

УДК 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТРОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$

В.В. ШАТАЛОВА

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 1 июля 2015

Методом направленной кристаллизации (вертикальный метод Бриджмена) выращены монокристаллы $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$. Определены их состав, структура и электрические свойства. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения при температурах 80 и 295 К определена ширина запрещенной зоны. Дилатометрическим методом проведены исследования теплового расширения, рассчитаны термодинамические параметры для полученных монокристаллов.

Ключевые слова: монокристаллы $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$, метод Бриджмена, ширина запрещенной зоны, тепловое расширение.

Введение

Тройные полупроводниковые соединения типа $\text{CuIn}_{2x+1}\text{S}_{3x+2}$ (где $x = 0-11$), которые образуются в процессе самоорганизованного межатомного взаимодействия на псевдобинарных разрезах $\text{A}^{\text{VI}}\text{C}^{\text{VI}}-\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$, в последнее время привлекают к себе внимание, что связано с возможностями использования их в полупроводниковой и квантовой электронике [1–4]. Указанные соединения характеризуется прямыми межзонными переходами и являются перспективным для создания ряда новых оптоэлектронных приборов: высокоэффективных радиационно стойких преобразователей солнечной энергии, инфракрасных детекторов, различных типов гетеропереходов и других устройств, что стимулирует интерес к исследованию их различных физических свойств. В настоящей работе представлены результаты исследования структурных, тепловых и оптических свойств тройного соединения $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$.

Методика эксперимента

Монокристаллы $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$ 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, температуру «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 затравки. 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 микрорентгеноспектральный анализ. Поэлементный состав указанных монокристаллов производился на установке «Stereoscan-360». В качестве анализатора рентгеновского спектра использовали рентгеновский спектрометр «AVALON-8000».

Равновесность монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$ 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 и 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.

Плотность монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$ определяли методом гидростатического взвешивания. Для измерений из полученных слитков вырезали образцы в виде кубиков весом $\sim 2,0$ г, которые подвешивали на тонкой нейлоновой нити. Предварительно кристалл взвешивали на воздухе с точностью $\sim 10^{-5}$ г, а затем подвешивали на крючок чашки весов и их уравнивали. Над чашкой весов на подставке помещали стеклянный стакан с CCl_4 и при арретированных весах образец помещали в стакан с жидкостью. Затем включали весы и через некоторое время их уравнивали снятием части разновесов с правой чашки.

$$\rho_{\text{гидр.}} = \frac{m}{M}(\delta - \lambda) + \lambda, \quad (1)$$

где m – вес кристалла на воздухе; δ – плотность CCl_4 при температуре взвешивания; λ – плотность воздуха.

Для измерения микротвердости из полученных монокристаллов вырезают плоскопараллельные пластинки, которые механически шлифуют и полируют с одной стороны, а затем для снятия механических напряжений, возникающих при механической обработке, протравливают в смеси $\text{Br}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:3$. Микротвердость измеряют на микротвердомере «LEICA VMHT MOT» с моторизованным револьвером и ручным управлением столика и фокусировки по методу Кнупа в пяти точках при нагрузках 10–20 г. Индентором является четырехсторонняя пирамида с ромбическим основанием и осевыми углами. Величина нагрузки на образец составляет 10 г, длительность – 10 с, длина диагонали индентора ~ 40 мкм.

Число твердости каждого образца определяют как среднее арифметическое значение из 15–20 отпечатков и рассчитывают по формуле:

$$H = (1854 * P) / d^2, \quad (2)$$

где P – нагрузка на пирамиду, d – диагональ отпечатка на поверхности образца после снятия нагрузки.

Спектры пропускания в области края собственного поглощения регистрировали на спектрофотометре Beckman – 5240 при 80 и 295 К. Для измерений из полученных монокристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки перпендикулярно оси роста кристалла, которые затем механически шлифовали и полировали с двух сторон до толщин ~ 20 мкм. Для снятия нарушенного слоя, образовавшегося при механической обработке кристаллов, непосредственно перед измерениями спектров образцы подвергали обработке в травителе состава $\text{Br}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:3$.

Измерения теплового расширения проводят на кварцевом dilatометре в интервале температур 80–600 К. В этом методе измерение твердых тел осуществляется относительно теплового расширения кварца [5]. Перед измерениями установку вакуумируют, что препятствует окислению образца.

Результаты и их обсуждение

Типичные результаты рентгеновских исследований приведены на рис. 1 и в табл. 1. Видно, что на представленной дифрактограмме проявляются рефлексы отражения, характерные кубической структуры шпинели. Параметр элементарной ячейки, рассчитанный методом наименьших квадратов для рефлексов при углах $2\theta > 60^\circ$, для $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$ равен $a = 10,727 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Наблюдаемое на дифрактограмме (рис. 1) разрешение высокоугловых рефлексов указывает на равновесность монокристаллов $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$, выращенных с помощью развитой методики направленной кристаллизации расплава.

