

УДК 546.03

І. Д. Олексюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

З. В. Лавринюк – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри екології та охорони навколишнього середовища Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. М. Юрченко – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри аналітичної хімії та екотехнологій Волинського національного університету імені Лесі Українки

Властивості монокристалів, вирощених із розчинів-розплавів взаємної системи Cu,In,Cd||Te,Se

Роботу виконано у ВНУ ім. Лесі Українки.

Досліджені фізичні властивості монокристалів γ -фази, вирощених горизонтальним методом Бріджмена по перерізу $\text{CuInSe}_2\text{-}2\text{CdTe}$ системи Cu,In,Cd||Te,Se . Визначена ширина забороненої зони цих кристалів за спектрами поглинання. Виміряно фотопровідність кристалів. Визначено тип провідності зразків із результатів вимірювання термо-ерс. Оптичні властивості кристалів досліджували вимірюваннями ефекту Холла і температурної залежності провідності кристалів.

Ключові слова: фазові рівноваги, ширина забороненої зони, халькогенідні напівпровідники.

Олексюк І. Д., Лавринюк З. В., Парасюк О. В., Юрченко О. М. Свойства монокристаллов, выращенных из растворов-расплавов взаимной системы Cu,In,Cd||Te,Se . Исследованы оптические свойства монокристаллов γ -фазы, выращенных горизонтальным методом Бриджмена по сечению $\text{CuInSe}_2\text{-}2\text{CdTe}$ системы Cu,In,Cd||Te,Se . Определена ширина запрещенной зоны этих кристаллов по спектрам поглощения. Измеряно фотопроводимость кристаллов. Оптические свойства кристаллов определяли измерениями эффекта Холла и температурной зависимости проводимости кристаллов.

Ключевые слова: фазовые равновесия, ширина запрещенной зоны, халькогенидные полупроводники.

Olekseyuk I. D., Lavrynyuk Z. V., Parasyuk O. V., Yurchenko O. M., Properties of the Single Crystals Grown from the Solution-Melts of the Reciprocal System Cu,In,Cd||Te,Se . Physical properties of the single crystals of γ -phase grown by the horizontal Bridgman method along the $\text{CuInSe}_2\text{-}2\text{CdTe}$ section of the Cu,In,Cd||Te,Se system were investigated. The bandgap energy of these crystals was determined from the absorption spectra. The photoconductivity of the crystals was measured. The conductivity type of the samples was determined from the thermo-EMF measurements. Optical properties of the crystals were investigated by Hall measurements and by the temperature dependence of the conductivity.

Key words: phase equilibria, bandgap energy, chalcogenide semiconductors.

Постановка наукової проблеми та її значення. Розвиток багатьох галузей науки і техніки вимагає неперервного пошуку і проведення фундаментальних досліджень перспективних напівпровідникових матеріалів. Тернарні напівпровідники $\text{CuA}^{\text{III}}\text{X}_2(\text{A}^{\text{III}}\text{-Ga,In; X-S,Se,Te})$ із структурою халькопіриту – перспективні матеріали для високоефективних фотовольтаїчних комірок. Ключовим елементом у їх будові є поглинаючий шар, що складається із матеріалу p -типу CuInSe_2 (CIS) чи Cu(InGa)Se_2 (CIGS) у поєднанні з буферним шаром, що переважно містить матеріал n -типу CdS [1–6].

Перевагою CdTe і CuInSe_2 над класичними матеріалами поглинаючого шару сонячних модулів (Si , GaAs) є, в першу чергу, економічний аспект. Крім того, вони характеризуються хорошими оптичними властивостями, майже ідеальною енергією забороненої зони та деякими специфічними характеристиками, зокрема, підвищеною радіаційною стійкістю. Тому вивчення складних систем на основі сполук CdTe і CuInSe_2 є перспективним напрямком одержання нових матеріалів. Сонячні елементи на основі полікристалічних тонкоплівкових складних напівпровідників CdTe та CuInSe_2

вже з'явилися на ринку. Навіть з помірною ефективністю та низькими обсягами виробництва модулі на основі CdTe є одними із найдешевших джерел сонячної електроенергії.

