

Электрические и термоэлектрические свойства халькопирита на основе CuInSe_2

Ш.М. Гасанлы^а, А.А. Абдуррагимов^б, У.Ф. Самедова^а

^аИнститут физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Азербайджанская Республика, e-mail: hasanli_sh@rambler.ru

^бАзербайджанский технический университет,
пр. Г. Джавида, 25, г. Баку, AZ-1148, Азербайджанская Республика

Установлено, что халькопирит CuInSe_2 является полупроводником примесного типа с более сложной зависимостью электропроводности от температуры, нежели у обычных примесных полупроводников. Такая температурная зависимость электропроводности обуславливается сложной структурой энергетического спектра электронов в этих кристаллах. Из температурной зависимости электропроводности определены значения энергий активации энергетических уровней собственных дефектов, которые образуются при нарушении стехиометрического состава структуры CuInSe_2 . Из анализа температурной зависимости термоэдс установлено, что при высоких температурах основным механизмом рассеяния является рассеяние на акустических фононах.

УДК 633.3

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особый интерес исследователи проявляют к полупроводникам, способным конкурировать с традиционными фотопреобразователями на основе кремния и арсенида галлия. На данный момент наиболее перспективным среди них является тройное соединение типа CuInSe_2 [1–7, 14–16], которое может применяться для солнечных элементов и конкурировать с кремнием и арсенидом галлия.

CuInSe_2 – полупроводник с шириной запрещенной зоны 0,96 эВ относится к группам алмазоподобных полупроводников типа $A^1B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$, для которых характерно наличие халькопиритной структуры. Большой интерес к CuInSe_2 и твердым растворам на его основе обусловлен тем, что сложный энергетический спектр электронов и анизотропия оптических свойств позволяют создавать на основе халькопиритных кристаллов световых диодов фотодетекторы, элементы солнечных батарей, когерентные и некогерентные источники поляризованного излучения [1].

Анализ литературных данных говорит о малочисленности сообщений об исследованиях электропроводности и термоэлектрических характеристик кристаллов на основе CuInSe_2 [5–7, 9, 15]. Кроме того, несмотря на использование различных физических методов в изучении халькопиритов, основные структурные и морфологические свойства до настоящего времени полностью не раскрыты, а имеющиеся в литературе данные носят противоречивый характер [8, 16].

Отметим, что возможность вариации структуры CuInSe_2 и химического состава, условий синтеза, легирования позволяет управляемым образом получать материалы с широким спектром таких физических характеристик, как ширина запрещенной зоны, энергетическое положение полос излучения, тип проводимости и удельная электропроводность. Это обстоятельство может представлять интерес, так как халькопирит является достаточно дешевым и доступным материалом.

Цель настоящей работы – исследование температурной зависимости электропроводности и термоэдс халькопирита на основе CuInSe_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Твердые растворы были синтезированы из особо чистых элементов (индий марки Ин-000, селен ОСЧ 17-3, медь электролитическая) в эвакуированных (0,1 Па) кварцевых ампулах при температуре 1100⁰С. Для приведения сплавов в состояние, максимально близкое к равновесному, их подвергли отжигу при 600⁰С в течение 500 ч. Отметим, что после синтеза образцы получились с небольшими микропорами.

Кинетические параметры измерялись как на образцах с порами, так и на прессованных и отожженных образцах (в статье приводятся данные на отожженных образцах). Электропроводность и эффект Холла – зондовым компенсационным методом. Все это проводилось при постоянном токе. При этом падение напряжения на зондах определялось в случае электропроводности в двух направлениях тока, а в случае эффекта Холла – в двух направлениях тока и магнитного поля.

Компенсатором служил потенциометр постоянного тока Р348.

