

# Оптические свойства твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$

© И.В. Боднарь<sup>¶</sup>

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220072 Минск, Белоруссия

(Получена 12 октября 2009 г. Принята к печати 19 октября 2009 г.)

На кристаллах твердых растворов  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ , выращенных методом Бриджмена, исследованы спектры пропускания в интервале температур 10–300 К. Определена ширина запрещенной зоны указанных материалов и построены ее температурные зависимости. Показано, что ширина запрещенной с ростом температуры уменьшается. Построены концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для твердых растворов  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ .

## 1. Введение

В последнее время все большую актуальность приобретает вопрос о создании материалов, которые одновременно обладали бы магнитными и полупроводниковыми свойствами. Введение атомов переходных элементов с незаполненными  $3d$ -оболочками в тройные полупроводниковые типа  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  и  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$  приводит к получению новых материалов, сочетающих в себе как полупроводниковые, так и магнитные свойства. Так, введение атомов марганца в соединения  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$  [1–4] дало возможность получить материалы с точкой Кюри 350 К. Интенсивно проводятся также исследования по влиянию атомов марганца и железа на свойства тройных соединений  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  [5–9]. В данной работе представлены результаты исследования спектров пропускания в области края собственного поглощения и спектров фотолюминесценции твердых растворов на основе соединений  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{MnSe}$ .

## 2. Методика эксперимента

Кристаллы твердых растворов  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$  выращивали методом Бриджмена (горизонтальный вариант). Металлические компоненты (медь, индий, марганец и селен полупроводниковой степени чистоты), взятые в соотношениях, соответствующих определенному составу твердого раствора, загружали в графитизированные кварцевые лодочки, которые располагали в одном конце кварцевой ампулы. В противоположном ее конце находился селен, взятый с избытком от стехиометрии, необходимым для создания давления его паров над расплавом  $\sim 1.5$  атм. После вакуумирования ампулы располагали в горизонтальной двухзонной печи. Температуру зоны с металлическими компонентами устанавливали в интервале значений 1270–1480 К (в зависимости от состава  $x$ ), температуру зоны, где находился селен, постепенно повышали со скоростью  $\sim 100$  К/ч до  $\sim 850$  К и выдерживали в течение 2 ч для протекания реакции между расплавом и парами селена. После указанного времени выдержки проводили направленную кристаллизацию расплава путем понижения температуры зоны

с металлическими компонентами со скоростью  $\sim 2$  К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1020 К в течение 300 ч. Выращенные в таких условиях кристаллы были крупноблочными с максимальными размерами отдельных блоков  $8 \times 4 \times 3$  мм.

Состав полученных кристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа. В качестве возбудителя тормозного рентгеновского излучения образца использовали электронный луч растрового электронного микроскопа „Stereoscan-360“. В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр „AVALON-8000“.

Гомогенность кристаллов твердых растворов  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$  устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматический управляемый рентгеновском дифрактометре ДРОН-4М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Образцы для рентгеновских измерений готовили путем растирания кристаллов с последующим прессованием их в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании кристаллов, проводили их отжиг в вакууме при 650 К в течение  $\sim 3$  ч.