Ми дослідили систему Cu,In,Cd||Te,Se [7], у якій виявили існування g -фази, що кристалізується у структурі сфалериту. Параметри g -фази дають змогу запропонувати використання її як матеріалу-замінника CuInSe₂ у відповідних СЕ [8]. На противагу сульфід кадмію, що кристалізується у структурі вюрциту, телурид кадмію кристалізується у кубічній структурі сфалериту, тобто є ізоструктурним до ВТ-CuInSe₂, що, в свою чергу, пояснює значно більший діапазон існування g -фази у системі Cu,In,Cd||Te,Se [9]. Крім того, використання CdTe як поглинаючого шару СЕ є цікавим фактом для вивчення властивостей g -фази у телуридній системі.

Змінюючи співвідношення мольних часток в системі Cu,In,Cd||Te,Se, можна керувати властивостями матеріалів, зокрема, шириною забороненої зони, ефективністю фотопровідності і т. д. Тому у цій статті ми показуємо результати дослідження фізичних властивостей монокристалів γ -фази системи Cu,In,Cd||Te,Se.

Виклад основного матеріалу та обґрунтування отриманих результатів дослідження. Згідно з побудованою фазовою діаграмою взаємної системи було вибрано горизонтальний варіант методу Бріджмена. Вихідні склади для росту монокристалів взяли з області гомогенності γ -твердого розчину при 870 К (рис. 1, а). Вихідні склади розміщені на перерізі CuInSe₂-2CdTe (рис. 1, б) із кроком 10 мол. % (зразки № 1–8). Полікристалічні сплави, попередньо синтезовані з високочистих елементів (чистотою 99,99 мас. %), запаяли у вакуумовані кварцові ампули і помістили у піч, нахилenu під невеликим кутом 5–10° (рис. 2). Після нагрівання до 1470 К розплави гомогенізували 4 години і починали переміщення кристалу зі швидкістю 0,83 мм/год. Температурний градієнт на фронті кристалізації не перевищував 14 К/см. Після досягнення ізотермічної зони при 870 К кристали відпалювали упродовж 250 год і потім охолоджували до кімнатної температури зі швидкістю 100 К/добу. У результаті отримували монокристали або монокристалічні блоки із розмірами, придатними для фізичних експериментів (рис. 2). Електричні властивості досліджували вимірюванням ефекту Холла [10] та температурної залежності провідності кристалів.

Для електричних вимірювань використовували індієві контакти, механічно втиснуті у поверхню зразка. Омичність контактів зберігалась в широкому інтервалі температур (80–500 К) і напруг (до 10–20 В). Струм змінювали від 100 нА до 1 мА залежно від провідності зразка, а магнітне поле було сталим – 0,3 Тл.

Для проведення вимірювань температурної залежності провідності вирощених кристалів на дві протилежні сторони оброблених поверхонь наносили контакти з індій-галієвої евтектики. Виготовлені таким способом контакти виявилися омичними в широкому діапазоні напруг (до 10–20 В) і температур (80–500 К).