Электролитические заточенные концы вольфрамовых зондов приваривались к образцу в вакууме конденсаторным разрядом. Для определения температуры применялись медь-константановые термопары. Все измерения проводились в вакууме порядка 0,133 Па. Торцы образцов залуживались эвтектикой In-60. Относительные погрешности составляли: при измерении электропроводности – до 2%, термоэдс – до 4%, эффект Холла – до 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные образцы подвергались рентгенографическому анализу на ДРОН-2.0 ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр) при режиме 35 кВ, 10 мА. Из рентгенограммы видно, что кристаллическая структура соединения относится к упорядоченной структуре халькопирита, что следует из наличия типичных рефлексов типа (112), (220/204), (116/312), (316/332) (рис. 1).

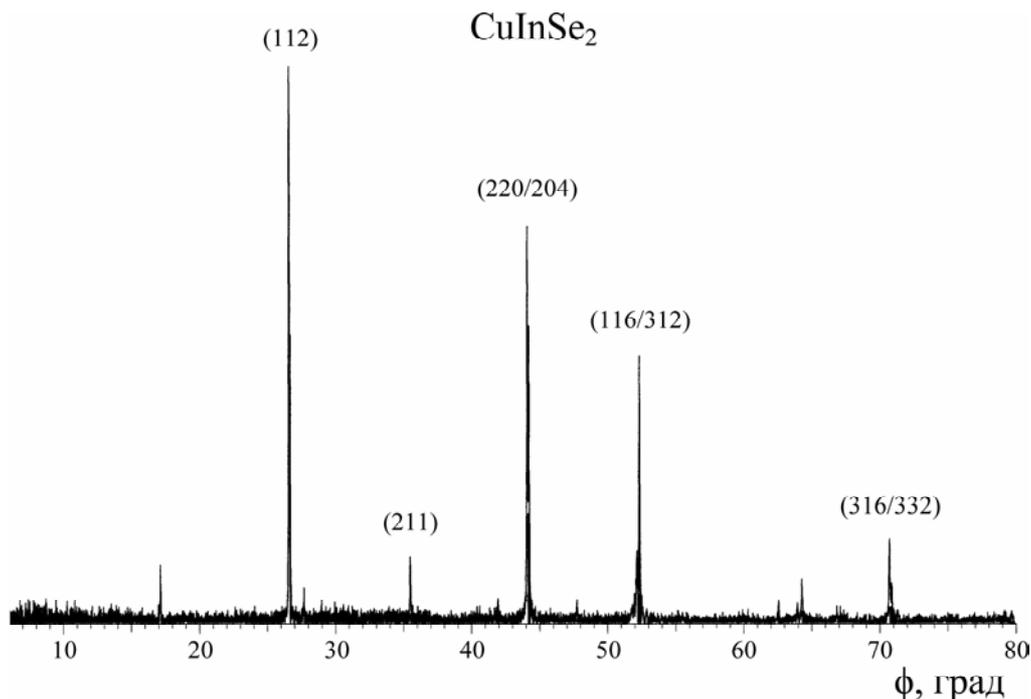


Рис. 1. Спектры рентгенограммы твердого раствора CuInSe_2 .

Результаты исследований коэффициента термоэдс α и удельной электропроводности σ , проведенных в интервале температур 100–600 К, приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что температурные зависимости α и σ носят сложный характер и их можно разделить на три области. При этом в области 1 ($100\text{K} \leq T \leq 200\text{K}$) с ростом температуры наблюдаются монотонное уменьшение α и рост удельной электропроводности. В области 2 ($200\text{K} \leq T \leq 260\text{K}$) – более резкое уменьшение со сменой знака термоэдс и резкий рост удельной электропроводности. В области 3 ($260\text{K} \leq T \leq 500\text{K}$) происходят рост по абсолютной величине α и монотонный рост σ .

Рост термоэдс с понижением температуры $T \leq 200\text{K}$ можно объяснить эффектом увлечения носителей заряда акустическими фононами при значительном уменьшении концентрации носителей заряда [13]. Уменьшение термоэдс с ростом $T > 260\text{K}$, по всей вероятности, обусловлено температурной зависимостью подвижности электронов в связи с ростом вклада рассеяния на тепловых колебаниях решетки (см. рис. 5).

