

УДК 548.55

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{CuInSe}_2\text{--}2\text{MnSe}$ И.В. БОДНАРЬ¹, И.А. ВИКТОРОВ², О.Н. ОБРАЗЦОВА¹, Л.В. ЯСЮКЕВИЧ¹¹*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*²*Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
П. Бровки, 19, Минск, 220072, Беларусь**Поступила в редакцию 23 января 2008*

Методом Бриджмена из расплава получены кристаллы системы $\text{CuInSe}_2\text{--}2\text{MnSe}$. С помощью микрондового рентгеноспектрального анализа определен состав полученных кристаллов: структура — рентгеновским методом; температуры фазовых превращений — методом ДТА. Установлено, что в исследуемой системе образуется ограниченный ряд твердых растворов со стороны тройного соединения CuInSe_2 со структурой халькопирита. На кристаллах твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_x(\text{2MnSe})_{1-x}$ с $x=1,0\text{--}0,7$ при $T=300\text{ K}$ измерены электрические свойства.

Ключевые слова: магнитные полупроводники, рост кристаллов, твердые растворы, структурные свойства, фазовые переходы.

Введение

Поиск полупроводников, обладающих ферромагнитными свойствами при комнатной температуре, привел к тому, что в последнее время появился интерес к легированию марганцем как бинарных полупроводников $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (CdMnTe , GaMnAs и др.), так и тройных соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ [1–4]. Тройные соединения группы $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$ и твердые растворы на их основе широко используются для создания высокоэффективных солнечных элементов. Например, на основе твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ в настоящее время созданы солнечные элементы с КПД более 19 % [5,6]. Введение ферромагнитных атомов, какими являются атомы марганца, в тройные полупроводниковые соединения $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$, позволит создать новые материалы, которые будут сочетать в себе как полупроводниковые, так и магнитные свойства.

Целью настоящей работы является изучение взаимодействия в системе $\text{CuInSe}_2\text{--}2\text{MnSe}$ и установление областей растворимости в указанной системе. В литературе имеются ограниченные сведения об исследовании указанных материалов [7].

Экспериментальная часть

Кристаллы $\text{CuInSe}_2\text{--}2\text{MnSe}$ получали методом Бриджмена (горизонтальный вариант). Металлические компоненты чистотой >99,999%, взятые в соотношениях, соответствующих составу соединений CuInSe_2 , MnSe или определенному составу сплава, загружали в кварцевые лодочки, которые располагали в одном конце кварцевой ампулы. В противоположном ее конце находился селен, взятый с избытком от стехиометрии, необходимым для создания давления его паров над расплавом ~1,5 атм. После вакуумирования ампулы ее располагали в горизонтальной

двухзонной печи. Лодочка с металлическими компонентами находилась в "горячей" зоне печи, температуру которой устанавливали 1270–1480 К (в зависимости от состава сплава). Температуру зоны, где находился селен, постепенно повышали со скоростью ~100 К/ч до 850 К и выдерживали в течение 2 ч для протекания реакции между расплавом и парами селена. После указанного времени выдержки проводили направленную кристаллизацию расплава путем понижения температуры "горячей" зоны печи со скоростью ~3 К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1020 К в течении 300 ч. Выраженные в таких условиях кристаллы были крупноблочными с максимальными размерами отдельных блоков $8 \times 4 \times 3$ мм³.

Состав полученных кристаллов определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке "Самса-SX100". Относительная погрешность определения компонентов составляла $\pm 5\%$. Структуру и параметры элементарной ячейки полученных кристаллов устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматическом управляемом с помощью ЭВМ рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 М в $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором. Образцы для рентгеновских измерений готовили путем растирания монокристаллов с последующим прессованием их в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании кристаллов, проводили их отжиг в вакууме при 650 К в течение ~2 ч.

Температуры фазовых превращений определяли с помощью дифференциального термического анализа (ДТА), методика измерений которого описана в [8].

Тепловое расширение измеряли на кварцевом dilatометре, в котором тепловое расширение твердых тел измеряется относительно теплового расширения кварца [9]. Перед измерениями установку вакуумировали, что препятствовало окислению образца. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Измерение температурной зависимости относительного удлинения ($\Delta l/l_0$) проводили на образцах со средними размерами $3 \times 3 \times 8 \dots 10$ мм³. Нагревание образцов вели со скоростью ~5 К/мин. Погрешность измерений составляла ~5%.

