

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники

На правах рукописи

УДК 548+539.216.2

РОМАНЮК
Николай Александрович

**ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ПЛЕНОК $Cu_2ZnGeSe_4$
И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание степени магистра техники и технологии
по специальности 1-39 81 01 Компьютерные технологии
проектирования электронных систем

Научный руководитель
д-р хим. наук, профессор
Боднарь Иван Васильевич

Минск 2015

Работа выполнена на кафедре экономической информатики учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель:

Боднарь Иван Васильевич,

доктор химических наук, профессор кафедры химии учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Рецензент:

Павлюковец Сергей Анатольевич,

заведующий кафедрой химии учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», кандидат технических наук

Защита диссертации состоится «22» июня 2015 г. года в 10⁰⁰ часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г.Минск, ул. П.Бровки, 6, 4 уч. корп., ауд. 804, тел.: 293-89-92, e-mail: kafei@bsuir.by.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие оптоэлектроники ставит задачу разработки и исследования новых полупроводниковых материалов с физическими свойствами, на основе которых могут быть созданы полупроводниковые приборы с новыми функциональными возможностями. Получение и исследование соединений типа $Cu_2B^{II}C^{IV}X_4$ является новым перспективным направлением в полупроводниковом материаловедении. Соединение $Cu_2ZnGeSe_4$ обладает подходящими физическими свойствами для применения в качестве основного поглощающего слоя в тонкопленочных преобразователях солнечной энергии, кроме того, оно не содержит таких дорогих элементов как индий и галлий. Этот материал также может найти практическое применение при создании широкополосных фотопреобразователей, приемников для ближней ИК – области спектра и других устройств опто- и микроэлектроники.

Однако на практике реализация потенциальных возможностей этих соединений встречает определенные трудности. Отсутствие надежной информации о методах получения, физико-химических свойствах и связи технологии получения с физическими свойствами указанных кристаллов является на сегодняшний день одним из основных факторов, сдерживающих прикладные разработки на основе этих материалов. Проблема выращивания однородных по составу и свойствам кристаллов и пленок соединений данного типа до сих пор не решена. В литературе имеются лишь отрывочные сведения о выращивании кристаллов и методах получения тонких пленок. Кроме того, нет сведений о систематических исследованиях электрических и оптических свойств вышеупомянутых материалов. Имеется скудная информация о свойствах соединений Cu_2ZnSnS_4 и $Cu_2ZnSnSe_4$. Часть имеющейся информации достаточно противоречива.

Для преобразования солнечной энергии выбор материала поглотителя - ключевой фактор, который, в конечном счете, определяет эффективность, которая может быть достигнута солнечным элементом, поэтому исследование оптических свойств материалов, перспективных для использования в солнечной энергетике, является необходимым и для прикладных разработок.

В последнее время четверные соединения типа $A^I_2B^{II}C^{IV}X^{VI}_4$, где $A^I - Cu, Ag$; $B^{II} - Zn, Cd$; $X^{IV} - S, Se$ привлекли внимание в качестве поглощающего слоя в тонкопленочных солнечных элементах тем, что данный материал является прямозонным, а так же из-за его высокого коэффициента поглощения ($>10^4\text{см}^{-1}$). Ширина запрещенной зоны этого соединения варьируется в пределах 1,45 – 1,63 эВ, что является оптимальным значением для солнечных ячеек.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Соединения $A^I_2B^{II}C^{IV}X^{VI}_4$ (где $A^I - Cu, Ag$; $B^{II} - Zn, Cd$; $C^{IV} - Si, Ge, Sn$; $X^{VI} - S, Se$) являются новыми перспективными направлениями в полупроводниковом материаловедении. Указанные соединения обладают физическими свойствами, которые дают возможность использовать их в качестве поглощающего слоя в тонкоплёночных преобразователях солнечной энергии, кроме того оно не содержит таких дорогостоящих элементов как индий и галлий. К таким соединениям относится соединение $Cu_2ZnGeSe_4$, ширина запрещённой зоны которого составляет $\sim 1,53$ эВ, что соответствует максимуму солнечного спектра.

Степень разработанности проблемы

Теоретические и практические вопросы и особенности выращивания монокристаллов раскрыты в трудах зарубежных ученых – А. Тепоре, Р. Релла, П. Сицилиано, А.В. Заслонкин и др. Исследование физических свойств монокристаллов нашли отражение в работах Бусев А.И., Счастливый В. П., Каминский В. М., Хансен М., Андерко К. и др. Также данные вопросы рассматривают в своих работах и представители белорусской науки Павлюковец С. А., Боднарь И. В.