Из анализа полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

- 1) температурная зависимость α свидетельствует о том, что в проводимости участвуют два типа носителей заряда, а именно в области температур $100 \leq T \leq 260\text{K}$ основными носителями зарядов являются дырки, а в области температур $260 \leq T \leq 500\text{K}$ – соответственно электроны;
- 2) в области температур $100\text{K} \leq T \leq 260\text{K}$ наблюдается вначале резкий, а затем монотонный рост электропроводности в интервале температур $260\text{K} \leq T \leq 500\text{K}$ (рис. 2);
- 3) температурная зависимость $\text{Ln}\sigma = f(10^3/T)$ (рис. 3) показывает, что в различных областях температуры действуют различные механизмы проводимости.

Из температурной зависимости удельной электропроводности $\text{Ln}\sigma = f(10^3/T)$ в различных температурных областях были определены величины энергии. Результаты расчетов приведены в табли-

це, из которой следует, что в запрещенной зоне исследованного образца существуют 2 донорных и 2 акцепторных уровня.

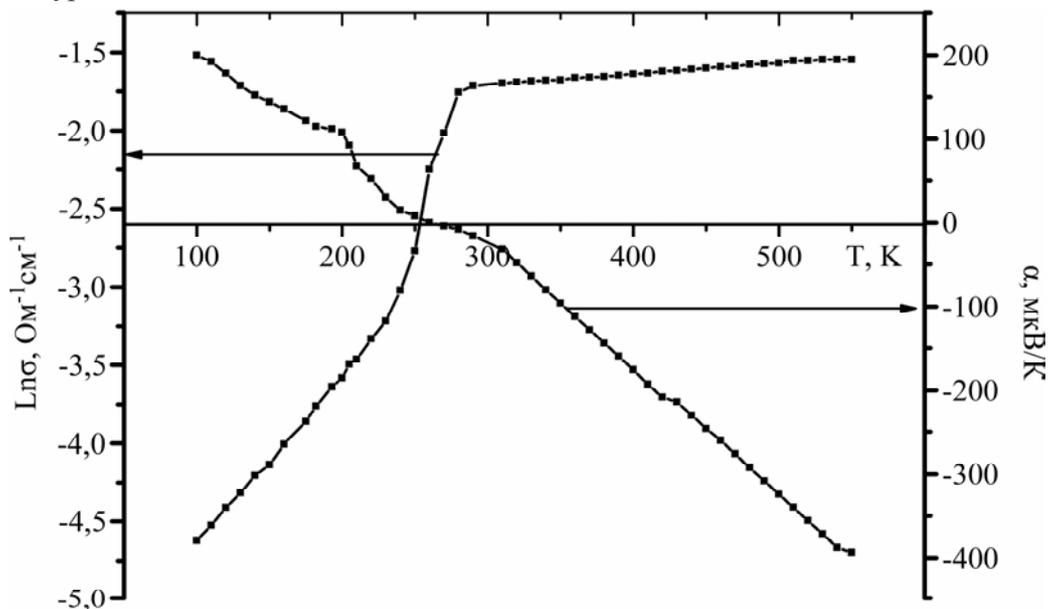


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс и удельной электропроводности твердого раствора CuInSe_2 .

