

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 621.315.592

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ И СТРУКТУРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

В.В. ШАТАЛОВА

Минский государственный высший радиотехнический колледж
Независимости, 62, Минск, 220005, Беларусь

Поступила в редакцию 22 апреля 2013

Методом направленной кристаллизации (вертикальный метод Бриджмена) выращены монокристаллы $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$. Определены состав и структура полученных кристаллов. На основе выращенных кристаллов созданы фотоэлектрохимические ячейки и измерены спектральные зависимости квантовой эффективности фотопреобразования ячеек электролит/ $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$. Указана возможность применения монокристаллов $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ в широкополосных фотопреобразователях естественного излучения, а также в разработке солнечных элементов.

Ключевые слова: монокристаллы $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$, метод Бриджмена, фотоэлектрохимические ячейки, квантовая эффективность фотопреобразования.

Введение

Детальные исследования взаимодействия в системах I–III–VI привели к тому, что вместе с широко известными тройными соединениями $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ существует целый ряд полупроводниковых фаз вида $\text{CuIn}_{2x+1}\text{S}_{3x+2}$ (где $x = 0 \dots 11$). Указанные фазы образуются в процессе самоорганизованного межатомного взаимодействия на псевдобинарных разрезах $\text{A}_2^{\text{I}}\text{C}_3^{\text{VI}}\text{-B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ [1,2]. Эти материалы, как и соединение CuInS_2 ($x = 0$), относятся к числу новых перспективных материалов в связи с возможностью использования их в полупроводниковой опто- и микроэлектронике, а также в солнечной энергетике [3–5].

Данное исследование относится к перспективному направлению полупроводниковой фотоэлектроники нового поколения и направлено на поиск технологии выращивания монокристаллов соединения $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ ($x = 6$), а также создание фоточувствительных структур на его основе.

Методика эксперимента

Монокристаллы $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ предварительно получали двухтемпературным методом (горизонтальный вариант). Исходными веществами для получения указанных монокристаллов служили металлические компоненты (медь, индий) полупроводниковой степени чистоты и сера марки «ос. ч.», дополнительно очищенная многократной пересублимацией. Процесс синтеза проводили следующим образом. Металлические компоненты (медь, индий) загружали в кварцевую лодочку, которую располагали в одном конце кварцевой ампулы. В противоположном конце ампулы находится сера, взятая с избытком, от стехиометрии, необходимым для создания давления ее паров над расплавом $\sim 2,0$ атм. После откачки ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее отпаивали от вакуумной системы и располагали в горизонтальной двухзонной печи таким образом, чтобы лодочка с металлическими компонентами находилась в «горячей» зоне печи, а сера – в «холодной». Температуру «горячей» зоны устанавливали ~ 1400 К, температу-

ру «холодной» зоны повышали со скоростью ~ 100 К/ч до ~ 700 К и выдерживали в течение 2 ч (для протекания реакции между металлическими компонентами и парами серы). Для более полного протекания этой реакции температуру с такой же скоростью повышали до 920 К с повторной выдержкой в течение 1 ч. По истечении указанного времени проводили понижение температуры в «горячей» зоне со скоростью ~ 100 К/ч до 700 К и печь отключали от сети.

Полученные поликристаллические слитки растирали в порошок и загружали в двойные кварцевые ампулы, которые для уменьшения количества центров кристаллизации имели небольшую конусность в области расплава и заканчивались цилиндрическим капилляром для формирования монокристаллической заправки. Снизу к наружной ампуле приваривали кварцевый стержень, используемый в качестве держателя. После вакуумирования ампул до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее помещали в вертикальную однозонную печь. Температуру в печи повышали со скоростью ~ 100 К/ч до ~ 1400 К, выдерживали 2...3 ч, после чего проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью ~ 2 К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1070 К в течение 240 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы были диаметром ~ 14 мм и длиной до 40 мм.

Для определения состава выращенных монокристаллов был использован микрорентгено-спектральный анализ. Поэлементный состав указанных монокристаллов производился на установке «Stereoscan-360». В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр «AVALON-8000».