Результаты и их обсуждение

Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа представлены в табл. 1. Видно, что состав полученных кристаллов удовлетворительно согласуется с расчетными величинами.

Таблица 1. Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа соединений CuInSe_2 , MnSe и твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_x \cdot (2\text{MnSe})_{1-x}$

x, мол. доли	Cu, ат.%		In, ат.%		Mn, ат.%		Se, ат.%	
	расч.	эсп.	расч.	эсп.	расч.	эсп.	расч.	эсп.
1,0	18,90	19,07	34,14	33,98	–	–	46,96	46,90
0,9	22,50	21,33	22,50	24,42	5,00	4,60	50,00	49,65
0,8	20,00	19,06	20,00	21,35	10,00	9,48	50,00	50,11
0,7	17,50	16,80	17,50	18,78	15,00	14,71	50,00	49,71
0,6	15,00	15,28	15,00	16,43	20,00	19,50	50,00	48,79
0,0	–	–	–	–	50,00	49,77	50,00	50,23

Данные рентгеновских исследований представлены на рис. 1 и табл. 2–7. Видно, что на дифрактограммах кристаллов $(\text{CuInSe}_2)_x \cdot (2\text{MnSe})_{1-x}$ с содержанием $x=1,0-0,7$ присутствуют рефлексы отражения, соответствующие структуре халькопирита. В то же время, дифрактограммы кристаллов $(\text{CuInSe}_2)_{0,6} \cdot (2\text{MnSe})_{0,4}$ и $(\text{CuInSe}_2)_{0,5} \cdot (2\text{MnSe})_{0,5}$ кроме рефлексов отражения, характерных для структуры халькопирита, содержат также рефлексы слабой интенсивности (111), (200), (220), (222), (420) MnSe [10].

