

УДК 621.315.592

Исследование полупроводникового соединения CuInS_2 методами ядерного магнитного резонанса ^{63}Cu и ^{115}In

© И.Х. Хабибуллин[¶], В.Л. Матухин^{¶¶}, В.Л. Ермаков, О.И. Гнездилов⁺, Б.В. Корзун*, Е.В. ШмидтКазанский государственный энергетический университет,
420066 Казань, Россия⁺ Казанский физико-технический институт, Казанский научный центр Российской академии наук,
420066 Казань, Россия* Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси,
220072 Минск, Беларусь

(Получена 4 февраля 2008 г. Принята к печати 15 февраля 2008 г.)

Представлены результаты исследования полупроводникового соединения CuInS_2 методом ядерного магнитного резонанса ядер ^{63}Cu и ^{115}In на двух образцах, синтезированных из химических элементов с эквивалентным отношением катионов ($N_{\text{Cu}}/N_{\text{In}} = 1$), при этом или с избыточным, или со стехиометрическим количеством серы. Спектры получены на спектрометре Bruker Avance-400 при 290 К на частотах 106.14 МГц (^{63}Cu) и 87.67 МГц (^{115}In). Численное моделирование позволило определить константы квадрупольной связи: 0.34 МГц (^{63}Cu) и 1.1 МГц (^{115}In). Для образцов, синтезированных при избыточном относительно стехиометрии количестве серы, обнаружены искажения в спектрах как ^{63}Cu , так и ^{115}In .

PACS: 61.18.Fs, 61.72.Nh, 76.60.Gv

1. Введение

В настоящее время во всем мире большое внимание уделяется развитию полупроводниковой гелиоэнергетики, в частности поиску новых перспективных материалов. Полупроводниковые соединения $A^I B^{III} C^{VI}_2$ (A^I — Cu, Ag; B^{III} — Al, Ga, In; C^{VI} — S, Se, Te) со структурой природного минерала халькопирита CuFeS_2 представляют собой группу одних из самых перспективных материалов для создания дешевых и эффективных солнечных батарей. Начатые с работы [1] исследования по применению этих материалов для фотовольтаического преобразования стимулировали разработку новейших наноструктурных материалов для трехмерных солнечных элементов [2]. Из этой группы материалов наиболее исследуется применительно к слою-поглотителю p -типа проводимости в трехмерных солнечных ячейках полупроводник CuInS_2 (медно-индиевый сульфид). Это соединение является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 1.55$ эВ, близкой к энергии максимума спектра излучения Солнца, имеет большой коэффициент оптического поглощения ($\alpha > 10^5 \text{ см}^{-1}$) и интенсивную излучательную рекомбинацию. Теоретически показано, что в p - n -гомопереходах на основе CuInS_2 можно достичь эффективности преобразования солнечного излучения 27–35% [3], при этом экспериментально достигнутая эффективность преобразования солнечной энергии в тонкопленочных устройствах уже составляет 11–15% [4]. Соединение CuInS_2 кристаллизуется в тетрагональной решетке типа халькопирита с параметрами кристаллической решетки $a = (5.5220 \pm 0.0013) \text{ \AA}$, $c = (11.1320 \pm 0.0026) \text{ \AA}$ [5]

и температурой плавления 1363 К [6]. В работе [7] было показано, что область существования соединения CuInS_2 очень узкая и ограничивается для $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_{1+x}\text{S}_2$ интервалом составов, которым соответствуют $0 < x < 0.05$. Электронная структура полупроводника формируется с участием атомов меди, приводя в результате к достаточно сложным зависимостям оптических свойств от качественного и количественного состава (в первую очередь от отношения содержания катионов $N_{\text{Cu}}/N_{\text{In}}$, где N_{Cu} , N_{In} — относительная доля в соединении атомов меди и индия соответственно), степени упорядочения атомов в кристаллической решетке, наличия дефектов.

Важной проблемой в исследованиях с точки зрения повышения КПД солнечных батарей является атомная диффузия в медно-индиевых сульфидах. При комнатной температуре коэффициент диффузии атомов Cu в соединении CuInS_2 лежит в интервале 10^{-17} – $10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$. Устройства на базе CuInS_2 в целом имеют хорошие характеристики, однако обнаружено, что из-за подвижности атомов Cu изменяются электрические свойства материала, поэтому дополнительно должно быть изучено влияние диффузии меди на долгосрочность и стабильность работы этих устройств. С другой стороны, дополнительные атомы серы вызывают структурные дефекты, которые также играют важную роль в электрических свойствах и в стабилизации структуры кристалла [8]. Предыдущие исследования этих материалов на частотах ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{63}Cu и ^{115}In позволили получить ценную информацию о структурных и динамических свойствах, включая характеристики электрических квадрупольных взаимодействий и коэффициент диффузии Cu(I) при высоких температурах [9–11]. Вместе с тем проведенный анализ литературных данных

[¶] E-mail: xildar@mail.ru^{¶¶} E-mail: vadimmatuchin@yandex.ru

показал различие в оценках констант квадрупольной связи различными авторами.