Равновесность монокристаллов $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ 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 с 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.

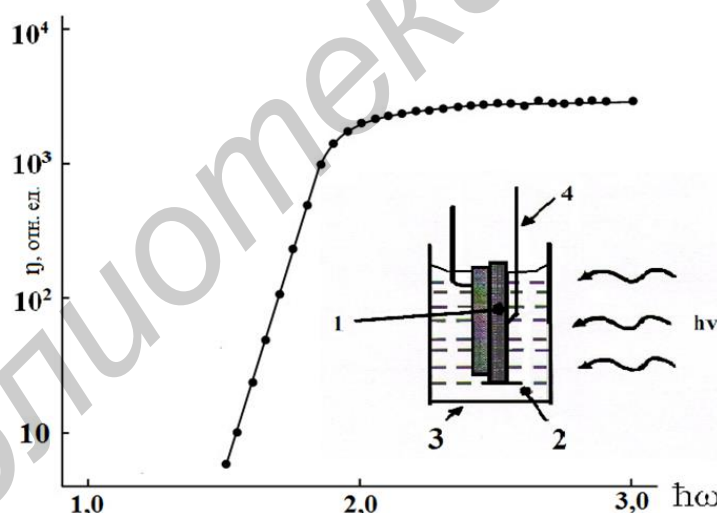


Рис. 1. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ для фотоэлектрохимических ячеек электролит/ $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ при освещении их со стороны электролита

На основе монокристаллов $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ созданы фотоэлектрохимические ячейки (ФЭХЯ), конструкция которых представлена на рис. 1. Для этого из монокристаллов, выращенных как описано выше, вырезали плоскопараллельные пластинки, которые механически шлифовали и полировали с двух сторон, а затем подвергали обработке в полирующем травителе состава $\text{Br}_2 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:3$. В качестве электролита использовался водный раствор NaCl .

На пластину из монокристалла наносили омический контакт 1, в качестве которого использовали серебряную пасту (контактол). Для изоляции электролита от омического контакта с проводником последний покрывался диэлектрическим лаком, после чего фотоеlectрод помещали в кварцевую ювету 3 с электролитом 2.

Результаты и их обсуждение

Типичные результаты рентгеновских исследований приведены на рис. 2 и в таблице. Видно, что на представленной дифрактограмме проявляются рефлексы отражения, характерные для кубической структуры шпинели. Параметр элементарной ячейки, рассчитанный методом наименьших квадратов для рефлексов при углах $2\theta > 60^\circ$, для $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ равен $a = 10,754 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Наблюдаемое на дифрактограмме (рис. 2) разрешение высокоугловых рефлексов указывает на равновесность выращенных с помощью развитой методики направленной кристаллизации расплава монокристаллов $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$.

Проведенные исследования стационарных вольт-амперных характеристик показали, что созданные структуры обладают диодной характеристикой и при напряжениях смещения $U \approx 10 \text{ В}$ коэффициент выпрямления ВАХ достигает $K = 20$ при $T = 300 \text{ К}$. Пропускное направление для таких ячеек реализуется при отрицательной полярности внешнего смещения на фотоэлектродах на основе монокристаллов $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$.

При освещении ФЭХЯ со стороны контрэлектрода возникает фотовольтаический эффект, знак которого не зависит ни от энергии падающих фотонов, ни от места локализации светового зонда на фотоприемной плоскости ячейки. Сказанное дает основание считать, что фотовольтаический эффект обусловлен разделением фотогенерированных пар на единственной активной области, возникающей в месте контакта свободной поверхности пластины $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ с жидким электролитом. Следует отметить, что кристаллы $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ в таких ячейках при их освещении всегда заряжаются отрицательно, что коррелирует с направлением выпрямления.