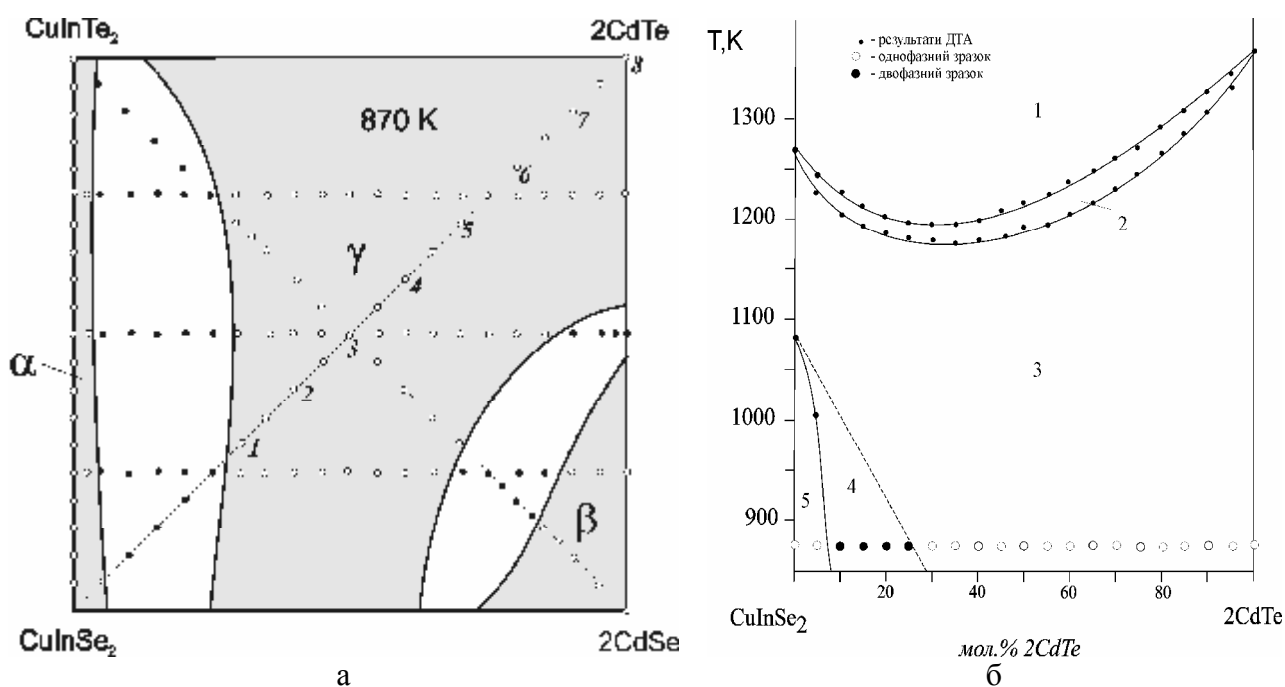


Рис. 1. а) ізотермічний переріз взаємної системи $Cu, In, Cd//Te, Se$ при 870 K згідно з [9].
Пронумеровані прозорі кружечки показують вихідні складі для росту монокристалів g -фази;
б) фазова діаграма системи $CuInSe_2-2CdTe$ згідно з [9] (1 – L; 2 – L + g; 3 – a + g)

Спектри поглинання досліджували на спектрофлюориметрі СМ-2203 при ширині променя 1 нм з кроком сканування 1 нм.

Розрахунки коефіцієнта поглинання проводили за формулою:

$$k = \frac{\ln \frac{I_0}{I}}{d} \text{ (см}^{-1}\text{)},$$

де I – інтенсивність світла, яке пройшло через зразок; I_0 – інтенсивність світла, яке падає на зразок; d – товщина зразка, см.

Під час вимірювання фотопровідності як джерело світла використовували галогенну лампу від МУМ-3М (S1), монохроматор спектрофотометра СФ-4 (1), блок живлення (Б) та вольтметр В7-16 (рис. 2, 3). Вимірювання фотопровідності проводилось на зразках з середніми розмірами $2,5 \times 8 \times 8 \text{ мм}^3$. Омичні контакти створювали паянням чистого індію. Фотострум перераховували на рівне число падаючих квантів.

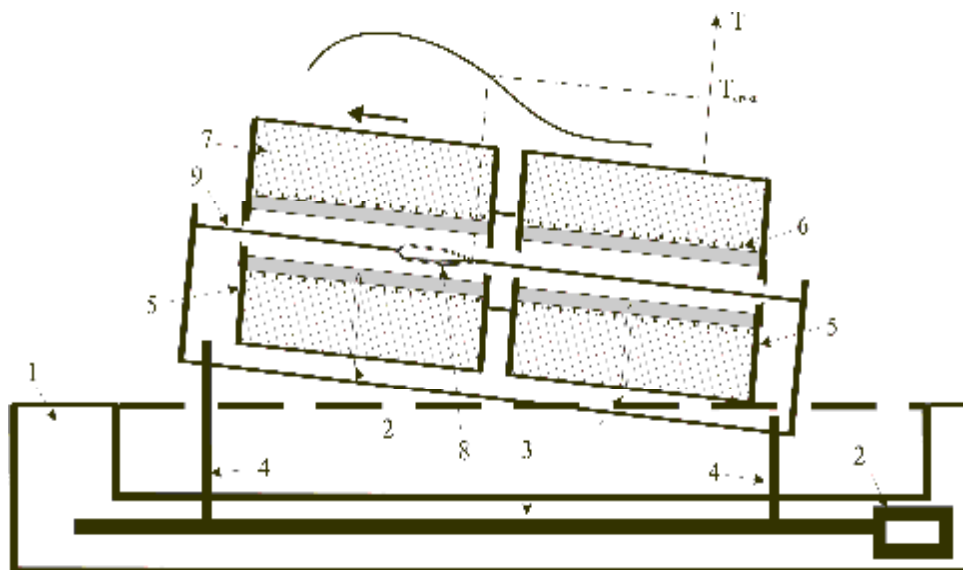


Рис. 2. Схема установки для вирощування кристалів горизонтальним методом Бріджмена-Стокбаргера: 1 – станина, 2 – блок переміщення, 3 – вал, 4 – тримачі печей, 5 – піч, 6 – ніхромова обмотка, 7 – теплоізоляція, 8 – ампула, 9 – кварцовий шток