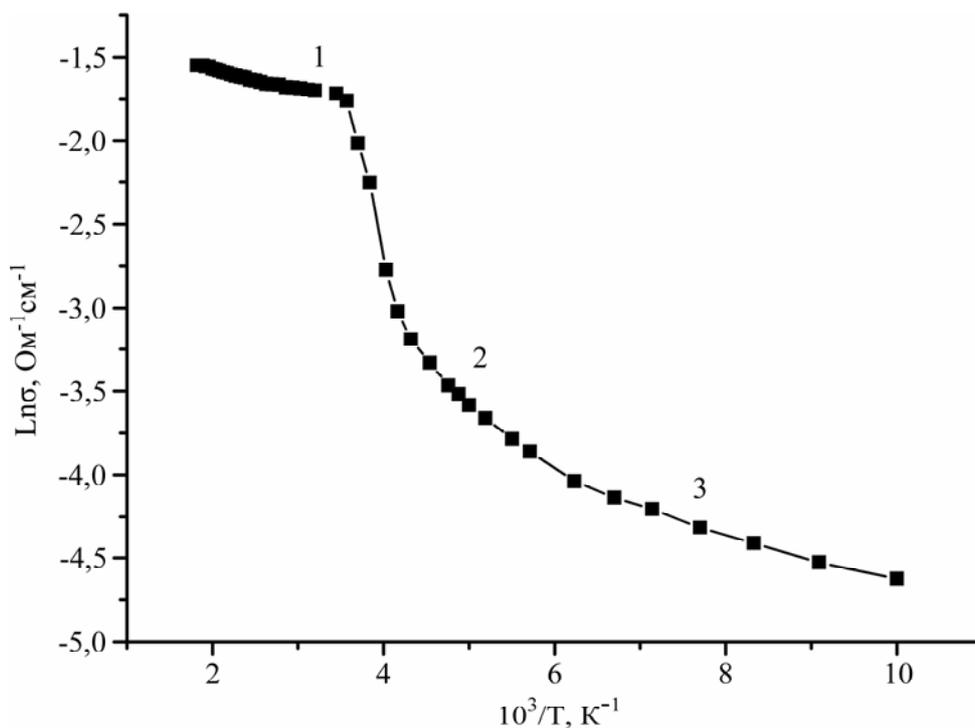


Рис. 3. Зависимость электропроводности твердого раствора CuInSe_2 от температуры.

На основе экспериментальных значений и теоретической зависимости коэффициента термоэдс от приведенного уровня Ферми [10] установлено, что при высоких температурах основным механизмом рассеяния является рассеяние на акустических фоновых.

По известным экспериментальным значениям термоэдс и коэффициента Холла по формуле (1) [13] была определена эффективная масса электрона, которая равна $0,09 m_0$ и хорошо согласуется с литературными данными [9, 11]:

$$m^* = \frac{e}{\pi^2 k_0^2 T} \left(\frac{3h^3}{8\pi e R_\infty} \right)^{3/2} \cdot \alpha_\infty, \quad (1)$$

где e – заряд электрона, Кл; h – постоянная Планка, Дж·с; T – абсолютная температура; К; k_0 – коэффициент Больцмана, Дж/К; α_∞ – термоэдс, мкВ/К; R_∞ – коэффициент Холла, $\text{см}^3/\text{Кл}$.

С помощью выражений для концентрации носителей заряда n формулы (2), коэффициента термоэдс α формулы (3) и удельной электропроводности σ формулы (4) по формуле (5) была рассчитана величина $\mu(m/m_0)^{3/2}$ в случае произвольного вырождения [10, 12–13, 15]:

$$n = \frac{4(2\pi mk_0 T)^{3/2}}{\sqrt{\pi h^3}} F_{\frac{1}{2}}(\eta, r), \text{ см}^{-3}, \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \left[\frac{(2r+5) F_{r+3/2}(\eta)}{(2r+3) F_{r+1/2}(\eta)} - \eta \right], \text{ МкВ/К}; \quad (3)$$

$$\sigma = en\mu; \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}, \quad (4)$$

$$\mu \left(\frac{m^\infty}{m_0} \right)^{3/2} = \frac{\sigma \Gamma(r+3/2)}{2e \left(\frac{2\pi m_0 k_0 T}{h^2} \right)^{3/2} F_{r+1/2}(\eta)}, \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}), \quad (5)$$

где $F(r, \eta)$ и $\Gamma(r+3/2)$ – интеграл Ферми и гамма-функция соответственно; η – приведенный уровень Ферми.

