцах, вырезанных из одного моноблока. Типичные размеры образцов  $4.0 \times 1.0 \times 3.0 \text{ mm}$ . Измерения спектров фотопроводимости в диапазоне  $h\nu = 0.4\text{--}1.8 \text{ eV}$  выполнялись методом синхронного детектирования при напряжениях на образцах из области линейности „темновой“ вольт-амперной характеристики. Регистрация величины ФП на частоте модуляции осуществлялась селективным нановольтметром UNIPAN-233. Измерения температурной зависимости ФП и темнового тока проводились в интервале  $T = 90\text{--}350 \text{ K}$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Структура  $\text{CuInAsSe}_3$ . Соединение  $\text{CuInAsSe}_3$ , так же как и  $\text{CuInAsS}_3$  [13], кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Параметры решетки  $a = 5.7967 \text{ \AA}$ ;  $c = 11.5471 \text{ \AA}$ . На дифрактограмме  $\text{CuInAsSe}_3$  (рис. 1) присутствует серия линий структуры халькопирита. Соединение имеет серый цвет и металлический блеск, температура плавления  $910^\circ\text{C}$ .

3.2. Электрические свойства  $\text{CuInAsSe}_3$ . Анализ результатов импедансных исследований позволил выявить области частот, характеризующие объемные свойства образцов. Годографы импеданса при частотах, превышающих граничные, аппроксимируются дугами полуокружностей, проходящими через начало координат, и хорошо описываются модельной электротехнической схемой, содержащей параллельно соединенные конденсатор и резистор. С уменьшением температуры граничные частоты уменьшаются, а радиусы окружностей растут. При фиксированных частотах переменного тока, принадлежащих области частот, где влиянием электродных процессов можно пренебречь, в диапазоне температур  $10\text{--}400 \text{ K}$  измерены электропроводность и диэлектрическая проницаемость. Величина диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  рассчитывалась по значениям электрической емкости  $C$ , измеренной по параллельной

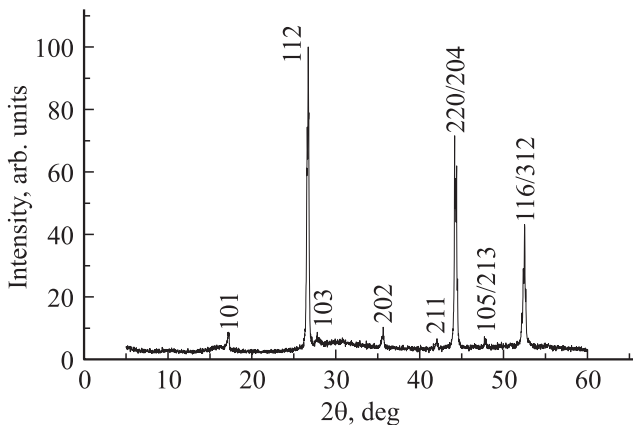


Рис. 1. Дифрактограмма соединения  $\text{CuInAsSe}_3$  (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ).