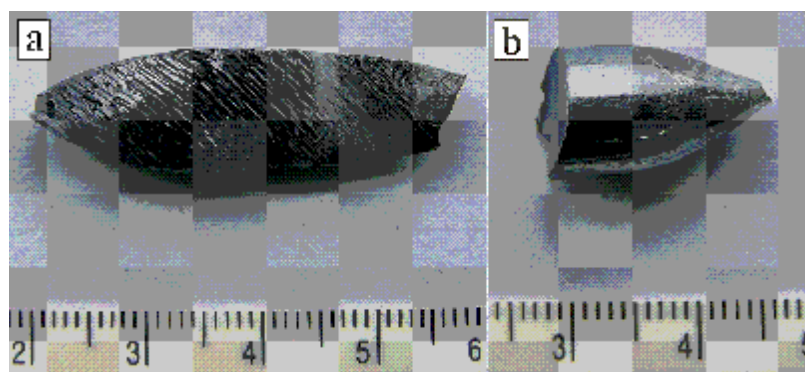


Рис. 3. Фотографії вирощених кристалів g-фази, № 3 (a) і № 7 (b). Шкала у см

Оскільки коефіцієнт поглинання кристалів γ -твердих розчинів системи $\text{Cu,In,Cd}||\text{Te,Se}$ досить високий, то для вимірювання спектральних властивостей кристалів готували зразки якомога меншої товщини (використовували зразки у вигляді плоскопаралельних пластин товщиною 0,3–0,6 мм). Ширину забороненої зони (E_g), знайдену зі спектрів поглинання (рис. 4, а) для різних зразків при $T \approx 298 \text{ K}$, представлено в таблиці 1.

Таблиця 1

Оптична ширина забороненої зони (E_g) монокристалів g-твердих розчинів системи $\text{Cu,In,Cd}||\text{Te,Se}$ ($T=298 \text{ K}$)

№ з/п	Склад сплаву, мол. % CuInSe_2	E_g , eV
1	70	$1,16 \pm 0,05$
2	60	$1,20 \pm 0,05$
3	50	$1,22 \pm 0,05$
4	40	$1,26 \pm 0,05$
5	30	$1,32 \pm 0,05$
6	20	$1,37 \pm 0,05$
7	10	$1,39 \pm 0,05$
8	0	$1,44 \pm 0,05$

З таблиці видно, що при збільшенні вмісту CuInSe_2 у кристалах ширина забороненої зони зменшується (від 1,44 еВ до 1,16 еВ при вмісті 0 і 70 мол. % CuInSe_2 відповідно). Графічну залежність ширини забороненої зони кристалів системи від складу зразків показано на рисунку 4 б. Ця залежність є практично лінійною з відхиленнями в межах похибки експерименту і описується рівнянням $E_g = -0.0041c_{\text{CuInSe}_2} + 1.4375$. Оптичний коефіцієнт поглинання $k(\nu)$ зростає із вмістом CuInSe_2 і для області прозорості зразків із вмістом 50–70 мол. % CuInSe_2 знаходиться в межах $150\text{--}270\text{ см}^{-1}$. Високі значення коефіцієнта поглинання вказують на перспективність даних матеріалів для використання як поглинаючого шару СЕ.