В данной работе выполнены исследования методами ядерного магнитного резонанса ^{63}Cu и ^{115}In двух образцов полупроводникового соединения CuInS_2 , синтезированных из химических элементов с эквивалентным отношением катионов ($N_{\text{Cu}}/N_{\text{In}} = 1$), при этом или с избыточным по отношению к стехиометрии количеством серы (образец 1), или со стехиометрическим количеством серы (образец 2). Избыточное относительно стехиометрии количество серы было использовано для исключения диссоциации (разложения) уже полученного вещества.

2. Эксперимент

Для проведения эксперимента брались образцы в виде порошка с характерным размером частиц ≤ 50 мкм. Исследования ЯМР были выполнены при температуре $T = 290$ К на спектрометре Bruker Avance-400. Резонансный спектр наблюдался на частотах $\nu = 106.14$ МГц (для ^{63}Cu) и 87.67 МГц (для ^{115}In). Образцы брались объемом 0.3 см^3 и требуемое отношение сигнал/шум было получено после накопления 1000–2000 переходных процессов. Для сравнения линий в образцах серий 1 и 2 измерения были выполнены при одинаковой длительности импульса для обоих образцов. Спектр получали фурье-преобразованием спада свободной индукции после 90-градусного импульса длительностью 3 мкс.

Спектр ЯМР ^{63}Cu (спин $I = 3/2$) состоит из центрального пика, форма которого определяется анизотропией химического сдвига, и широкого спектра, представляющего собой боковые квадрупольно уширенные переходы (рис. 1). Сателлиты, обусловленные переходами ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$), возникают за счет квадрупольных взаимодействий первого порядка и распределены в частотном диапазоне 200 кГц. В обоих образцах для ^{63}Cu центральный пик имеет ширину 20 кГц. Ввиду конечной длительности импульса видимая интенсивность центральной линии и боковых сателлитов искажена.

Спектр ЯМР ^{115}In (спин $I = 9/2$) также состоит из центрального узкого пика шириной 12 кГц и квадрупольных уширенных боковых переходов шириной 180 кГц (рис. 2). Слабый по интенсивности пик, локализованный около 185 кГц при резонансной частоте ($\nu = 87.67$ МГц), является сигналом ^{113}In .

Из анализа спектров видно, что форма центрального пика как для ^{63}Cu , так и для ^{115}In в обоих образцах практически одинакова, в то же время квадрупольно уширенная часть спектра как для ^{63}Cu , так и для ^{115}In различается. В образце 1, синтезированном при избытке серы, вероятно, произошло вхождение атомов серы в кристаллическую решетку, что вызвало появление в структуре вакансий металлических атомов (Cu, In). В образце 2 соотношение элементов находилось в строгом соответствии со стехиометрией. Таким образом,

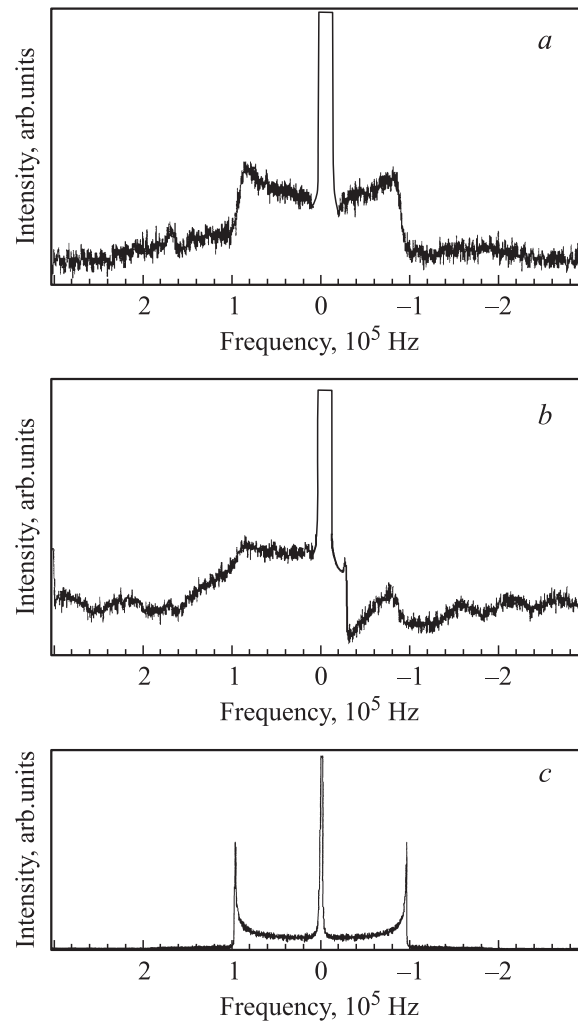


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{63}Cu в CuInS_2 : *a* — образец 2, *b* — образец 1, *c* — расчет. $T = 290$ К. Резонансная частота $\nu = 106.14$ МГц.