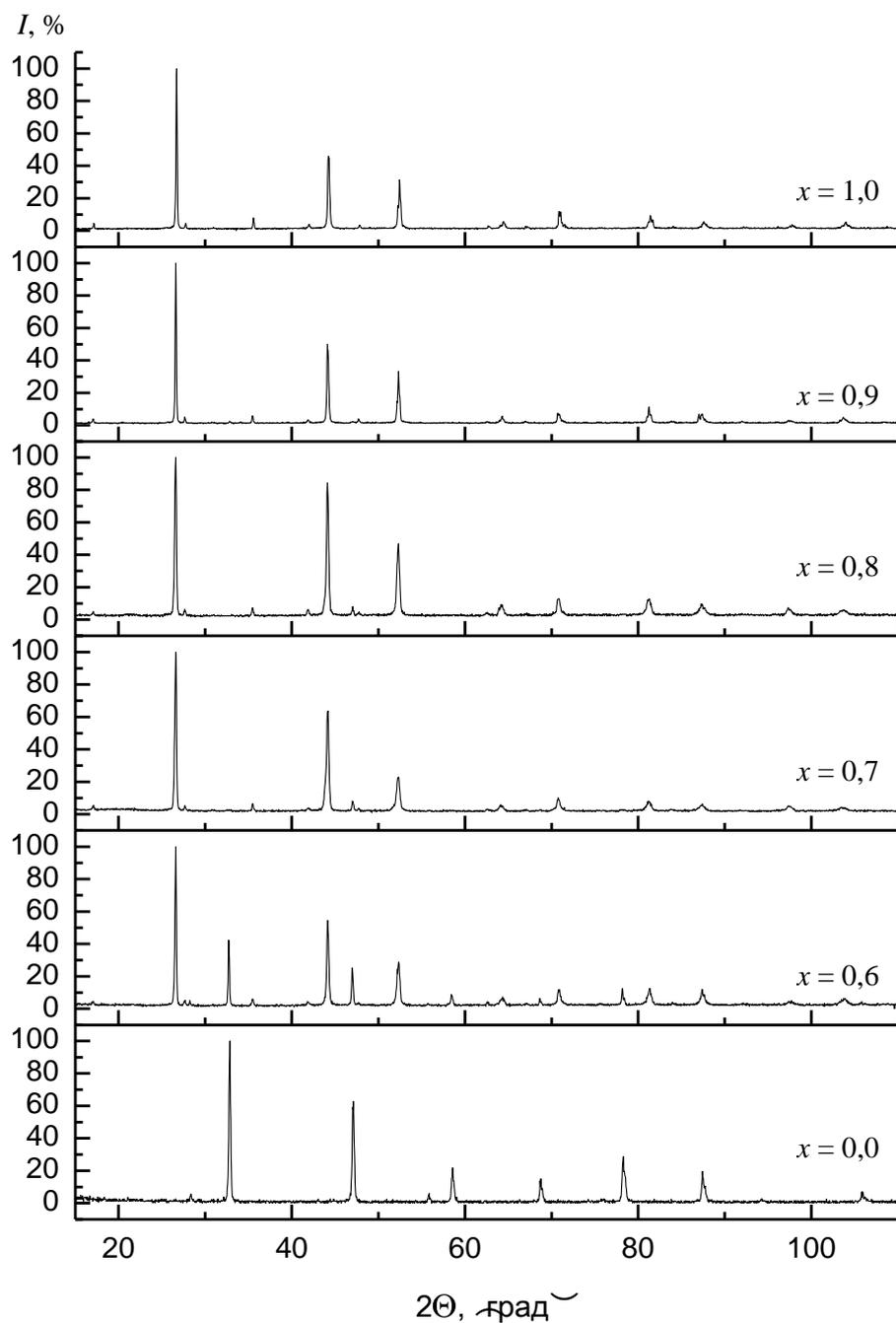


Рис. 1. Дифрактограммы кристаллов $(\text{CuInSe}_2)_x \cdot (2\text{MnSe})_{1-x}$

Таблица 2. Углы отражения (2θ), межплоскостные расстояния (d), интенсивности (I/I_0) и индексы Миллера (hkl) для тройного соединения CuInSe_2

2θ , град.	$d_{\text{эксп.}}$, Å	$d_{\text{расч.}}$, Å	(I/I_0) , %	(hkl)
17,16	5,167	5,176	4	101
26,69	3,337	3,344	100	112
27,75	3,2147	3,2180	4,3	103
35,57	3,5233	2,5240	7,5	211
42,01	2,1507	2,1506	4	213
44,24	2,0456	2,0442	46	220
47,83	1,9002	1,9014	3	301
52,45	1,7431	1,7441	30	312

2 θ , град.	$d_{\text{эксп.}}$, Å	$d_{\text{расч.}}$, Å	(I/I_0), %	(hkl)
62,69	1,4808	1,4817	3	323
64,45	1,4445	1,4455	5,5	400
71,00	1,3265	1,3268	11,6	332
71,50	1,3184	1,3186	3,4	413
81,42	1,1812	1,1812	9,2	424
84,03	1,1508	1,1507	3	431
87,61	1,1230	1,1129	5,3	512
97,79	1,0222	1,0221	3,6	440
103,99	0,9775	0,9775	5,2	532

Таблица 3. Углы отражения (2 θ), межплоскостные расстояния (d), интенсивности (I/I_0) и индексы Миллера (hkl) для твердого раствора $(\text{CuInSe}_2)_{0,9} \cdot (2\text{MnSe})_{0,1}$

2 θ , град.	$d_{\text{эксп.}}$, Å	$d_{\text{расч.}}$, Å	(I/I_0), %	(hkl)
17,10	5,1805	5,1818	4	101
26,63	3,3445	3,3450	100	112
27,73	3,2143	3,2141	5	103
35,47	2,5286	2,5283	6	211
41,94	2,1522	2,1517	3	213
44,17	2,0499	2,0481	49	220
47,02	1,9309	1,9311	1	222
47,71	1,9045	1,9047	4	301
52,33	1,7468	1,7467	33	312
62,56	1,4835	1,4835	3	323
64,26	1,4483	1,4483	5	400
67,04	1,3948	1,3948	3	411
70,84	1,3290	1,3290	7	332
81,29	1,1825	1,1826	11	424
83,85	1,1529	1,1529	2	431
87,40	1,1149	1,1149	7	512
96,02	1,0363	1,0363	2	523
97,56	1,0240	1,0241	3	440
103,74	0,9792	0,9792	5	532

Таблица 4 Углы отражения (2 θ), межплоскостные расстояния (d), интенсивности (I/I_0) и индексы Миллера (hkl) для твердого раствора $(\text{CuInSe}_2)_{0,8} \cdot (2\text{MnSe})_{0,2}$