Результаты расчетов $\mu(m/m_0)^{3/2}$ приведены на рис. 4. Как видно из рисунка, с ростом температуры величина $\mu(m/m_0)^{3/2}$ уменьшается. Основной причиной уменьшения величины $\mu(m/m_0)^{3/2}$, по-видимому, является уменьшение подвижности с ростом температуры, ибо, как видно из рис. 5, с ростом температуры концентрация электронов растет. Отметим, что при расчетах $\mu(m/m_0)^{3/2}$ была использована зависимость удельной электропроводности от температуры.

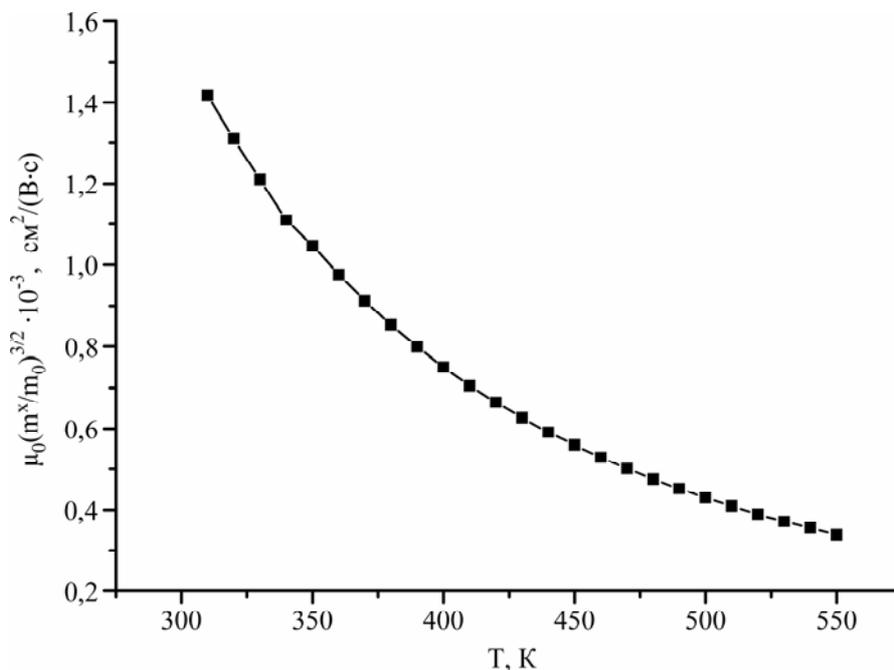


Рис. 4. Зависимость произведения подвижности и эффективной массы электронов от температуры.

Результаты наших исследований электрических и термоэлектрических свойств синтезированных образцов CuInSe_2 показывают, что здесь наблюдаются такие же значения величин удельной электропроводности и коэффициента термоэдс, как и у многих примесных полупроводников. Однако их зависимость от температуры, как это видно из приведенных рисунков, имеет более сложный характер, чем у типичных примесных полупроводников.

Поскольку CuInSe_2 является трехкомпонентным соединением, то не исключена возможность того, что в кристаллах одновременно могут находиться примеси различного рода (например, Cu, In и

Se), что приведет к образованию примесных уровней, расположенных на различных энергетических расстояниях от дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. Сказанное подтверждается полученными экспериментальными результатами (см. таблицу). Различие в энергии активации этих примесных уровней приводит к тому, что их истощение наступает при различных температурах. С этой точки зрения зависимость удельной электропроводности от температуры для CuInSe_2 можно было бы объяснить следующим образом: в интервале температур $100 \leq T \leq 260 \text{K}$ в проводимости основную роль играет проводимость по примесной зоне, образованной акцепторными примесями, а в интервале температур $260 \text{K} \leq T \leq 500 \text{K}$ – соответственно донорными примесями. Наблюдаемое монотонное изменение электропроводности с ростом температуры (область 3) происходит, по-видимому, за счет уменьшения подвижности, ибо при более высоких температурах донорные уровни оказываются полностью ионизированными. Дальше должна наступить область собственной проводимости CuInSe_2 . Приведенные здесь соображения о механизме проводимости халькопирита, естественно, требуют дополнительного экспериментального подтверждения.