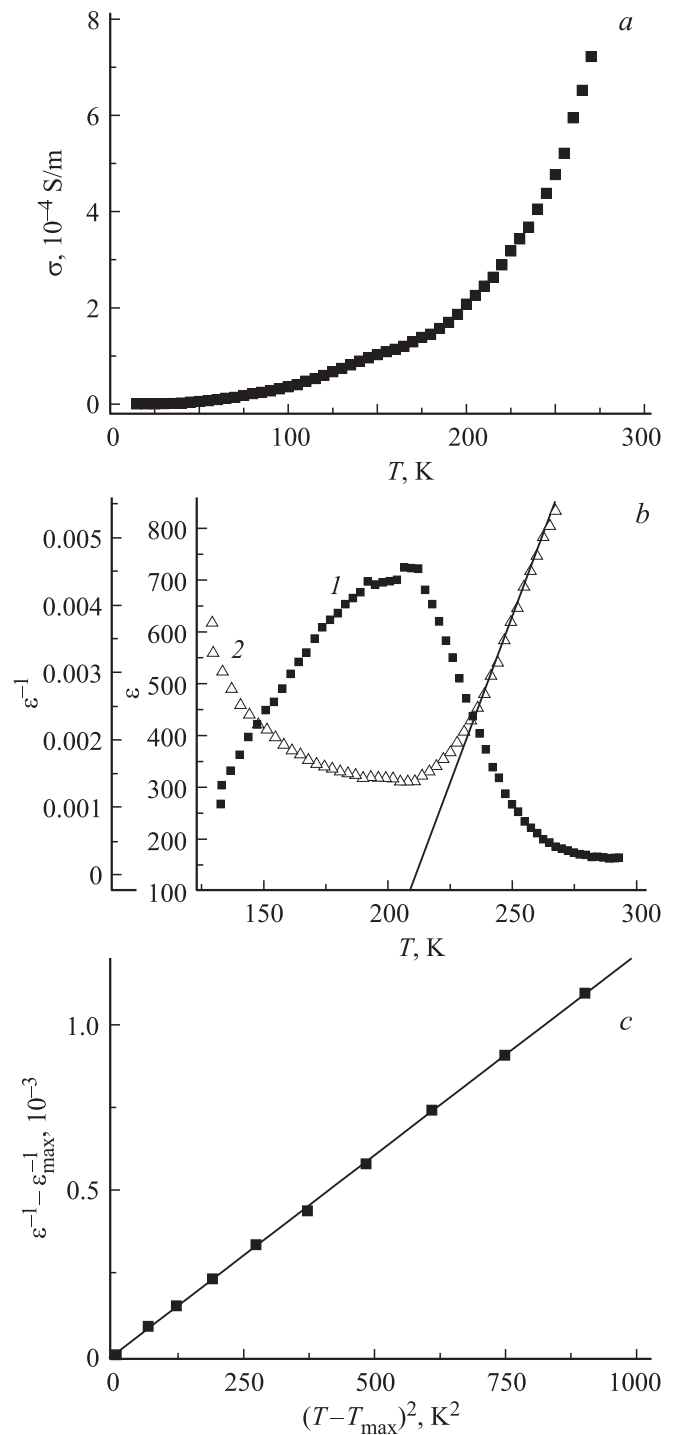


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности  $\sigma$  (a), диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (1) и обратной ей величины  $\epsilon^{-1}$  (2) (b), зависимость  $\epsilon^{-1} - \epsilon_{\text{max}}^{-1}$  от  $(T - T_{\text{max}})^2$  (c) для поликристаллического  $\text{CuInAsSe}_3$ , измеренные на частоте  $8 \text{ kHz}$ .

схеме замещения, по формуле  $\epsilon = (Cd)/(S\epsilon_0)$ , где  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная вакуума,  $d$  и  $S$  — толщина образца соответственно и площадь одной контактной поверхности образца. Температурные зависимости удельной электропроводности и диэлектрической проницае-

мости  $\text{CuInAsSe}_3$ , а также величины, обратной диэлектрической проницаемости, измеренные при частотах, принадлежащих области, характеризующей объемные свойства образцов, представлены на рис. 2, а и б.

Исследования электропроводности и диэлектрической проницаемости в ячейках с разными электродами показали, что в области 190–220 К наблюдается максимум на температурной зависимости  $\varepsilon(T)$ , в этой же температурной области происходит смена энергии активации электропроводности, с ростом температуры от 285 К диэлектрическая проницаемость увеличивается. Зависимость диэлектрической проницаемости в окрестности максимального значения описывается выражением

$$\varepsilon^{-1} = \varepsilon_{\max}^{-1} + ((T - T_{\max})^2 / (2\varepsilon_{\max}\beta^2)),$$

где  $\varepsilon_{\max}$  — максимальное значение диэлектрической проницаемости, достигаемое при  $T_{\max}$ ;  $\beta$  — параметр размытия перехода (его оценка с помощью зависимости  $\varepsilon^{-1} - \varepsilon_{\max}^{-1} = f(T - T_{\max})^2$ , рис. 2, с, дает значение 24 К). При температурах, близких к  $T_{\max}$ , наблюдается квадратичная зависимость  $\varepsilon^{-1}(T)$ . При температурах, превосходящих  $T_{\max}$  более чем на 20 К, зависимость  $\varepsilon^{-1}(T)$  линейная и выполняется закон Кюри–Вейсса  $\varepsilon^{-1} = (T - T_0)/T_C$ , где  $T_0 = 210$  К — температура Кюри–Вейсса,  $T_C = 1.05 \cdot 10^4$  — постоянная Кюри. Таким образом, анализ температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\text{CuInAsSe}_3$  показал, что ее поведение характерно для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом.