Цель и задачи исследования. Целью данной работы является – разработка температурных режимов выращивания кристаллов и пленок соединения $Cu_2ZnGeSe_4$, определение их состава, кристаллической структуры параметров элементарной ячейки и ширины запрещенной зоны.

Для выполнения поставленной цели в работе были сформулированы следующие задачи:

- разработать оптимальные режимы выращивания кристаллов и пленок соединения $Cu_2ZnGeSe_4$;
- определить их состав, структуру, параметры элементарной ячейки, ширину запрещенной зоны.

Объектом исследования являются объемные кристаллы, выращенные методами Бриджмена (вертикальный вариант) и химических газотранспортных реакций и тонкие пленки соединения $Cu_2ZnGeSe_4$.

Предметом исследования является состав, структура и оптические свойства кристаллов и пленок соединения $Cu_2ZnGeSe_4$.

Область исследования. Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй ступени (магистратуры) специальности 1-39 81 01 Компьютерные технологии проектирования электронных систем.

Теоретическая и методологическая основа исследования

В основу диссертации легли теоретические и практические положения отечественных и зарубежных исследований ученых по выращиванию монокристаллов: А. Тепоре, Р. Релла, П. Сицилиано и др.

Теоретической основой исследований, проведенных в работе, являются методы синтеза и выращивания кристаллов (методы Бриджмена и химических газотранспортных реакций).

Методологической основой исследования являются разработки отечественных и зарубежных авторов, методические материалы, труды отечественных и зарубежных учёных и научные труды в области синтеза выращивания монокристаллов. В магистерской диссертации используются следующие общенаучные методы: структурный, факторный и сравнительный анализ, метод формализации, метод моделирования. Выращивание монокристаллов исследуется в рамках структурного и компонентного подходов, при создании инструментального средства используется методология системного проектирования, графические нотации. В диссертации используется системный подход к разработке архитектуры инструментального средства. В основу изложения научных результатов положена гипотетико-дедуктивная схема научного исследования.

Информационная база исследования сформирована на основе сведений из научных изданий, ресурсов Интернет, экономических данных по договорам на проведение научно-исследовательских работ, описания результатов НИР, а также материалов научных изданий, конференций и семинаров.

Инструментальной базой исследования являются установка *INCAx-sight*, используемая для микрозондового рентгеноспектрального анализа, рентгеновский спектрометр *Hitachi S-3000N*, с помощью которого анализируется рентгеновский спектр.

Научная новизна и значимость полученных результатов диссертационной работы заключается в изучение кристаллической структуры, исследование спектров пропускания кристаллов пленок в области края собственного поглощения и определении ширины запрещенной зоны.

Теоретическая значимость диссертации заключается в том, что были получены сведения о кристаллической структуре кристаллов и пленок, данные о параметрах элементарной ячейки соединения $Cu_2ZnGeSe_4$, ширине запрещенной зоны кристаллов и пленок соединения.

Практическая значимость диссертации состоит в том, что проведенные исследования могут быть использованы в качестве данных для дальнейшего развития материалов для создания на их основе широкополосных фотопреобразователей, солнечных элементов и других устройств микро- и нанoeлектроники.

Апробация и внедрение результатов исследования

Основные положения работы и результаты диссертации изложены в четырёх опубликованных работах общим объемом 10 страниц.

Структура и объем работы. Структура диссертационной работы

обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, двух глав, заключения и библиографического списка и приложений. Общий объем диссертации – 65 страниц. Работа содержит 12 таблиц, 17 рисунков. Библиографический список включает 59 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрено определены основные направления исследований, обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы.

В первой главе проведен анализ методов выращивания, структуры и свойств кристаллов и пленок соединений $A^I_2B^{II}C^{IV}X^{VI}_4$, приведены характеристики структуры указанных соединений. Отмечено, что большинство соединений этого класса кристаллизуются в структуре кэстерита (тетрагональная кристаллическая решетка). Рассмотрена фазовая диаграмма системы Cu_2GeSe_3-ZnSe на которой образуется соединение.