способ приготовления образцов оказывает воздействие на квадрупольно уширенную часть спектра ЯМР, оставляя без изменения центральный пик. Квадрупольное уширение второго порядка центрального перехода (наблюдаемое для высокотемпературной линии в более слабых полях [9]) значительно слабее вкладов от анизотропии химического сдвига и магнитных дипольных взаимодействий. Так как в спектрах были обнаружены различия только в сателлитах, то в данной работе эффекты, связанные с центральным переходом, не рассматриваются.

3. Численное моделирование

В монокристаллических образцах анализ квадрупольно уширенной части спектра позволяет рассчитать константу квадрупольной связи (Q_{cc}). Для вычисления Q_{cc}

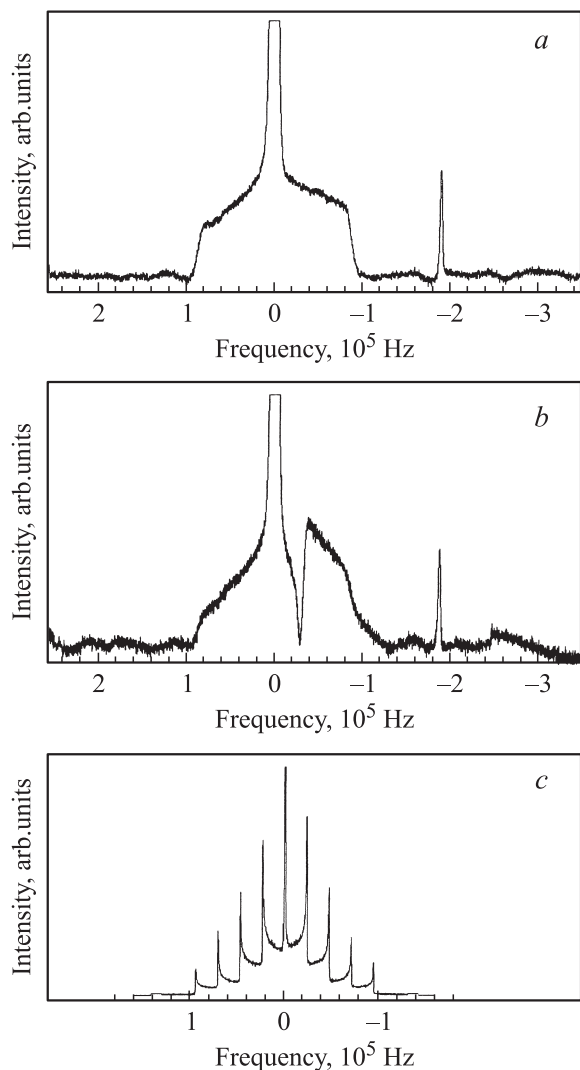


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{115}In в CuInS_2 : *a* — образец 2, *b* — образец 1, *c* — расчет. $T = 290$ К. Резонансная частота $\nu = 87.67$ МГц.

используется соотношение

$$\nu_Q = \frac{3e^2qQ}{2I(2I - 1)h},$$

где ν_Q — параметр квадрупольного расщепления, eq — главная компонента тензора градиента электрического поля, eQ — квадрупольный момент ядра. Константа квадрупольной связи определяется как

$$Q_{cc} = \frac{e^2qQ}{h}.$$

Для ядра ^{63}Cu имеем $Q = -0.21 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$, для ядра ^{115}In имеем $Q = 1.16 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$.

Так как в данной работе спектры были получены от порошкообразных образцов и по этой причине непосредственно определить константы квадрупольной связи не представлялось возможным, для их определения

было проведено численное моделирование спектра с использованием программ Simpson [12]. На рис. 1, *c* и 2, *c* приведены расчетные спектры. Видно, что характерные сингулярности, наблюдаемые в расчетных спектрах, сильно сглажены в реальных спектрах. Это следствие того, что, как уже отмечалось выше, в данной работе мы анализируем только квадрупольные эффекты, не принимая во внимание уширение, вызванное анизотропией химического сдвига, и магнитное дипольное уширение. Сопоставление с литературными данными показывает, что это вносит ошибку $\sim 7\%$.

Полученные в процессе подгонки константы квадрупольной связи сопоставимы с известными литературными данными для стехиометрических составов [11,13,14] и имеют значения: $Q_{cc} = 0.34$ и 1.1 МГц для ^{63}Cu и ^{115}In соответственно.