**3.3. Фотоэлектрические свойства  $\text{CuInAsSe}_3$ .** Тестовые изменения термоэдс показали, что основными носителями заряда в исследуемых материалах являются электроны. Фотографии поверхности образцов, полученные с помощью электронного микроскопа (рис. 3), показывают, что кристаллы  $\text{CuInAsSe}_3$  имеют блочную структуру с ярко выраженными границами. В случае многокомпонентных сложных халькогенидов, имеющих блочную структуру, естественной является гипотеза, что материалы могут обладать пространственной неоднород-

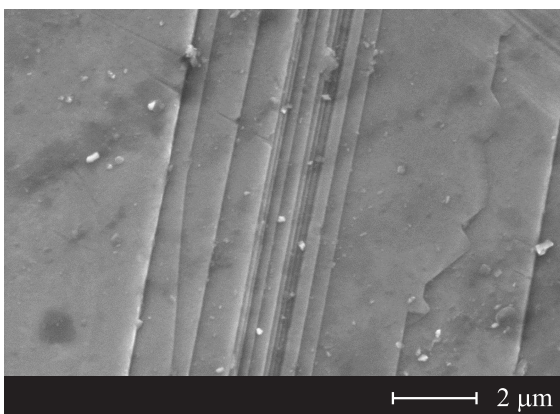


Рис. 3. Фотография поверхности образца  $\text{CuInAsSe}_3$ , полученная с помощью электронного микроскопа.

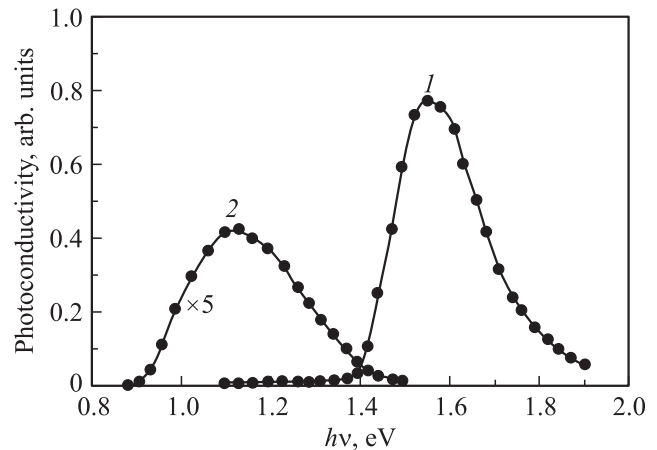


Рис. 4. ФП при комнатной температуре в двух образцах  $\text{CuInAsSe}_3$ , изготовленных из различных участков цельного блока. 1 —  $\text{CuInAsSe}_3$  № 11, 2 —  $\text{CuInAsSe}_3$  № 12.

ностью и характеризоваться неравномерным распределением дефектных примесных центров и центров фоточувствительности. Действительно, наши предположения подтвердились. В результате исследований фотоэлектрических свойств установлено, что кристаллы  $\text{CuInAsSe}_3$  по области спектральной чувствительности можно разбить на три группы. Первую группу составляют кристаллы, у которых при  $T = 295$  К спектр ФП состоит из одной полосы фоточувствительности (ФЧ) с максимумом  $h\nu_m \approx 1.5$  eV, к которой в низкоэнергетической области примыкает бесструктурная полоса малой интенсивности (рис. 4, кривая 1). Спектр ФП у кристаллов этой группы при переходе к низким температурам не изменяется. Кристаллы второй группы имеют при  $T = 295$  К спектр ФП, аналогичный кристаллам первой группы (рис. 5, кривая 1), но при низкой температуре в них проявляется еще одна полоса ФЧ с  $h\nu_m \approx 0.8$  eV. Третью группу составляют кристаллы, у которых отсутствует полоса ФЧ с  $h\nu_m \approx 1.5$  eV (рис. 4, кривая 2).

У этих кристаллов при  $T = 295$  К наблюдается полоса ФЧ с максимумом  $h\nu_m \approx 1.1$  eV. Охлаждение таких кристаллов до низких температур приводит к трансформации полосы ФЧ (рис. 6, кривая 2). В частности, величина ФЧ растет, и ее максимум смещается в длинноволновую область спектра вплоть до  $h\nu_m \approx 1.0$  eV. При этом как с длинноволновой стороны, так и в коротковолновой части спектра проявляются слабо выраженные структуры.

