

УДК 546.03

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

З. В. Лавринюк – завідувач лабораторією кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

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

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

О. Ф. Змій – кандидат хімічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Фізичні властивості монокристалів g -фази взаємної системи $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdTe} \hat{=} \text{CuInTe}_2 + 2\text{CdSe}$

Роботу виконано на кафедрі загальної та неорганічної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Досліджено фізичні властивості монокристалів γ -фази, вирощених модифікованим методом Бріджмена по перерізу CuInSe_2 - 2CdTe системи $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdTe} \rightleftharpoons \text{CuInTe}_2 + 2\text{CdSe}$. Визначено ширину забороненої зони цих кристалів за спектрами поглинання. Електричні 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. Н., Змій О. Ф. Физические свойства монокристаллов g -фазы взаимной системы $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdTe} \hat{=} \text{CuInTe}_2 + 2\text{CdSe}$. Исследованы физические свойства монокристаллов γ -фаза, выращенных модифицированным методом Бриджмена по сечению CuInSe_2 - 2CdTe системы $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdTe} \rightleftharpoons \text{CuInTe}_2 + 2\text{CdSe}$. Определена ширина запрещенной зоны этих кристаллов по спектрам поглощения. Электрические свойства кристаллов определяли измерениями эффекта Холла и температурной зависимости проводимости кристаллов.

Ключевые слова: халькогениды, фазовая диаграмма, кристаллическая структура.

Oleksyuk I. D., Lavrynyuk Z. V., Parasyuk O. V., Yurchenko O. N., Zmiy O. F. The Physical Properties of the γ -Phase Single Crystals of the Reciprocal System $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdTe} \hat{=} \text{CuInTe}_2 + 2\text{CdSe}$. The physical properties of the single crystals of the γ -phase grown by modified Bridgman method of the $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdTe} \rightleftharpoons \text{CuInTe}_2 + 2\text{CdSe}$ system have been investigated. The band gap of these crystals from the absorption spectra was defined. The electrical properties of the crystals were determined by measuring the Hall effect and temperature dependence of the crystal conductivity.

Key words: the phase diagrams, band gap, chalcogenide semiconductors.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Тернарні напівпровідники $\text{CuA}^{\text{III}}\text{X}_2(\text{A}^{\text{III}}-\text{Ga,In}; \text{X}-\text{S,Se,Te})$ зі структурою халькопіриту є перспективними матеріалами для високоефективних фотовольтаїчних комірок. Ключовим елементом у їх будові є поглинаючий шар, що складається з 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]. Нами досліджено систему $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdS} \rightleftharpoons \text{CuInS}_2 + 2\text{CdSe}$ [7], в якій виявлено існування g -фази, що кристалізується у структурі сфалериту. Параметри g -фази дозволяють запропонувати використання її як матеріалу-замінника CuInSe_2 у відповідних СЕ [8]. На противагу сульфїду кадмію, що кристалізується у структурі вюртциту, телурид кадмію кристалізується в кубічній структурі сфалериту, тобто є ізоструктурним до ВТ- CuInSe_2 , що, у свою чергу, пояснює існування значно більшого діапазону існування g -фази у системі $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdTe} \rightleftharpoons \text{CuInTe}_2 + 2\text{CdSe}$ [9]. Крім того, використання CdTe як поглинаючого шару СЕ є цікавим фактом для вивчення властивостей g -фази, що існує в телуридній системі.

© Олексюк І. Д., Лавринюк З. В., Парасюк О. В., Юрченко О. М., Змій О. Ф., 2010

У цій статті ми подаємо результати росту монокристалів γ -фази системи $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdTe} \leftrightarrow \text{CuInTe}_2 + 2\text{CdSe}$. Для вирощених монокристалів досліджено ширину забороненої зони й електричні властивості.

Матеріали і методи дослідження. Згідно з побудованою фазовою діаграмою взаємної системи, для росту монокристалів використовували горизонтальний варіант методу Бріджмена. Вихідні склади вибирали з області гомогенності γ -твердого розчину при 870 К (рис. 1а) по перерізу $\text{CuInSe}_2 - 2\text{CdTe}$ (рис. 1б) із кроком 10 мол. % (зразки № 1–8). Полікристалічні сплави, попередньо синтезовані з високочистих елементів (чистотою 99,99 мас. %), поміщали в ростові контейнери, які вакуумували, запаювали і розміщували в печі, нахилений під невеликим кутом 5–10°. Після нагрівання до 1470 К розплави гомогенізували 4 год 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 з розмірами, придатними для фізичних експериментів (рис. 2).