2 θ , град.	$d_{\text{эксп.}}$, Å	$d_{\text{расч.}}$, Å	(I/I_0), %	(hkl)
17,09	5,184	5,183	5	101
26,62	3,3457	3,3452	100	112
27,70	3,2176	3,2127	5	103
35,46	2,5293	2,5295	7	211
41,95	2,1518	2,1519	4	213
44,16	2,0491	2,0492	63	220
47,01	1,9312	1,9311	8	214
47,68	1,9057	1,9057	4	301
52,31	1,7474	1,7474	25	312
62,56	1,4835	1,4836	4	305
64,22	1,4491	1,4490	5	400
70,80	1,3297	1,3296	10	332
81,26	1,1829	1,1829	8	424
87,36	1,1153	1,1154	6	512
97,49	1,0246	1,0246	5	440
10,67	0,9797	0,9797	4	532

Таблица 5 Углы отражения (2θ), межплоскостные расстояния (d), интенсивности (I/I_0) и индексы Миллера (hkl) для твердого раствора $(\text{CuInSe}_2)_{0.7}(\text{2MnSe})_{0.3}$

2θ , град.	$d_{\text{эксп.}}$, Å	$d_{\text{расч.}}$, Å	(I/I_0) , %	(hkl)
17,09	5,18	5,18	5	101
26,65	3,342	3,342	100	112
27,84	3,2018	3,2020	6	103
35,44	2,5307	2,5317	7	211
41,98	2,1503	2,1502	6	213
44,10	2,0517	2,0517	83	220
46,98	1,9325	1,9327	8	222
47,63	1,9076	1,8351	5	310
52,28	1,7484	1,7485	47	312
62,52	1,4843	1,4844	4	323
64,14	1,4507	1,4507	9	400
70,74	1,3307	1,3308	13	332
81,25	1,1830	1,1831	13	424
87,24	1,1165	1,1165	10	512
97,33	1,0258	1,0258	7	440
103,58	0,9804	0,9807	6	532

Таблица 6 Углы отражения (2θ), межплоскостные расстояния (d), интенсивности (I/I_0) и индексы Миллера (hkl) для твердого раствора $(\text{CuInSe}_2)_{0.9}(\text{2MnSe})_{0.1}$

2θ , град.	$d_{\text{эксп.}}$, Å	$d_{\text{расч.}}$, Å	(I/I_0) , %	(hkl)
17,04	5,19	5,18	4	101
26,59	3,349	3,341	100	112
27,62	3,227	3,2063	5	103
28,23	3,158	3,152	5	111(MnSe)
32,72	2,735	2,730	42	200(MnSe)
35,47	2,529	2,528	6	211
41,87	2,156	2,150	4	213
44,15	2,049	2,048	54	220
46,96	1,933	1,930	25	222
47,72	1,904	1,904	4	301
52,34	1,746	1,746	28	312
55,74	1,648	1,6540	3	313
58,47	1,577	1,576	9	222(MnSe)
62,61	1,483	1,483	4	323
64,36	1,446	1,448	7	400
68,67	1,366	1,365	6	412
70,86	1,329	1,329	12	332
78,17	1,222	1,221	12	420(MnSe)
81,34	1,182	1,182	13	424
87,39	1,115	1,115	12	512
97,57	1,024	1,024	5	440
103,85	0,979	0,979	6	532
105,77	0,966	0,965	4	444

По измеренным углам дифракции были определены межплоскостные расстояния, по которым методом наименьших квадратов рассчитывали параметры элементарной ячейки a и c по известным формулам [11]: $a=5,782\pm 0,005$ Å, $c=11,62\pm 0,01$ Å для CuInSe_2 и $a=5,460\pm 0,005$ Å для MnSe . Изменение параметров a и c с составом x представлено на рис. 2. Видно, что указанные параметры элементарной ячейки с составом сплава изменяются линейно.