Если предположить, что полоса ФЧ с  $h\nu_m \approx 1.5$  eV соответствует собственной фотопроводимости кристаллов  $\text{CuInAsSe}_3$  (поскольку других коротковолновых полос ФЧ не наблюдается), то ширина запрещенной зоны этого материала, оцененная по красной границе ФП, составляет для различных образцов величину  $E_g \approx 1.42$ – $1.46$  eV. Полосы ФЧ с  $h\nu_m \approx 0.8$  и  $1.1$  eV, скорее всего, принадлежат дефектно-примесным состояниям с уровнями  $E_C$  —  $1.0$  eV и  $E_C$  —  $0.75$  eV. Для

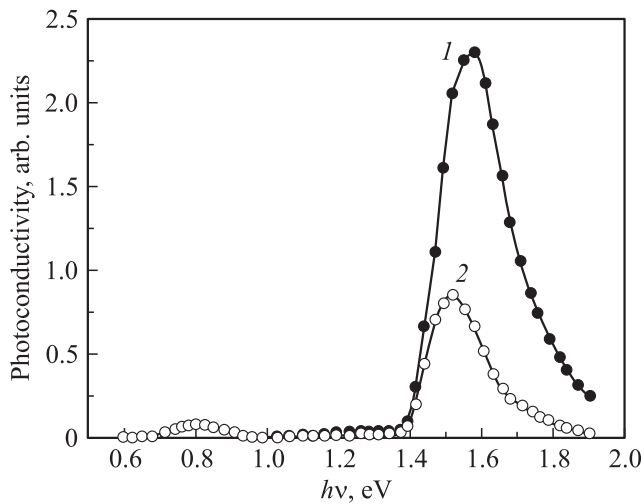


Рис. 5. ФП в  $\text{CuInAsSe}_3$  № 10 при  $T = 295$  (1) и 90 К (2).

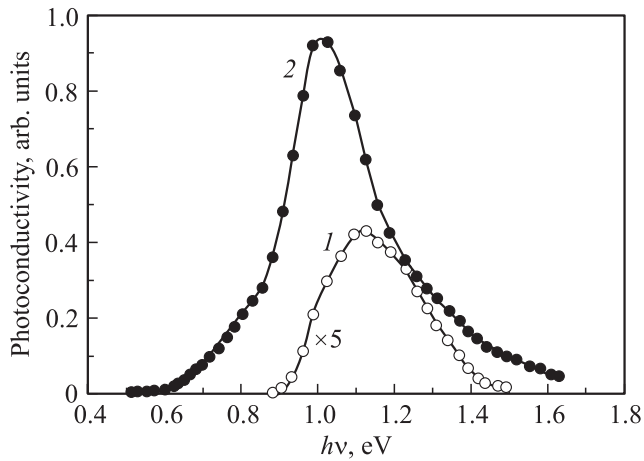


Рис. 6. ФП в  $\text{CuInAsSe}_3$  № 12 при  $T = 295$  (1) и при 96 К (2).

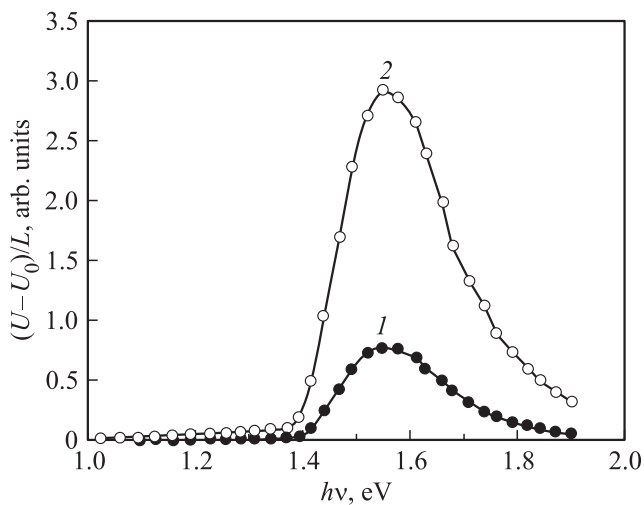


Рис. 7. ФП (1) и фотоэдс (2) при  $T = 295$  К в  $\text{CuInAsSe}_3$  № 11.  $U_0$  — падение напряжения на образце, находящемся в темноте,  $U$  — падение напряжения на образце при облучении его светом интенсивностью  $L$ .