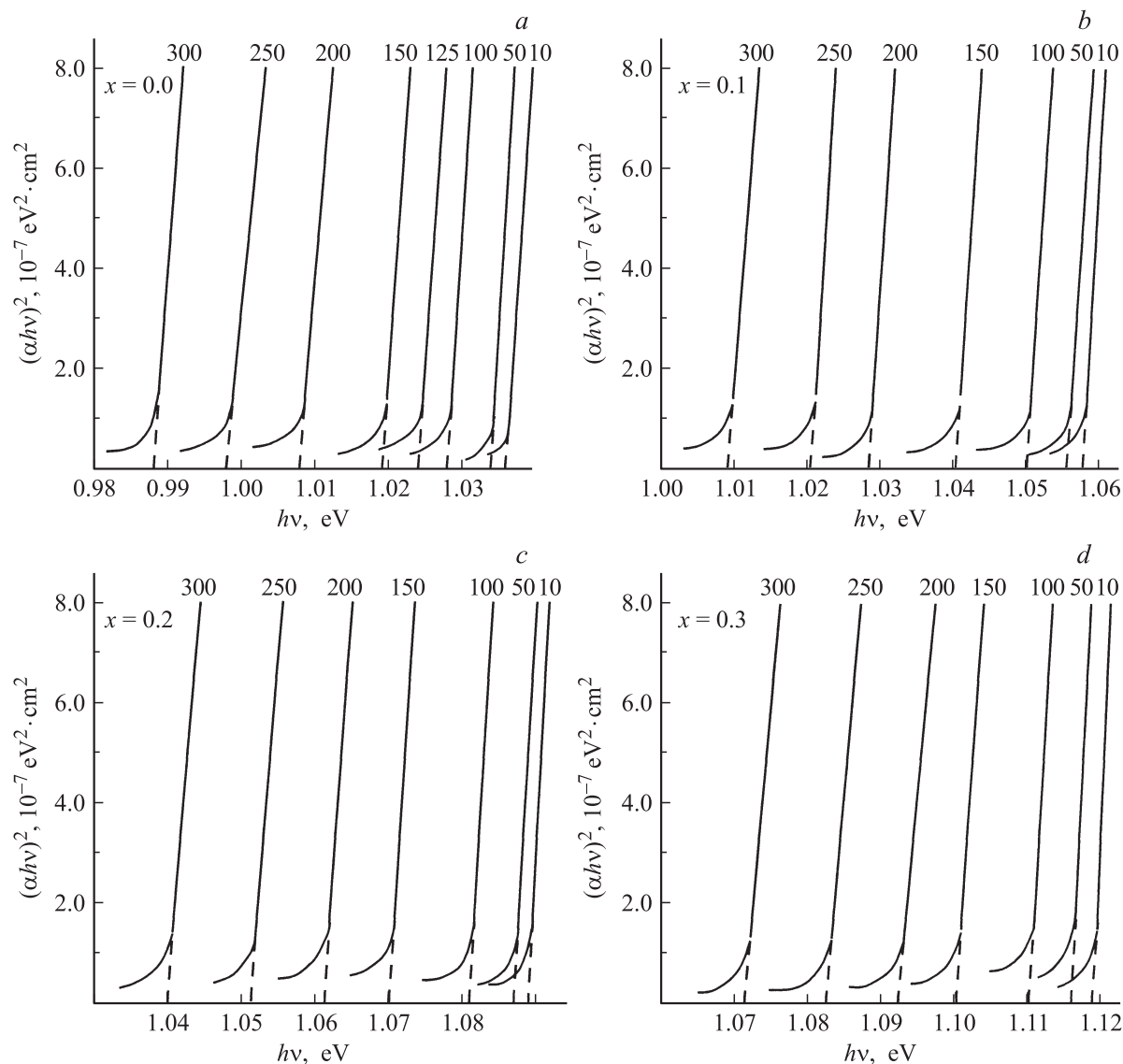
Спектры пропускания в области края собственного поглощения указанных материалов регистрировали на спектрофотометре „Perkin–Elmer–Lambda“ в интервале температур 10–300 К. В качестве приемника использовался германиевый детектор. Для измерений из выращенных монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки, которые механически шлифовали и полировали с двух сторон до толщин  $\sim 20$  мкм. Непосредственно перед измерениями образцы подвергали обработке в травителе состава  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{Br}_2 = 3:1$ .

## 3. Результаты и их обсуждение

Результаты микрозондовых рентгеноспектральных измерений показали, что содержание компонент в выращенных кристаллах твердых растворов  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$  удовлетворительно согласуется с заданным составом в исходной шихте.

Проведенные рентгеновские исследования показали, что на всех снятых дифрактограммах кристал-

<sup>¶</sup> E-mail: chemzav@bsuir.by



**Рис. 1.** Спектральные зависимости  $(\alpha hv)^2$  от  $hv$  при различных температурах (указанных около спектров) для кристаллов тройного соединения  $\text{CuInSe}_2$  и твердых растворов  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ . Значения  $x$ :  $a - 0$ ,  $b - 0.1$ ,  $c - 0.2$ ,  $d - 0.3$ .

лов  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$  с содержанием  $x = 0-0.3$  присутствуют рефлексы отражения, соответствующие структуре халькопирита. О гомогенности твердых растворов судили по разрешению высокоугловых линий ( $2\theta > 60^\circ$ ) на дифрактограммах.