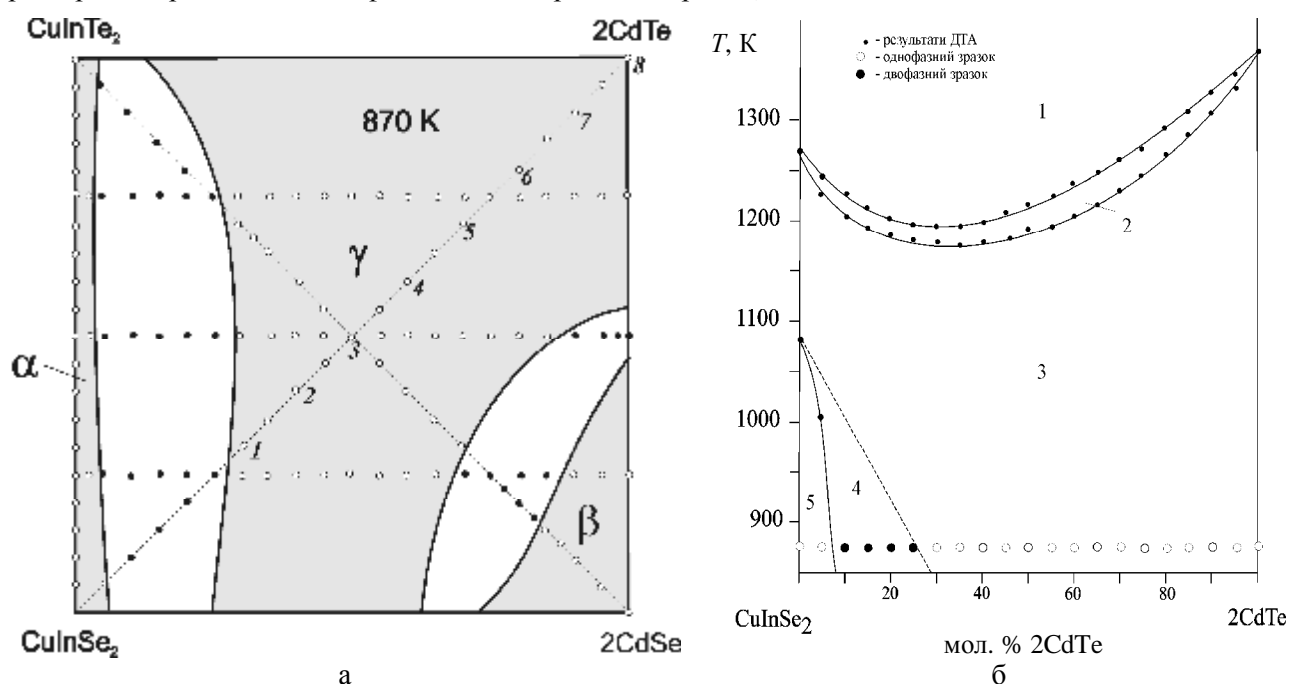


Рис. 1. а) ізотермічний переріз взаємної системи $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdTe} \leftrightarrow \text{CuInTe}_2 + 2\text{CdSe}$ при 870 К згідно з [9]. Пронумеровані прозорі кружечки показують вихідні склади для росту монокристалів γ -фази; б) фазова діаграма системи $\text{CuInSe}_2 - 2\text{CdTe}$ згідно з [9] (1 – L; 2 – L + γ ; 3 – a + γ)

Електричні властивості досліджували вимірюванням ефекту Холла [10] та температурної залежності провідності кристалів. Використовували середні частини монокристалічних буль.

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

Спектри поглинання досліджували на спектрофлуориметрі СМ-2203 при ширині променя 1 нм із кроком сканування 1 нм.