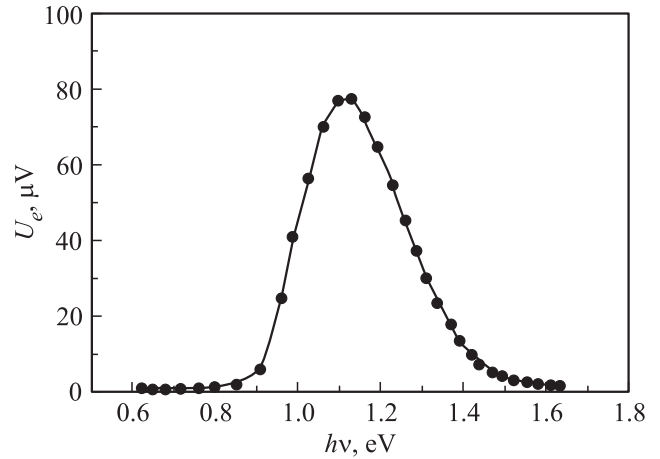


Рис. 8. Распределение фотоэдс в  $\text{CuInAsSe}_3$  № 12.

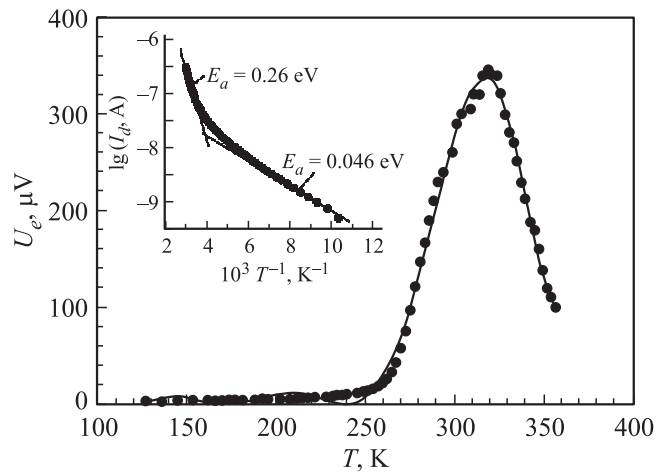


Рис. 9. Температурная зависимость фотоэдс из максимума полосы ( $h\nu = 1.55$  eV) ее спектрального распределения при  $T = 300$  К в  $\text{CuInAsSe}_3$  № 11. На вставке — температурная зависимость темнового тока  $I_d$  при напряжении 0.3 В.

установления физико-химической природы этих центров необходимы дальнейшие исследования.

Особенно следует обратить внимание на существование в кристаллах  $\text{CuInAsSe}_3$  фотовольтаического эффекта. Спектральная зависимость фотоэдс в кристаллах всех трех групп (см. выше) повторяет спектральные зависимости ФП (рис. 7, кривая 2, рис. 8). Температурная зависимость величины фотоэдс (рис. 9) имеет сложный вид. Максимум зависимости  $U_e \sim f(T)$  находится при  $T \sim 315$  К. Увеличение температуры приводит к уменьшению величины фотоэдс. Величина фотоэдс уменьшается и при переходе к низким температурам. Сравнение низкотемпературного участка зависимости  $U_e \sim f(T)$  ( $300 > T > 250$  К) с температурной зависимостью темнового тока показывает, что температурный диапазон уменьшения величины фотовольтаического эффекта  $300 > T > 250$  К при понижении температуры образцов совпадает с температурным диапазоном роста

темнового тока ( $T > 250$  К) (рис. 9, вставка). Энергия активации этого процесса составляет  $E_a \sim 0.26$  eV.