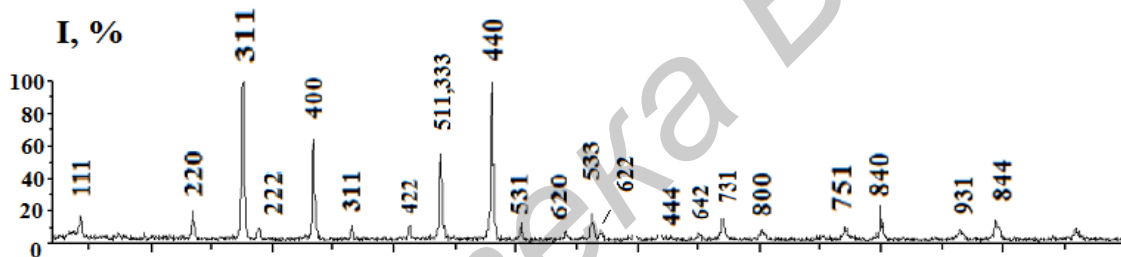


Рис. 2. Дифрактограмма соединения $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$

Рентгенометрические данные кристаллов $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$

2 θ , град		I/I ₀ , %	hkl	2 θ , град		I/I ₀ , %	hkl
расчет	эксперимент			расчет	эксперимент		
14,27	14,25	17	111	59,51	59,51	9	622
23,41	23,38	20	220	61,54	61,53	10	444
27,48	27,49	100	331	64,82	64,83	16	711
28,75	28,73	17	222	66,76	66,76	7	642
33,32	33,34	63	400	69,94	69,93	17	731
36,4	36,39	11	331	76,75	76,78	9	800
41,07	41,09	11	422	79,68	79,69	12	751
43,734	43,7	54	511	86,23	86,21	23	840
47,79	41,81	97	440	89,15	89,15	9	931
50,14	50,15	12	531	95,62	95,63	15	844
53,9	53,88	7	620	105,19	105,2	10	773
56,04	56,03	18	533	108,26	108,27	7	775

Максимальная вольтовая fotocувствительность для ФЭХЯ составляет 5000...8500 В/Вт при $T = 300 \text{ К}$ и хорошо воспроизводится на фотоэлектродах, созданных на пластинах, вырезанных из различных участков слитков монокристаллов $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$. Сказанное свидетельствует о том, что выращенные монокристаллы $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ являются однородными по всей длине слитков. Следует также отметить отсутствие какой-либо деградации фотоэлектрических параметров созданных ячеек.

На рис. 1 представлена спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ для фотоэлектрохимических ячеек электролит/ $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ при освещении их со стороны электролита. Видно, что для созданных ячеек характерна широкополосная fotocувствительность. На месте коротковолнового спада η в ФЭХЯ электро-

лит/ $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ возникает практически экспоненциальное возрастание фоточувствительности. Этому возрастанию соответствует крутизна S , определяемая из соотношения: $S = \frac{\delta(\ln \eta)}{\delta(h\omega)}$. Основываясь на величине крутизны экспоненциальный рост η для ФЭХЯ свидетельствует о прямых межзонных переходах в кристаллах $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$. Основным отличием спектров фоточувствительности ячеек на основе монокристаллов $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ является отсутствие коротковолнового спада η . Таким образом, созданные нами фотоэлектрохимические ячейки могут быть использованы в солнечных и широкополосных фотопреобразователях естественного излучения.

GROWTH OF $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ SINGLE CRYSTALS AND STRUCTURES ON THEIR BASIC

V.V. SHATALOVA

Abstract

Using the method of directional solidification (the vertical Bridgman method) single crystals $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ were grown. The composition and structure of the obtained crystals were defined. On the basis of the grown crystals the photo electrochemical cells were created and spectral dependence of the quantum efficiency of photoconversion of cell electrolyte/ $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ was measured.

The possibility of application of single crystals $\text{CuIn}_{13}\text{S}_{20}$ in broadband photoconversions of natural radiation, as well as in the development of solar cells was indicated.

Список литературы

1. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М., 1968.
2. Новоселова А.В. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: справочник. М., 1979.
3. Tsang S.B., Wei S.H., Zunger A. *et.al* // Phys.Rev.B. 1998. Vol.57. P. 9642.
4. Coutts T.J., Kazmerskii L.L., Wagner S. Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications. Amsterdam, 1986.
5. Shay J.L., Wernick J.H. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications. New York, 1975.