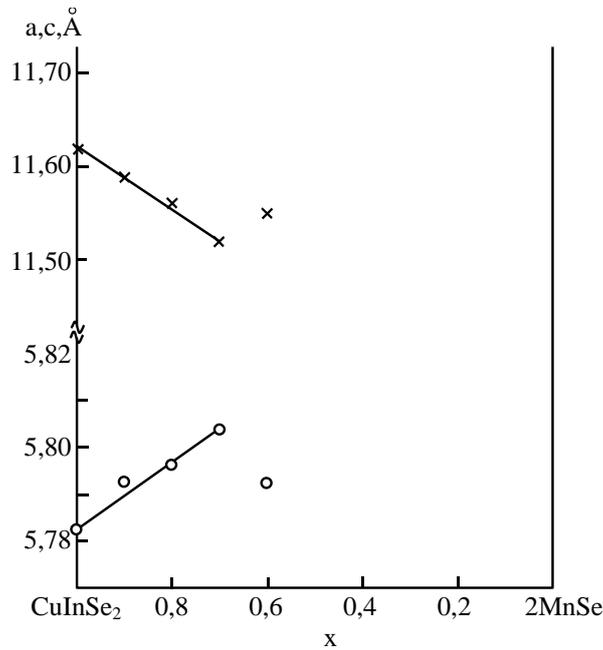


Рис. 2. Изменение параметров элементарной ячейки a и c с составом x для кристаллов $(\text{CuInSe}_2)_x \cdot (2\text{MnSe})_{1-x}$

Результаты ДТА представлены на рис. 3. Видно, что на кривых нагревания кристаллов $(\text{CuInSe}_2)_x \cdot (2\text{MnSe})_{1-x}$ с $x=1,0-0,7$ присутствуют по два тепловых эффекта, для составов с $x>0,7$ — три тепловых эффекта. Природу указанных тепловых эффектов на представленных термограммах можно объяснить исходя из предположений, высказанных авторами работы [12]. Если кристалл состоит из атомов трех типов (А, В и С), то в узлах кристаллической решетки они могут располагаться упорядочено или разупорядочено. Если энергия упорядочения атомов А и В по отношению друг к другу будет меньше, чем каждого из них относительно атома С, то при нагревании такого кристалла при температуре T_1 будет происходить разупорядочение атомов А относительно атомов В (катион–катионное разупорядочение). Затем при более высокой температуре T_2 произойдет разупорядочение атомов А и В относительно атома С (катион–анионное разупорядочение). Таким образом, исходя из данных ДТА, можно заключить, что первый тепловой эффект соответствует катион–катионному разупорядочению, при котором кристаллическая структура халькопирита трансформируется в кубическую структуру сфалерита. Второй тепловой эффект соответствует плавлению соединения CuInSe_2 или точкам солидуса и ликвидуса для твердых растворов [13].

На термограмме состава $(\text{CuInSe}_2)_{0,6}(\text{2MnSe})_{0,4}$ присутствуют три тепловых эффекта; второй и третий из них соответствуют процессам, названным выше, первый — свидетельствует о наличии второй фазы в этих кристаллах, что согласуется с рентгеновскими исследованиями.

Таким образом, на основании рентгеновских данных и результатов ДТА можно заключить, что в системе $\text{CuInSe}_2-2\text{MnSe}$ образуются ограниченные твердые растворы со стороны тройного соединения CuInSe_2 с растворимостью до 30 мол.% 2MnSe со структурой халькопирита.

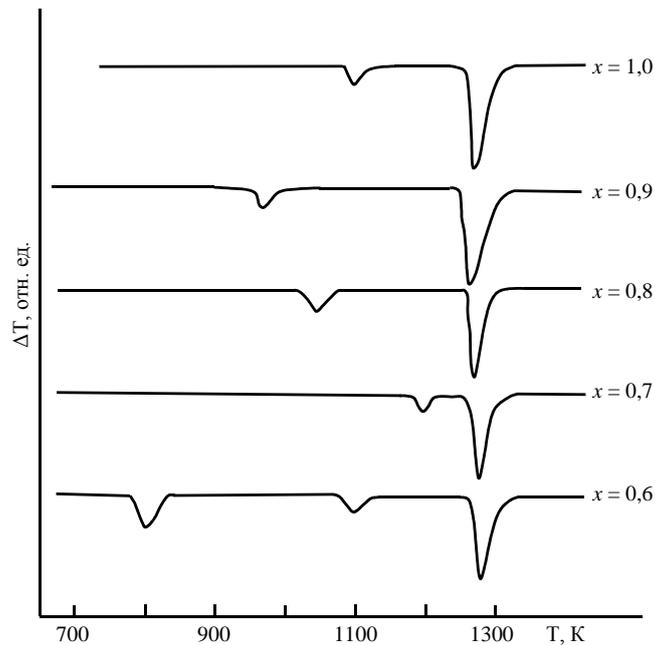


Рис. 3. Термограммы кристаллов $(\text{CuInSe}_2)_x \cdot (2\text{MnSe})_{1-x}$.