Как показывают исследования фотоэлектрических свойств кристаллов  $\text{CuInAsSe}_3$ , в них наблюдается химическая неоднородность (у образцов, вырезанных из различных частей моноблока, проявляются, как минимум, два типа дефектно-примесных центров с уровнями  $E_C$  — 1.0 eV и  $E_C$  — 0.75 eV, концентрационное распределение которых по кристаллу различно). Кроме того, кристаллы имеют блочную структуру (пространственную неоднородность, см. рис. 3). В областях этих неоднородностей в исследованных нами образцах существуют внутренние электрические поля, которые ускоряют генерируемые излучением неосновные и замедляют основные неравновесные носители заряда. В результате фотоносители разных знаков пространственно разделяются. Возникает вентильная (барьерная) фотоэдс. Энергия активации темнового тока  $E_a \sim 0.26$  eV при  $T > 250$  К, и в температурном диапазоне  $300 > T > 250$  К происходит рост величины фотоэдс. Оба процесса свидетельствуют об увеличении концентрации свободных электронов, которые формируют объемный пространственный заряд, способствующий возникновению вентильного фотоэффекта.

Следует отметить, что различия в спектральном распределении ФП кристаллов  $\text{CuInAsSe}_3$  коррелируют с различиями в энергии активации их темнового тока и удельным сопротивлением. Для более детального установления причин этих различий и корреляций необходимы дальнейшие исследования.

#### 4. Заключение

На основании исследования структурных, электрических, диэлектрических и фотоэлектрических свойств соединения  $\text{CuInAsSe}_3$  установлено, что его монокристаллы имеют структуру халькопирита и их можно отнести к сегнетоэлектрическим материалам.

В спектральном диапазоне  $h\nu = 0.6-1.8$  eV наблюдается как собственная ( $h\nu_m \sim 1.5$  eV), так и примесная ФП, за которую ответственны дефектно-примесные центры с уровнями  $E_C$  — 1.0 eV и  $E_C$  — 0.75 eV. В силу особенностей, связанных с возможными неоднородностями кристаллов по химическому составу и структуре, в них наблюдается вентильный фотоэффект. Для установления физико-химической природы центров fotocувствительности и способов ее повышения необходимы дальнейшие исследования.

#### Список литературы

[1] V. Kumar, S.K. Tripathy, J. Vijeta. Appl. Phys. Lett. **101**, 192 105 (2012).  
 [2] K. Tanaka, K. Shimakawa. Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials. Springer, N.Y.–Dordrecht–Heidelberg–London (2011). 242 p.

[3] N. Melnikova, A. Mollaev, O. Kheifets, L. Saypulaeva, F. Gabibov, A. Alibekov, A. Babushkin, K. Kurochka. Azerb. J. Phys. **12**, 42 (2010).  
 [4] E.R. Baranova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva, N.V. Melnikova, V.B. Zlokazov, L.Ya. Kobelev, M.V. Perfilev. Solid State Ionics **124**, 3–4, 255 (1999).  
 [5] О.Л. Хейфец, Л.Я. Кобелев, Н.В. Мельникова, Л.Л. Нугаева. ЖТФ **77**, 1, 90 (2007).  
 [6] Н.В. Мельникова, А.Г. Алибеков, Л.А. Сайпулаева, О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин, А.Ю. Моллаев, С.Н. Каллаев, Р.М. Ферзалиев. ФТТ **53**, 12, 2352 (2011).  
 [7] Н.В. Мельникова, О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин, К.В. Курочка. Сенсор. электроника и микросистем. технологии **1**, 4, 52 (2010).  
 [8] O. Kheifets, N. Melnikova, L. Saipulaeva, A. Alibekov, A. Mollaev, A. Babushkin, G. Tikhomirova. High Press. Res. **29**, 2, 261 (2009).  
 [9] L. Essaleh, S.M. Wasim. Mater. Lett. **61**, 2491 (2007).  
 [10] Н.В. Мельникова, А.В. Тебеньков, Г.В. Суханова, И.С. Устинова, А.Н. Бабушкин. Изв. РАН. Сер. физ. **78**, 4, 447 (2014).  
 [11] В.Е. Зайкова, Н.В. Мельникова, К.В. Курочка. Тез. докл. XV Всерос. школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Екатеринбург (2014). С. 95.  
 [12] Н.П. Клочко, Г.С. Хрипунов, Н.Д. Волкова, В.Р. Копач, А.В. Момотенко, В.Н. Любов. ФТП **48**, 4, 539 (2014).  
 [13] Л.А. Сайпулаева, Ф.С. Габиров, Н.В. Мельникова, А.Г. Алибеков, О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин, К.В. Курочка. ЖЭТФ **142**, 5 (11), 10044 (2012).