Дифрактограммы кристаллов твердых растворов с  $x > 0.3$ , кроме рефлексов отражения, характерных для структуры халькопирита, содержат также рефлексы слабой интенсивности, характерные для структуры селенида марганца [10]. Присутствие указанных рефлексов отражения свидетельствует о наличии второй фазы в кристаллах составов с  $x > 0.3$ .

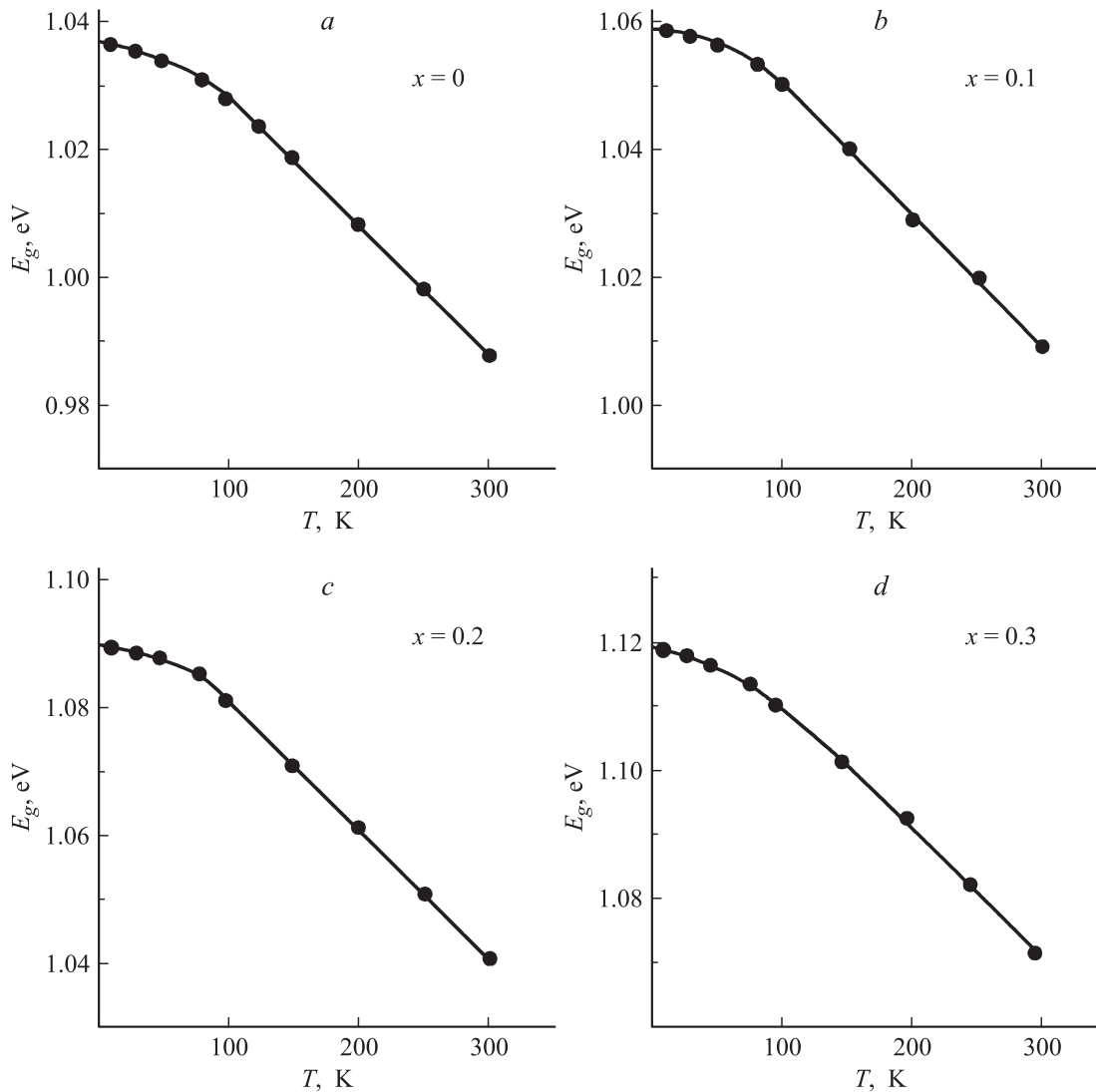
Таким образом, на основании рентгеновских данных можно заключить, что в системе  $\text{CuInSe}_2-2\text{MnSe}$  образуются ограниченные твердые растворы со стороны тройного соединения  $\text{CuInSe}_2$  с растворимостью  $\sim 30$  мол%  $\text{MnSe}$  со структурой халькопирита.