На полученных кристаллах твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_x \cdot (2\text{MnSe})_{1-x}$ с $x=1,0-0,7$ проведены измерения удельной электропроводности (ρ) и эффекта Холла по стандартной методике [14, 15]. Образцы для измерений готовили в виде параллелепипедов с размерами $10 \times 2 \times 1 \text{ мм}^3$. В качестве контактов использовали серебро в виде пасты (контактол). Для проверки свойств контактов снимались вольтамперные характеристики образца при двух направлениях тока. Характеристики оказались линейными, что свидетельствует об омичности созданных контактов.

Проведенные исследования показали, что все выращенные кристаллы обладают p -типом проводимости. Величина ρ для различных x составляет $\rho \sim 20-50 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, концентрация носителей — $p \sim 10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$, подвижность $\mu \sim 20-40 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при $T=300 \text{ К}$.

Заключение

Методами рентгеновского и дифференциально-термического анализов исследована система $\text{CuInSe}_2-2\text{MnSe}$. Установлено, что в указанной системе образуются ограниченные твердые растворы со стороны тройного соединения CuInSe_2 со структурой халькопирита. Методом Бриджмена из расплава (горизонтальный вариант) выращены крупноблочные кристаллы твердых растворов $(\text{CuInSe}_2)_x \cdot (2\text{MnSe})_{1-x}$ с $x=1,0-0,7$. С помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа определен состав полученных кристаллов. Измерено удельное сопротивление (ρ) и эффект Холла кристаллов $(\text{CuInSe}_2)_x \cdot (2\text{MnSe})_{1-x}$. Показано, что все кристаллы имеют p -тип проводимости, ρ для разных кристаллов составляет $20-50 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и подвижность $20-40 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при 300 К .

INVESTIGATION OF $\text{CuInSe}_2-2\text{MnSe}$ SYSTEM

I.V. BODNAR, I.A. VICTOROV, O.N. OBRAZTSOVA, L.V. YASUKEVICH

Abstract

Crystals of $\text{CuInSe}_2-2\text{MnSe}$ system have been synthesized by the two-temperature method. The composition of the crystals obtained, electron probe X-ray microanalysis, X-ray and DTA methods have determined its structure and temperatures of phase transformation, accordingly. It has been

established, that a limited row of solid solutions from the side of CuInSe_2 ternary compound with chalcopyrite structure is formed. Electrical properties of $(\text{CuInSe}_2)_x \cdot (2\text{MnSe})_{1-x}$ with $x=1,0-0,7$ at $T=300\text{ K}$ have been measured.

Литература

1. Zhao L.X., Campion R.P., Fewster P.F. et al. // *Semiconduc. Sci. Technolog.* 2005. Vol. 20. № 4. P. 369–373.
2. Farah W., Scalbert D., Nawrocki M., Semenov Y.G. // *Phys. Rev. (B)*. 1998. Vol. 58, № 8.15. P. 4522–4530.
3. Yu-Jun Zhao, Zunger A. // *Phys. Rev. (B)*. 2004. Vol. 69. 075208 (7 pages).
4. Tsujii N., Kitazawa H., Kido G. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2002. Vol. 189, № 3. P. 951–953.
5. Hariskos D., Shiering S., Povalla M. // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 480. № 1. P. 99–109.
6. Jasenek A., Rau U. // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 90, № 2. P. 650–658.
7. Gong J.-R., Neff H., Bachman K.J. // *J. Electron. Mater.* 1988. Vol. 17, № 5. P. 361–363.
8. Боднаръ И.В., Сергеев-Некрасов С.Л. // *ЖНХ*. 1999. Т. 44, № 6. С. 1012–1015.
9. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М., 1974. 292 с.
10. International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN, JCPDS, Vol. 2, 65–1069; 73–1741; 11–0683 (1998).
11. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М., 1970. 366 с.
12. Палатник Л.С., Кошкин В.М., Гальчинецкий Л.П. // *ФТТ*. 1962. Т. 4. № 9. С. 2365–2371.
13. Vodnar I.V., Bologa A.P., Korzun B.V. // *Kristall und technik*. 1980. Vol. 15. № 11. P. 1285.
14. Рембеза С.И. Методы измерения основных параметров полупроводников. Воронеж, 1974.
15. Зеегер К. Физика полупроводников. М., 1977.