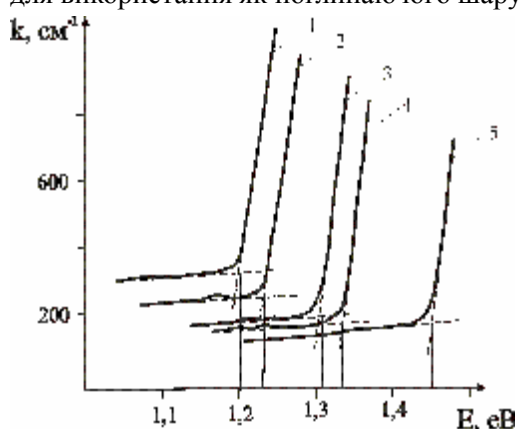


Рис. 4 а. Спектри поглинання кристалів *g*-твердих розчинів, вибраних уздовж перерізу $\text{CuInSe}_2\text{--}2\text{CdTe}$ (вміст мол. % CuInSe_2): 1 (60), 2 (50), 3 (30), 4 (20), 5 (10)

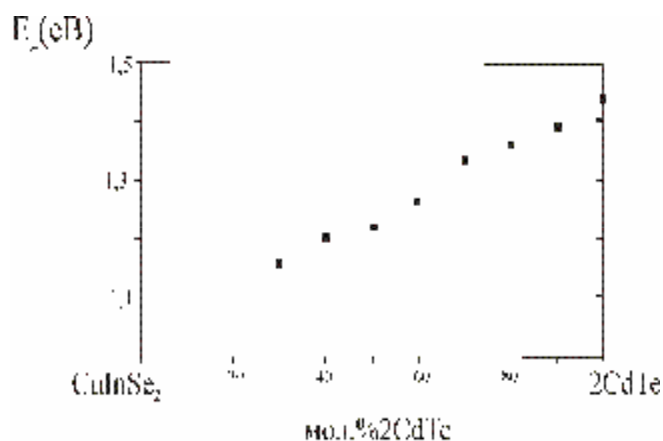


Рис. 4 б. Концентраційна залежність ширини забороненої зони кристалів *g*-твердих розчинів по перерізу $\text{CuInSe}_2\text{--}2\text{CdTe}$

Електричні властивості кристалів вивчали вимірюванням ефекту Холла [10], вимірюванням електропровідності та залежності електропровідності від температури. Для досліджень були використані середні частини монокристалічних буль. У таблиці 2 подано питомий опір, концентрацію носіїв заряду і рухливість носіїв, визначені з вимірювань ефекту Холла. Всі зразки проявляють *p*-тип провідності. Питомий опір істотно залежить від складу кристала. Зі зростанням вмісту 2CdTe до 40 мол. % опір зменшується від 23,5 до 10,9 Ом·см [10]. Під час подальшого зростання вмісту 2CdTe питомий опір різко зростає (до 10^5 Ом·см). Виміряна концентрація дірок $10^{13}\text{--}10^{17}\text{ см}^{-3}$. Рухливість носіїв заряду змінюється від 3,09 до $0,229\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Таблиця 2

Електричні властивості вирощених кристалів *g*-твердих розчинів системи Cu,In,Cd||Te,Se ($T=298\text{ K}$)

№ з/п	Склад сплаву, мол. % CuInSe_2	Концентрація носіїв, n (см^{-3})	Рухливість, μ ($\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$)	Питомий опір, ρ (Ом·см)	Тип провідності
1	70	$8,58 \cdot 10^{16}$	3,09	$2,35 \cdot 10^1$	<i>p</i>
2	60	$9,85 \cdot 10^{17}$	5,80	$1,09 \cdot 10^1$	<i>p</i>
3	50	$8,71 \cdot 10^{15}$	8,29	$8,64 \cdot 10^1$	<i>p</i>
4	40	$1,82 \cdot 10^{16}$	3,76	$9,11 \cdot 10^1$	<i>p</i>
5	30	$1,37 \cdot 10^{16}$	$7,52 \cdot 10^{-1}$	$5,90 \cdot 10^2$	<i>p</i>
6	20	$2,69 \cdot 10^{15}$	$2,29 \cdot 10^{-1}$	$1,01 \cdot 10^5$	<i>p</i>
7	10	$2,76 \cdot 10^{13}$	$9,65 \cdot 10^{-1}$	$2,34 \cdot 10^5$	<i>p</i>
8	0	—	—	$>10^7$	<i>p</i>

Значення експериментально визначеної темної питомої електропровідності (σ) кристалів при 298 К наведено в таблиці 3. Результати вимірювання електропровідності практично повністю корелюють з даними, отриманими з досліджень ефекту Холла. Темнова питома електропровідність (σ) кристалів суттєво змінюється зі зміною складу, що свідчить про зміну їх ширини забороненої зони зі зміною складу.