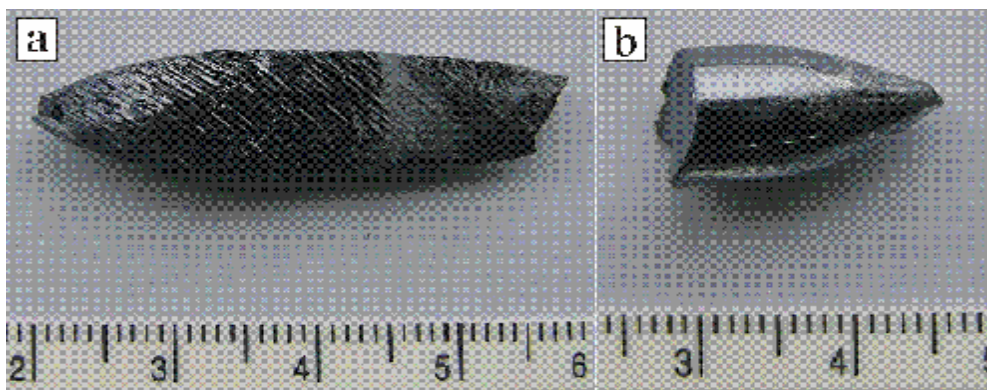


Рис. 3. Фотографії вирощених кристалів γ -фази, № 3 (а) і № 7 (б). Шкала у см

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Оскільки коефіцієнт поглинання кристалів γ -твердих розчинів системи $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdTe} \rightleftharpoons \text{CuInTe}_2 + 2\text{CdSe}$ досить високий, то для вимірювання спектральних властивостей кристалів готували зразки якомога меншої товщини (використовували зразки у вигляді плоскопаралельних пластин завтовшки 0,3–0,4 мм).

Ширину забороненої зони (E_g), знайдену зі спектрів поглинання (рис. 3а) для різних зразків при $T \approx 298$ К, подано в табл. 1.

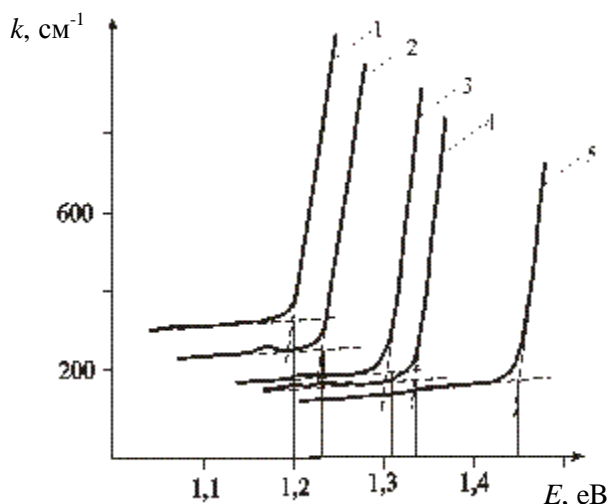


Рис. 3а. Спектри поглинання кристалів γ -твердих розчинів, вибраних уздовж перерізу $\text{CuInSe}_2 - 2\text{CdTe}$ (вміст мол. % CuInSe_2): 1 (60), 2 (50), 3 (30), 4 (20), 5 (10)

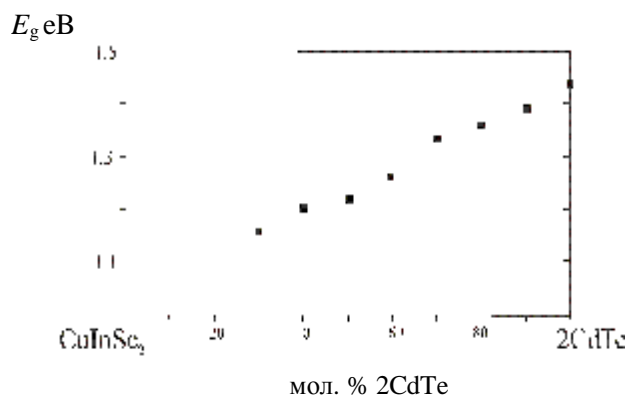


Рис. 3б. Концентраційна залежність ширини забороненої зони кристалів γ -твердих розчинів по перерізу $\text{CuInSe}_2 - 2\text{CdTe}$

Із 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 зображено на рис. 3б. Ця залежність є практично лінійною з відхиленнями в межах похибки експерименту й 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 лежить у межах 150–270 cm^{-1} . Високі значення коефіцієнта поглинання вказують на перспективність цих матеріалів для використання як поглинаючого шару СЕ.