Описаны методики определения состава кристаллов и пленок методом микрентгено спектрального анализа. Показано, что в пленках соединения $Cu_2ZnGeSe_4$, осажденные при температуре $T=420$ К наблюдается дефицит цинка, что можно связать с высоким давлением его паров при повышенных температурах. Рентгеновским методом определена структура кристаллов и пленок. Установлено, что так и пленки кристаллизуются в структуре кэстерита (тетрагональная кристаллическая решетка) с параметрами равными - $a = 5,607 \pm 0,005$ Å, $c = 11,04 \pm 0,01$ Å.

Дифрактограмма кристаллов соединения $Cu_2ZnGeSe_4$ приведена на рисунке 1.

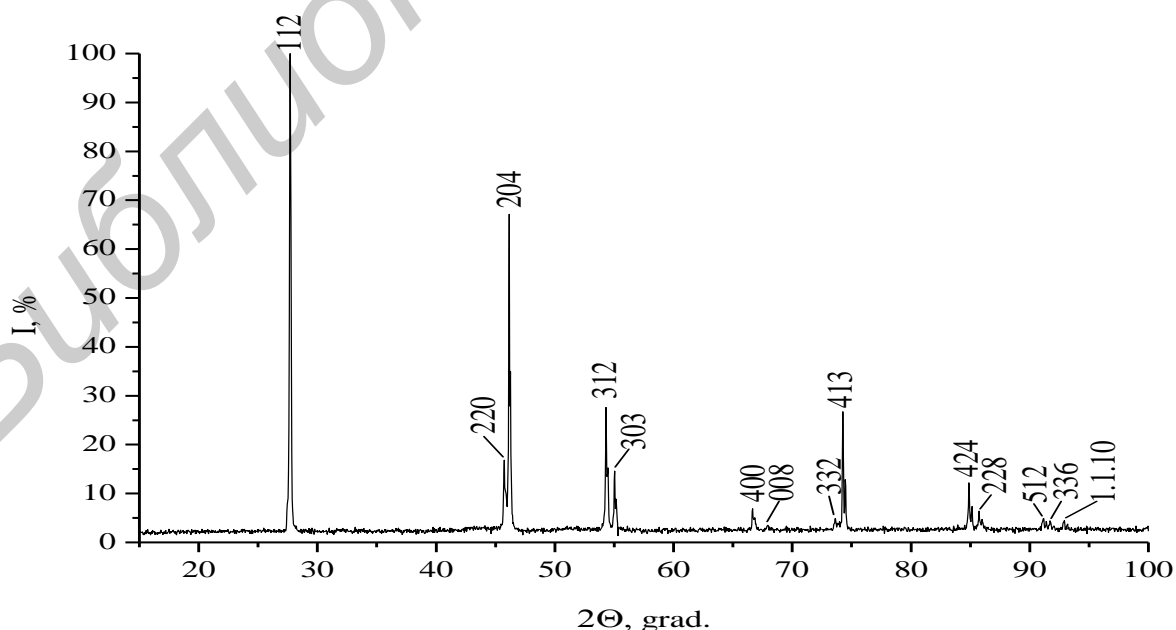
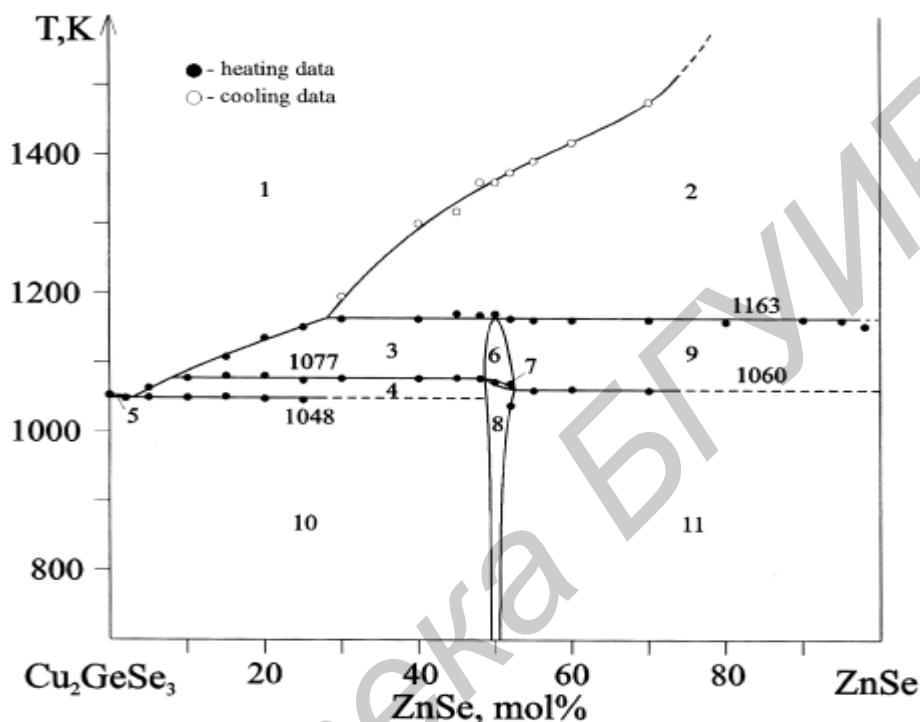