Темнова питома електропровідність (σ) кристалів γ -твердих розчинів системи Cu,In,Cd||Te,Se ($T = 298$ K)

№ з/п	Склад сплаву, мол. % CuInSe ₂	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹
1	70	0,4–0,5
2	60	0,8–0,9
3	50	1,2–1,3·10 ⁻²
4	40	1,1–1,2·10 ⁻²
5	30	1,7–1,9·10 ⁻³
6	20	0,9–1,0·10 ⁻⁵
7	10	4,2–4,3·10 ⁻⁶
8	0	9,2–9,5·10 ⁻⁸

На рисунку 5 показана концентраційна залежність питомої електропровідності γ -твердих розчинів при кімнатній температурі. Зі збільшенням вмісту CuInSe₂ питома електропровідність зразків значно зростає. Це пов'язане, очевидно, із зменшенням ширини забороненої зони під час переходу від зразків із меншим вмістом CuInSe₂ до зразків із більшим вмістом CuInSe₂.

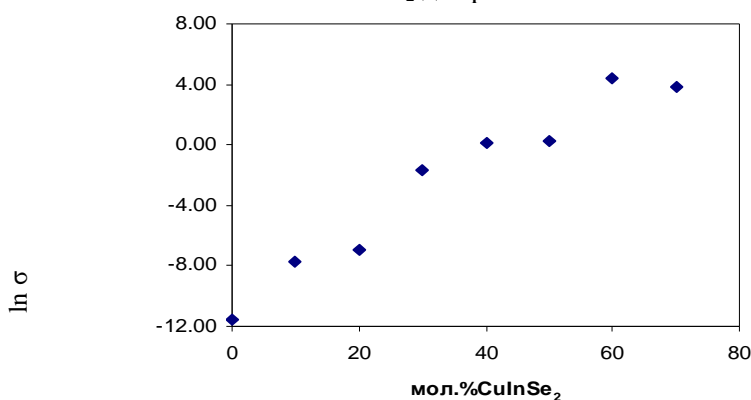


Рис. 5. Концентраційна залежність питомої електропровідності кристалів γ -твердих розчинів, вироцнених по перерізу CuInSe₂–2CdTe при кімнатній температурі

Проведені дослідження залежності електропровідності зразків γ -твердих розчинів перерізу CuInSe₂–2CdTe від температури для всіх зразків. Всі залежності є типовими для напівпровідникових матеріалів – з підвищенням температури електропровідність зростає і для напівпровідників описується рівнянням:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-E_a}{KT},$$

де σ_0 – стала для даного зразка, E_a – енергія активації рівнів, які відповідають за електропровідність в даному температурному інтервалі.

На рисунку 6 представлена температурна залежність питомої електропровідності для зразка складу 80 мол. % 2CdTe.

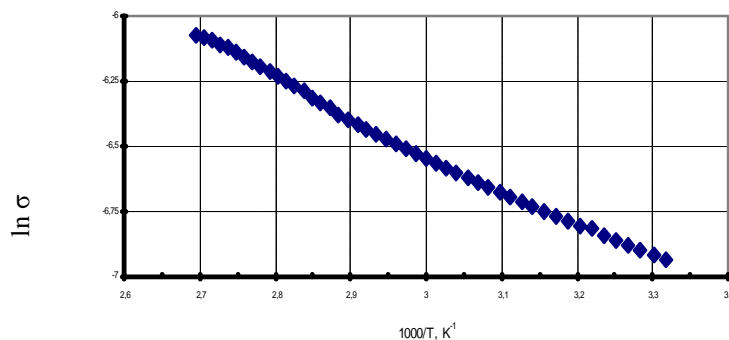


Рис. 6. Температурна залежність питомої темнотної електропровідності для зразка складу 80 мол. % 2CdTe, вироцненому по перерізу CuInSe₂–2CdTe

Лінійна залежність представлена в координатах $\ln\sigma(1/T)$. Всі зразки є фоточутливими: при освітленні електропровідність істотно зростає, що вказує на можливість їх застосування як фотовольтаїчних елементів.