Для образца 1, синтезированного при избытке серы, на фоне широкого квадрупольно уширенного спектра наблюдаются искажения как для резонанса меди, так и для резонанса индия. Возможное объяснение состоит в том, что внедрение дополнительных атомов серы приводит к искажению кристаллической решетки в месте расположения металлических атомов, а именно к появлению вакансий меди и индия. В данной работе исследование искажений спектров не проводилось, и в процессе численного моделирования оно не принималось во внимание, но, предположительно, его природой может быть заполнение частью атомов меди вакансий индия, и наоборот.

4. Заключение

Два синтезированных из химических элементов образца полупроводникового соединения CuInS_2 с эквивалентным отношением катионов ($N_{\text{Cu}}/N_{\text{In}} = 1$), при этом или с избыточным по отношению к стехиометрии количеством серы (образец 1), или со стехиометрическим количеством серы (образец 2), были исследованы методом ЯМР ^{63}Cu и ^{115}In с целью изучения влияния структурных дефектов на окружение Cu(I) и In(III) . Линии ЯМР ^{63}Cu и ^{115}In уширены квадрупольными взаимодействиями, анизотропией химического сдвига и магнитными дипольными взаимодействиями. В спектрах образцов, синтезированных при избытке серы, появляются искажения, свидетельствующие о резком изменении структуры кристаллической решетки. Избыток серы оказывает наибольшее влияние на квадрупольно уширенную часть спектра, оставляя без изменения центральный пик, форма которого определяется анизотропией химического сдвига. Анализ спектров ЯМР позволил найти значения константы квадрупольной связи: 0.34 МГц для ^{63}Cu и 1.1 МГц для ^{115}In .

Для выяснения влияния этих изменений на эффективность соединения CuInS_2 как элемента солнечных батарей необходимы проведение дополнительных экспериментов и выполнение соответствующих расчетов.

Список литературы

- [1] S. Wagner, J.L. Shay, P. Migliorato, H.M. Kasper. Appl. Phys. Lett., **25**, 434 (1974).
- [2] B. O'Regan, M. Grätzel. Nature, **353**, 737 (1991).
- [3] J.M. Meese, J.K. Manthuruthil, D.R. Locker. Bull. Amer. Phys. Soc., **20**, 696 (1975).
- [4] R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M.Ch. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, U. Rühle. Thin Sol. Films, **480–481**, 509 (2005).
- [5] B. Tell, J.L. Shay, H.M. Kasper. Phys. Rev. B, **6**, 3008 (1972).
- [6] J.J.M. Binsma, L.J. Giling, J. Bloem. J. Cryst. Growth, **50**, 429 (1980).
- [7] A.W. Verheijen, L.J. Giling, J. Bloem. Mater. Res. Bull., **14**, 237 (1979).
- [8] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger. Phys. Rev. Lett., **78**, 4059 (1997).
- [9] K.D. Becker, S. Wagner. Phys. Rev. B, **27**, 5240 (1983).
- [10] M.E. Lines. Phys. Rev. B, **18**, 4212 (1978).
- [11] H.W. Spiess, U. Haebleren, G. Brandt. Phys. Status Solidi B, **62**, 183 (1974).
- [12] M. Bak, J.T. Rasmussen, N.C. Nielsen. J. Magnetic Resonance, **147**, 296 (2000).
- [13] T. Tinoco, A. Polian, D. Gomez. Phys. Status Solidi B, **198**, 433 (1996).
- [14] K.S. Knight. Mater. Res. Bull., **27**, 161 (1992).

Редактор Л.В. Шаронова

The nuclear magnetic resonance studies of the CuInS_2 semiconductor

I.Kh. Khabibullin, V.L. Matukhin, V.L. Ermakov, O.I. Gnezdilov⁺, B.V. Korzun, E.V. Schmidt*

Kazan State Power University,
420066 Kazan, Russia

⁺ Kazan Physical-Technical Institute,
Russian Academy of Sciences,
420066 Kazan, Russia

* Institute of Physics of Solid State and
Semiconductors,
National Academy of Sciences Belarus,
220072 Minsk, Belarus

Abstract Experimental results of study of a semiconductor CuInS_2 using nuclear magnetic resonance of ^{63}Cu and ^{115}In are presented. The two samples were synthesized from chemical elements with equal numbers of atoms Cu and In ($N_{\text{Cu}}/N_{\text{In}} = 1$), but with extra or quantity of sulfur. Spectra have been recorded using Bruker Avance-400 spectrometer at the temperature $T = 290$ K and at the frequencies 106.14 MHz (^{63}Cu), 87.67 MHz (^{115}In). Numerical modelling has allowed to determine quadrupole coupling constants for ^{63}Cu (0.34 MHz) and ^{115}In (1.1 MHz). The samples synthesized with extra concentrations of sulfur showed specific spectral patterns.