По спектрам пропускания ( $T$ ) рассчитывали коэффициент поглощения ( $\alpha$ ) по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце:

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

где  $d$  — толщина образца,  $R$  — коэффициент отражения.

Известно [11], что тройные соединения типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  являются материалами с прямыми межзонными переходами, поэтому ширину запрещенной зоны ( $E_g$ ) для кристаллов тройного соединения  $\text{CuInSe}_2$  и твердых растворов  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$  определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости  $(\alpha hv^2)$  от энергии фотона ( $hv$ ) до пересечения с осью абсцисс. Спек-



**Рис. 2.** Температурные зависимости ширины запрещенной зоны для кристаллов тройного соединения  $\text{CuInSe}_2$  и твердых растворов  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$  (точки — эксперимент, сплошные линии — расчет). Значения  $x$ :  $a$  — 0,  $b$  — 0.1,  $c$  — 0.2,  $d$  — 0.3.

тральные зависимости  $(\alpha h\nu)^2$  от энергии фотона представлены на рис. 1. Видно, что указанные зависимости имеют ярко выраженные прямолинейные участки, что (как и рентгеновские данные) свидетельствует о равновесности выращенных кристаллов. Значения энергий  $E_g$  для соединения  $\text{CuInSe}_2$  равны  $0.988 \pm 0.005$  (300 К),  $1.031 \pm 0.005$  (80 К) и  $1.036 \pm 0.005$  эВ (10 К).

Ширина запрещенной зоны  $E_g(0)$  при  $T = 0$  К, температура Дебая  $\Theta_D$  и параметр  $\chi$ , определяющий тангенс угла наклона касательной к кривой  $E_g(T)$  для твердых растворов  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$

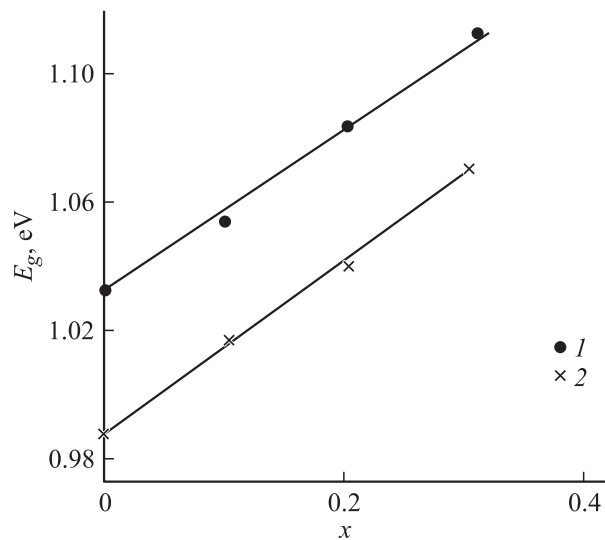
Параметр	$x = 0$	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 0.3$
$E_g(T = 0)$ , эВ	1.037	1.058	1.090	1.119
$\Theta_D$ , К	211	229	246	260
$\chi$ , эВ/К	$2.03 \cdot 10^{-4}$	$2.04 \cdot 10^{-4}$	$2.10 \cdot 10^{-4}$	$2.03 \cdot 10^{-4}$

Температурные зависимости ширины запрещенной зоны для кристаллов соединения  $\text{CuInSe}_2$  и твердых растворов  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$  ( $x = 0-0.3$ ) представлены на рис. 2. Видно, что указанные зависимости имеют вид, характерный для сложных полупроводниковых соединений, с понижением температуры  $E_g$  возрастает [11].