Таблиця 1

Оптична ширина забороненої зони (E_g) монокристалів γ -твердих розчинів системи $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdTe} \rightleftharpoons \text{CuInTe}_2 + 2\text{CdSe}$ ($T = 298$ К)

№ з/п	Склад сплаву, мол. % CuInSe_2	E_{g2} , еВ
1	70 мол. % CuInSe_2	$1,16 \pm 0,05$
2	60 мол. % CuInSe_2	$1,20 \pm 0,05$

3	50 мол. % CuInSe ₂	1,22 ± 0,05
4	40 мол. % CuInSe ₂	1,26 ± 0,05
5	30 мол. % CuInSe ₂	1,32 ± 0,05
6	20 мол. % CuInSe ₂	1,37 ± 0,05
7	10 мол. % CuInSe ₂	1,39 ± 0,05
8	0	1,44 ± 0,05

Електричні властивості кристалів вивчали вимірюванням ефекту Холла [10], вимірюванням електропровідності та її температурної залежності. У табл. 2 подано питомий опір, концентрацію носіїв заряду і рухливість носіїв, визначені з вимірювань ефекту Холла. Усі зразки проявляють *p*-тип провідності. Питомий опір істотно залежить від складу кристала. При зростанні вмісту 2CdTe до 40 мол. % опір зменшується від 23,5 до 10,9 Ом·см [10]. При подальшому зростанні вмісту 2CdTe питомий опір різко зростає (до 10⁵ Ом·см). Виміряна концентрація дірок є порядку 10¹³–10¹⁷ см⁻³. Рухливість носіїв заряду змінюється від 3,09 до 0,229 см²/(В·с).

Значення експериментально визначеної темної питомої електропровідності (σ) кристалів при 298 К наведено в табл. 3. Дані вимірювання електропровідності практично повністю корелюють із даними, отриманими з досліджень ефекту Холла. Темнова питома електропровідність (σ) кристалів суттєво змінюється зі зміною складу.

Таблиця 2

Електричні властивості вирощених кристалів *g*-твердих розчинів системи CuInSe₂ + 2CdTe Û CuInTe₂ + 2CdSe (T = 298 К)

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

Таблиця 3

Темнова питома електропровідність (σ) кристалів *g*-твердих розчинів системи CuInSe₂ + 2CdTe Û CuInTe₂ + 2CdSe (T = 298 К)

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

На рис. 4 показано концентраційну залежність питомої електропровідності *g*-твердих розчинів при кімнатній температурі. При збільшенні вмісту CuInSe₂ питома електропровідність зразків значно зростає, що, очевидно, пов'язано з меншим значенням ширини забороненої зони.

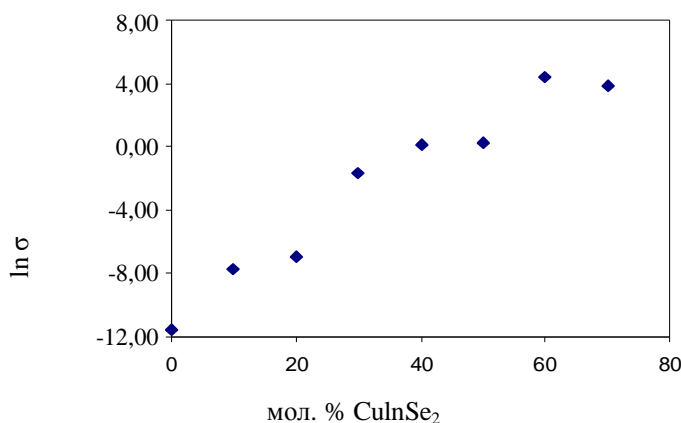


Рис. 4. Концентраційна залежність питомої електропровідності кристалів γ -твердих розчинів, вирощених по перерізу $\text{CuInSe}_2 - 2\text{CdTe}$, при кімнатній температурі

Таке зростання пов'язане, очевидно, зі зменшенням ширини забороненої зони при переході від зразків із меншим вмістом CuInSe_2 до зразків із більшим вмістом CuInSe_2 .

Проведено дослідження залежності електропровідності зразків γ -твердих розчинів перерізу $\text{CuInSe}_2 - 2\text{CdTe}$ від температури для всіх зразків. Усі залежності є типовими для напівпровідникових матеріалів – із підвищенням температури електропровідність зростає і для напівпровідників описується рівнянням:

$$S = S_0 \exp \frac{-E_a}{KT},$$

де S_0 – стала для даного зразка; E_a – енергія активації рівнів, які відповідають за електропровідність у даному температурному інтервалі;

На рис. 5 зображено температурну залежність питомої електропровідності для зразка складу 80 мол. % 2CdTe в координатах $\ln \sigma(1/T)$.