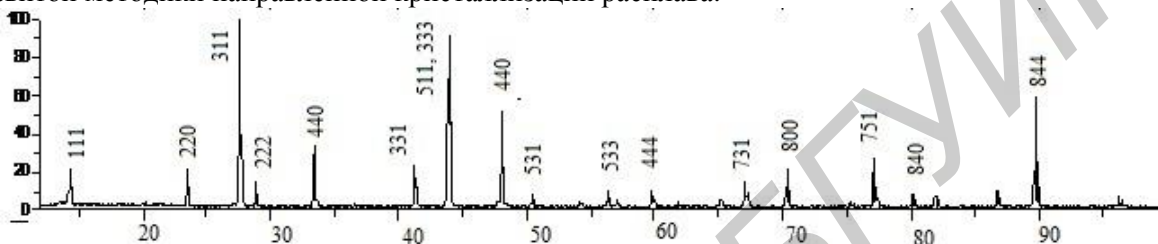


Рис. 1. Дифрактограмма соединения $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$

Таблица 1. Рентгенометрические данные кристаллов $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$

2 θ , град		I/I ₀ , %	hkl	2 θ , град		I/I ₀ , %	hkl
расчет	эксперимент			расчет	эксперимент		
14,29	14,32	17	111	56,90	56,92	9	622
23,50	23,51	20	220	59,67	59,68	10	444
27,55	27,59	100	311	61,72	61,75	16	711
28,81	28,87	17	222	65,02	65,03	7	642
33,39	33,40	63	400	66,96	66,98	17	731
36,48	36,53	11	331	70,13	70,13	9	800
41,20	41,24	11	422	76,91	76,92	12	751
43,82	43,84	54	511	79,93	79,90	23	840
47,95	47,98	97	440	86,48	86,45	9	931
50,28	50,39	12	531	89,43	89,41	15	844
54,02	54,04	7	620	95,94	95,92	10	773
56,20	56,22	18	533	105,58	105,57	7	775

Результаты измерения показали, что плотность соединения $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$ составляет $4,65 \text{ г/см}^3$, а микротвердость равна $H = 310 \text{ кг/мм}^2$. Ошибка в определении H не превышала 5 %.

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(A + \sqrt{A^2 + R^2} \right), \quad (3)$$

где d – толщина образца; $A = (1-R)^2/2 \cdot T$, коэффициент отражения $R = 0,25$.

Как и для других соединений этого класса, ширину запрещенной зоны (E_g) определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha \hbar\omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar\omega$) до пересечения с осью абсцисс. Значение энергии E_g для соединения $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$ равны $1,574 \pm 0,005 \text{ эВ}$ (80 К) и $1,545 \text{ эВ} \pm 0,005$ (295 К).

Результаты измерений теплового расширения показали, что в исследованном интервале температур никаких аномалий не наблюдается. Это свидетельствует о том, что фазовые превращения отсутствуют в указанном монокристалле. Коэффициент теплового расширения αL для соединения $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$ в интервале температур 90–260 К резко возрастает от $2,9 \cdot 10^6 \text{ К}^{-1}$ до

$10,5 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$, выше 260 К рост α_L замедляется и слабо зависит от температуры. Полученные значения коэффициентов теплового расширения были использованы для расчета характеристической температуры Дебая (Θ_D) и среднеквадратичных динамических смещений атомов ($\sqrt{\bar{u}^2}$) по следующим формулам:

$$\Theta_D^\alpha = 14,3/\alpha_L^{1/2} \bar{A}^{1/2} V^{1/3}, \quad (4)$$

$$\bar{u}^2 = 4,3 \cdot 10^{-14} [D(\Theta/T)/\Theta/T + 1/4] / \bar{A} \Theta, \quad (5)$$

где α_L – коэффициент теплового расширения, \bar{A} – средняя атомная масса, V – средний атомный объем, $D(\Theta/T)$ – функция Дебая.

Данные расчетов величин Θ_D^α и $\sqrt{\bar{u}^2}$ представлены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты теплового расширения, температура Дебая и среднеквадратичные динамические смещения атомов для соединения $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$

T, K	$\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$	$\Theta_D^\alpha, \text{K}$	$\sqrt{\bar{u}^2}, \text{Å}$	T, K	$\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$	$\Theta_D^\alpha, \text{K}$	$\sqrt{\bar{u}^2}, \text{Å}$
100	2,8	297	0,096	230	7,4	182	0,221
110	2,88	292	0,101	240	7,85	177	0,226
120	3	286	0,106	250	8,44	171	0,242
130	3,2	277	0,113	260	8,92	166	0,253
140	3,42	268	0,12	270	9,4	162	0,264
150	3,7	258	0,127	280	9,9	157	0,277
160	4,03	247	0,137	290	10,2	155	0,288
170	4,45	235	0,147	300	10,5	153	0,294
180	4,9	224	0,158	320	10,7	151	0,307
190	5,4	213	0,17	340	10,9	150	0,319
200	5,89	204	0,182	360	10,95	149,8	0,328
210	6,35	197	0,195	380	10,9	150	0,335
220	6,94	188	0,209	400	10,97	149,7	0,347

INVESTIGATIONS OF SINGLE CRYSTALS OF THE TERNARY COMPOUND $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$

V.V. SHATALOVA

Abstract

With the method of directional solidification (vertical Bridgman method) single crystals $\text{CuIn}_7\text{S}_{11}$ are grown. Their composition, structure and electrical properties are determined. According to the transmission spectra in the fundamental absorption edge at 80 and 295 K the bandgap is determined. The researches of thermal expansion and calculation of thermodynamic parameters are held by the dilatometric method.

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. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М., 1974.