Для описания указанной зависимости было использовано следующее соотношение, предложенное в работе [12]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\chi\Theta}{2} \times \left( \sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^2 + \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^4} - 1 \right), \quad (2)$$

где  $E_g(0)$  — ширина запрещенной зоны при  $T = 0$  К,  $\chi$  — параметр, определяющий тангенс угла наклона



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости запрещенной зоны для кристаллов твердых растворов  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$  при температуре  $T$ , К: 1 — 80, 2 — 300.

касательной к кривой  $E_g(T)$ ,  $\Theta$  — эффективная фононная температура, значение которой связано с температурой Дебая ( $\Theta_D$ ) для тройных соединений выражением  $\Theta = (3/4)\Theta_D$ . Величина  $\chi$  рассчитывалась нами путем нахождения наилучшей зависимости, удовлетворяющей экспериментальным данным  $E_g(T)$  в интервале температур 10–300 К. Параметры, используемые при расчетах, представлены в таблице.

Расчетные величины на рис. 2 представлены сплошной линией, точки — эксперимент. Из рис. 2 видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с величинами, рассчитанными по выражению (2).

Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны для твердых растворов  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$  представлены на рис. 3. Видно, что изменение  $E_g$  с составом  $x$  при 80 и 295 К имеет линейный вид в диапазоне  $0 < x < 0.30$ .

#### 4. Заключение

Методом направленной кристаллизации расплава выращены крупноблочные кристаллы твердых растворов  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ . Определен состав полученных кристаллов и их структура. На указанных кристаллах исследованы спектры пропускания в области края собственного поглощения в интервале температур 10–300 К. По полученным спектрам определена величина  $E_g$ , построены ее температурные зависимости и проведен их теоретический расчет. Показано, что между экспериментальными и расчетными величинами имеется хорошее согласие. Построены концентрационные зависимости  $E_g$  для твердых растворов. Установлено, что  $E_g$  с составом  $x$  изменяется линейно в диапазоне  $0 < x < 0.30$ .

#### Список литературы

- [1] Р.В. Демин, Л.И. Королева, С.Ф. Маренкин, С.Г. Михайлов, В.М. Новоторцев, В.Т. Калинин, Т.Г. Аминов, Р. Шимчак, Г. Шимчак, М. Баран. Письма ЖТФ, **30**, 81 (2004).
- [2] Л.И. Королев, В.Ю. Павлов, М. Защирицкий, С.Ф. Маренкин, С.А. Варнавский, Р. Шимчак, В. Доброволький, Л. Киллинский. ФТТ, **49**, 2022 (2007).
- [3] G.A. Medvedkin, T. Ishibashi, N. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, K. Sato. Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L 949 (2000).
- [4] S. Choi, G.-B. Cha, S.C. Hong, S. Cho, Y. Kim, J.B. Ketterson, S.-Y. Jeong, G.-C. Yi. Sol. St. Commun., **122**, 165 (2002).
- [5] M. Quintero, P. Grima, J.E. Avon, G. Lamarche, J.C. Woolly. Phys. Status Solidi A, **108**, 599 (1988).
- [6] Y.-J. Zhao, A. Zunger. Phys. Rev. B, **69**, 075 208 (2004).
- [7] J.-R. Gong, H. Neff, K. Bachmann. J. Electron. Mater., **17**, 381 (1988).
- [8] N. Tsujii, H. Kitazava, G. Kido. Phys. Status Solidi A, **189**, 951 (2002).
- [9] R. Brun del Re, J.C. Woolly, M. Quintero, R. Tovar. Phys. Status Solidi A, **121**, 483 (1990).
- [10] International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN, JCPDS, **2**, 11-0683 (1998).
- [11] J.L. Shay, J.H. Wernick. Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic structure and applications (N. Y., Pergamon Press, 1975).
- [12] R. Pässler. J. Appl. Phys., **90**, 3956 (2001).

Редактор Т.А. Полянская

#### Optical properties $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$ solid solutions

I.V. Bodnar

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,  
220027 Minsk, Belarus

**Abstract** The absorption spectra of the solid solutions  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$  crystals grown with the Bridgman method have been investigated in 10–300 K temperature range. The band of gap of the given crystals was determined and its temperature dependence were obtained. It is shown that the band of gap decreases with the temperature growth. The concentration dependences of the band of gap for the solid solutions  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{2MnSe})_x$  were obtained.