На рисунку 7 подано спектри фотопровідності досліджуваних зразків, зняті при постійному сигналі при кімнатній температурі. Для зразків із вмістом 30–50 мол. % 2CdTe спостерігається різкий спад фотопровідності в довгохвильовій області (області низьких енергій – т. зв. край власного поглинання), що відповідає виключенню власного поглинання, коли енергія фотона стає меншою за ширину забороненої зони. В області малих довжин хвиль (високих енергій) спостерігається плавний спад фотопровідності, зумовлений поглинанням світла біля поверхні. Зразки фоточутливі в області 0,98–2,5 еВ, на яку припадає найбільша інтенсивність сонячного випромінювання.

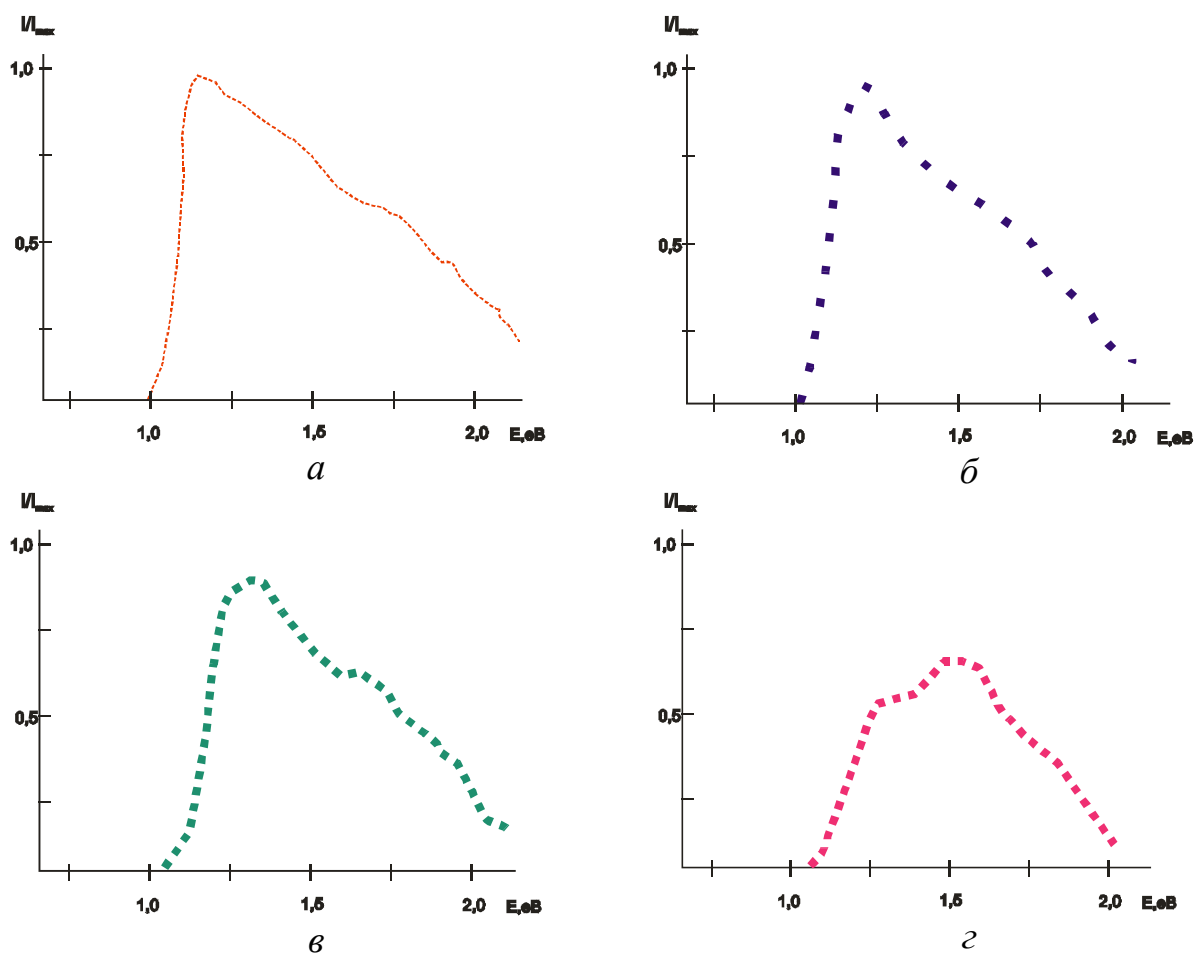


Рис. 7. Спектральний розподіл фотопровідності монокристалів складу 30 мол. % 2CdTe (а), 40 мол. % 2CdTe (б), 50 мол. % 2CdTe (в), 90 мол. % 2CdTe (г), виміряної при постійному сигналі при 295 К