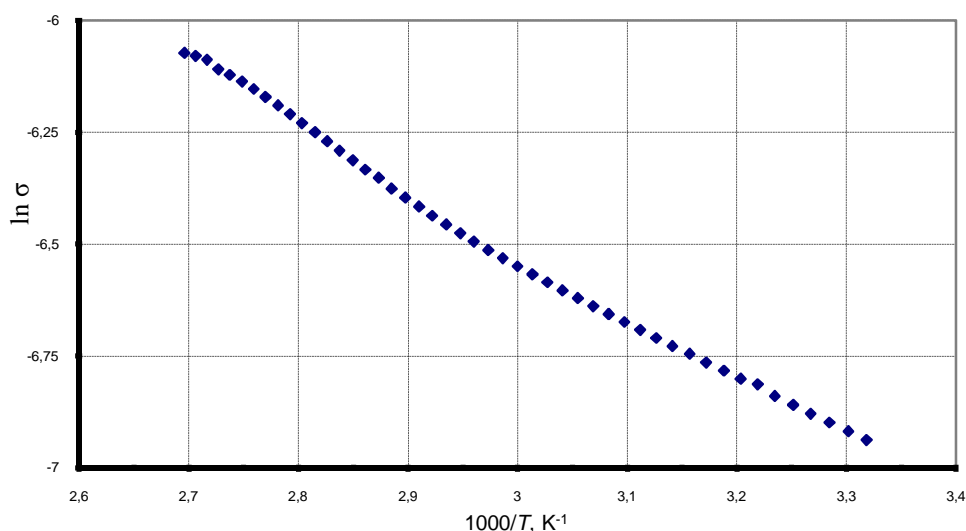


Рис. 5. Температурна залежність питомої темної електропровідності для зразка складу 80 мол. % 2CdTe , вирощеного по перерізу $\text{CuInSe}_2 - 2\text{CdTe}$

Усі зразки є фоточутливими: при освітленні електропровідність істотно зростає, що вказує на можливість їх застосування як фотовольтаїчних елементів.

Висновки. Для монокристалів взаємної системи $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdTe} \Leftrightarrow \text{CuInTe}_2 + 2\text{CdSe}$ виміряно ширину забороненої зони та температурну залежність електропровідності. Тип провідності монокристалів та результати проведених вимірювань фізичних властивостей кристалів, вирощених із області гомогенності γ -твердих розчинів системи $\text{CuInSe}_2 + 2\text{CdTe} \Leftrightarrow \text{CuInTe}_2 + 2\text{CdSe}$, дають нам підстави рекомендувати ці 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. – Vol. 451–452. – P. 413–419.
2. Goetzberger A. Photovoltaic materials, history, status and outlook / A. Goetzberger, C. Hebling, H.-W. Schock // Mater. Sci. Eng. R. – 2003. – Vol. 40. – P. 1–46.
3. 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. – Vol. 51. – P. 1–42.
4. 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.
5. Складні халькогеніди як перспективні матеріали для сонячних елементів / О. В. Парасюк, Л. В. Піскач, Я. Е. Романюк та ін. // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Хімічні науки. – 2008. – № 16. – С. 35–43.
6. Meyer E. L. Analysis of degradation in CuInSe₂ photovoltaic modules / E. L. Meyer, E. E. van Dyk // Phys. Stat. Sol. (a). – 2004. – Vol. 201. – P. 2245–2250.
7. The reciprocal CuInSe₂ + 2CdS \leftrightarrow CuInS₂ + 2CdSe system. Part II. Liquid – solid equilibria in the system / O. V. Parasyuk, I. D. Olekseyuk, V. I. Zaremba [et al.] // J. Solid State Chemistry. – 2006. – Vol. 179. – P. 2998–3006.
8. 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. – Vol. 92. – P. 1495–1499.
9. The reciprocal CuInSe₂ + 2CdTe \leftrightarrow CuInTe₂ + 2CdSe system / Z. V. Lavrynyuk, O. F. Zmiy, O. V. Parasyuk [et al.] // Polish J. of Chemistry. – 2009. – Vol. 83. – P. 7–18.
10. 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. – Dresden, Germany. – July 26–31. – 2008. – P. 108.

Статтю подано до редколегії
15.02.2010 р.