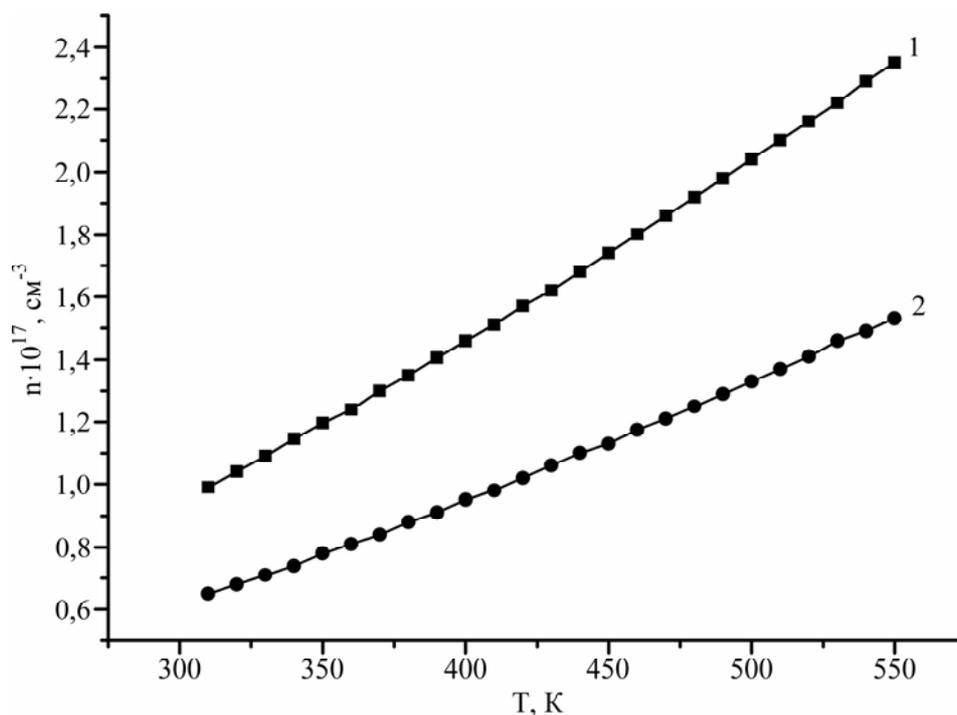


Рис. 5. Зависимость концентрации электронов от температуры.
 η : 1 – 1,15; 2 – 0,75.

Энергии активации

CuInSe_2	T, K	$\Delta E, \text{эВ}$
p-тип	150–100	0,02
p-тип	200–150	0,05
n-тип	290–220	0,28
n-тип	520–350	0,025

Таким образом, в результате проведенных исследований определены особенности температурных зависимостей термоэдс и удельной электропроводности в тройных соединениях типа CuInSe_2 .

Установлено, что халькопирит CuInSe_2 является полупроводником примесного типа с более сложной зависимостью электропроводности от температуры, нежели у обычных примесных полупроводников. Такая температурная зависимость электропроводности обуславливается сложной структурой энергетического спектра электронов в этих кристаллах.