Зі збільшенням вмісту CdTe інтенсивність ФП зменшується, максимум зміщується в область менших довжин хвиль, з'являється перегин в області 1,58–1,76 еВ. Крива спаду ФП в довгохвильовій області стає більш пологою, що свідчить про її домішковий характер. При вмісті 90 мол. % 2CdTe розподіл інтенсивності фотопровідності значно змінюється – максимум спостерігається при 1,5–1,55 еВ і перегин при 1,3–1,4 еВ, тобто за ФП відповідають вже зовсім інші центри.

Висновки. За результатами дослідження монокристалів взаємної системи Cu,In,Cd||Te,Se вперше виміряна їх ширина забороненої зони та температурна залежність провідності, зразки фоточутливі в області 0,98–2,5 еВ, на яку припадає найбільша інтенсивність сонячного випромінювання. Тип провідності, визначений для вирощених монокристалів, та результати проведених вимірювань фізичних властивостей кристалів із області гомогенності γ -твердих розчинів системи $CuInSe_2+2CdTe \rightleftharpoons CuInTe_2+2CdSe$ дають нам підстави рекомендувати ці γ -тверді розчини як альтернативний матеріал поглинаючого шару сонячних елементів на основі $CuInSe_2$.

Література

1. Konovarov I. Material requirement for CIS solar cells / I. Konovarov // Thin Solid Films. – 2004. – V. 451–452. – P. 413–419.
1. Goetzberger A. Photovoltaic materials, history, status and outlook / A. Goetzberger, C. Hebling, H.-W. Schock // Mater. Sci. Eng. R. – 2003. – V. 40. – P. 1–46.
2. Miles R. W. Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues / R. W. Miles, K. M. Hynes, I. Forbes // Progr. Cryst. Growth Character. Mater. – 2005. – V. 51. – P. 1–42.
3. Tuttle J. A 15.2 % AM0/ 1433 W/kg thin-film Cu(In,Ga)Se₂ solar cell for space applications / J. Tuttle, A. Szalaj, J. Keane / Proc. 28th IEEE Photovoltaics Specialists Conf. – Anchorage, 2000. – P. 509–512.
4. Складні халькогеніди як перспективні матеріали для сонячних елементів / О. В. Парасюк, Л. В. Піскач, Я. Е. Романюк [та ін.] // Наук. вісн. ВНУ ім. Лесі Українки. Хім. науки. – 2008. – № 16. – С. 35–43.
5. Meyer E. L. Analysis of degradation in CuInSe₂ photovoltaic modules / E. L. Meyer, E. E. van Dyk // Phys. Stat. Sol. (a). – 2004. – V. 201. – P. 2245–2250.
6. The reciprocal CuInSe₂+2CdS \leftrightarrow CuInS₂+2CdSe system. Part II. Liquid – solid egulibria in the system / O. V. Parasyuk, I. D. Olekseyuk, V. I. Zaremba [et al.] // J. Solid State Chemistry. – 2006. – V. 179. – P. 2998–3006.
7. Single crystal growth and properties of *g*-phase in the CuInSe₂+2CdS \leftrightarrow CuInS₂+2CdSe reciprocal system / Y. E. Romanyk, K. M. Yu, W. Walukiewicz [et al.] // Sol. Energy Materials & Solar Cells. – 2008. – V. 92. – P. 1495–1499.
8. The reciprocal CuInSe₂+2CdTe \leftrightarrow CuInTe₂+2CdSe system / Z. V. Lavrynyuk, O. F. Zmiy, O. V. Parasyuk [et al.] // Polish J. of Chemistry – 2009. – V. 83. – P. 7–18.
9. Single crystal growth and properties of *g*-phase in the CuInSe₂+2CdTe \leftrightarrow CuInTe₂+2CdSe system / O. V. Parasyuk, Z. V. Lavrynyuk, O. F. Zmiy [et al.] // 16th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Abstract. – July 26–31. – Dresden, 2008. – P. 108.

Статтю подано до редколегії
11.10.2010 р.