Из температурной зависимости электропроводности вычислены значения энергий активации энергетических уровней собственных дефектов, которые образуются при нарушении стехиометрического состава структуры CuInSe_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. *Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики*. Под. ред. Т. Коутса, Дж. Микина. М.: Мир, 1988. 307 с.
2. Боднар И.В., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. Фотоэлектрические свойства барьеров Шоттки In/n-CuInSe₂. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2006, **73**(4), 502.
3. Басалаев Ю.М., Гордиенко А.Б., Поплавной А.С. Электронное строение, химическая связь и оптические свойства некоторых алмазоподобных соединений. *Известия вузов. Физика*. 2001, (4), 56.
4. Боднар И.В. Оптические свойства пленок тройного соединения CuInSe₂. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2007, **74**(1), 82.
5. Абдуллаев М.А., Магомедова Дж.Х., Гаджиева Е.И., Теруков Е.И., Николаев Ю.А., Рудь Ю.В., Хохлачев П.П. Влияние отклонений от стехиометрии на электропроводность и фотопроводимость кристаллов CuInSe₂. *ФТП*. 2001, **35**(8), 906–908.
6. Герасименко Ю.В., Сальтков С.И., Харин А.Н., Ховин А.М., Ховин Д.А. Синтез тонких пленок CuInSe₂ магнетронным распылением и их свойства. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010, **12**(4), 355–359.
7. Мудрый Ф.В., Якушев М.В., Томлинсон Р.Д., Хилл А.Е., Пилкингтон Р.Д., Боднар И.В., Викторов И.А., Гременок В.Ф., Шакин И.А., Патук А.И. Оптическая спектроскопия экситонных состояний в CuInSe₂. *ФТП*. 2000, **34**(5), 550–554.
8. Конин А. Роль неравновесного заряда в формировании термоэдс в примесных полупроводниках. *ФТП*. 2011, **45**(5), 602–607.
9. Гаджиев Т.М., Бабаев А.А., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П. Свойства пленок CuInSe₂, полученных методами селенизации и квазиравновесного осаждения. *Неорганические материалы*. 2008, **44**(12), 1436.
10. Лукьянова Л.Н., Кутасов В.А., Попов В.В., Константинов П.П. Гальваномангнитные и термоэлектрические свойства твердых растворов р-(Bi_{2-x}, Sb_x, Te_{3-y}, Se_y) в низкотемпературной области ниже <220К. *ФТП*. 2004, **46**(8), 1366.
11. Klimova A.M., Mohammad Arif, Tolochko O.V. Preparation and Properties of Copper Indium Diselenide CuInSe₂. *Class physics and chemistry*. 2006, **32**(3), 325–329.
12. Кутасов В.А., Лукьянова Л.Н., Константинов П.П. Анализ термоэлектрической эффективности твердых растворов n-(Bi, Sb)₂(Te, Se, S)₃ в рамках модели с изотропным механизмом рассеяния. *ФТП*. 2000, **42**(11), 1985.
13. Алиев Ф.Ф., Керимова Э.М., Алиев С.А. Электрические и термоэлектрические свойства Ag₂Te. *ФТП*. 2002, **36**(8), 932.
14. Ковалев Э.Д., Орлецкий В.Б., Нетяга В.В. Поверхностно-барьерные переходы олово-диселенид индия и меди. *Письма в ЖЭТФ*. 2004, **30**(10), 12.
15. Магомедов М-Р.А., Исмаилов Ш.М., Магомедова Дж.Х. Термоэлектрические и фотоэлектрические свойства р-п гетероструктур CuInSe₂/CdS, полученные методом квазиравновесного осаждения. *ФТП*. 2000, **34**(6), 689.
16. Zhang S.B., Wei S.-H., Zunger A. Defect Physics of the CuInSe₂ Chalcopyrite Semiconductor. *Phys. Rev. B*. 1998, **57**, 9642.

Поступила 10.09.11
После доработки 25.01.12

Summary

It has been established that the CuInSe₂ chalcopyrite is a semiconductor of the impurity type with a more complicated dependence of conductivity on temperature than ordinary impure semiconductors. Such a temperature dependence of electrical conductivity is due to the complex structure of the energy spectrum of electrons in these crystals. The values of energies of the activation of their intrinsic energy defects, formed by the violation of CuInSe₂ stoichiometry, have been calculated from the temperature dependence of electrical conductivity. The analysis of temperature dependence of the thermal e.m.f. has revealed that the main scattering mechanism is the scattering on acoustic phonons.