Рисунок 1 – Дифрактограмма кристалла соединения $Cu_2ZnGeSe_4$

Видно, что на представленной дифрактограмме присутствуют индексы отражения, характерные для тетрагональной структуры.

Фазовая диаграмма системы $Cu_2GeSe_3 - ZnSe$ представлена на рисунке 2. В указанной системе образуется соединение $Cu_2ZnGeSe_4$, которое плавится инконгруэнтно при температуре 1163 К. Значение этой температуры находится в согласии со значением температуры конгруэнтного плавления $Cu_2ZnGeSe_4$.



(1) жидкая фаза, (2) Жидкая фаза + ZnSe, (3) Жидкая фаза + alpha, (4) жидкая фаза + beta, (5) жидкая фаза + Cu_2GeSe_3 , (6) alpha, (7) alpha + beta, (8) beta, (9) alpha + ZnSe, (10) Cu_2GeSe_3 + beta, (11) ZnSe + beta.

Рисунок 2 – Фазовая диаграмма системы $Cu_2GeSe_3 - ZnSe$

Для определения ширины запрещенной зоны кристаллов и пленок были исследованы спектры пропускания в области края собственного поглощения. Для измерений спектров пропускания соединения $Cu_2ZnGeSe_4$ использовали пластинчатые монокристаллы, которые шлифовали и полировали с одной стороны до толщин ~ 20 мкм. Для снятия нарушенного слоя, образовавшегося при механической обработке монокристаллов, непосредственно перед измерениями спектров образцы подвергали обработке в травителе состава $Br_2:C_2H_5OH=1:3$. Пленки перед измерениями никакой обработке не подвергались.

Спектры пропускания кристаллов представлены на рисунке 3. Видно, что величина пропускания для монокристаллов в исследованной области составляет > 65 %.

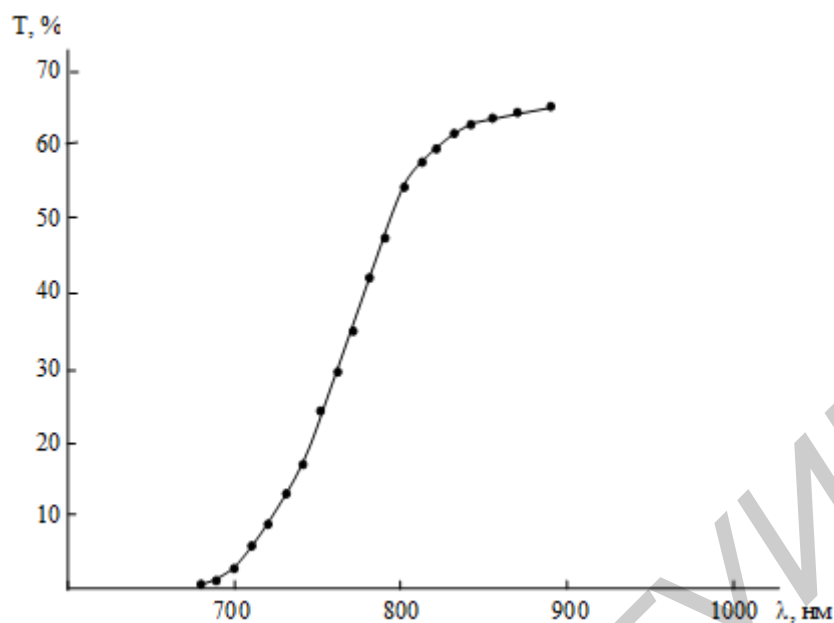


Рисунок 3 – спектры пропускания монокристаллов соединения $Cu_2ZnGeSe_4$

Спектры пропускания (T) и отражения (R) пленок при нормальном падении света при температурах 300 и 420 К представлены на рисунках 4 и 5. Видно, что указанные спектры имеют четко выраженную интерференционную картину, что свидетельствует о хорошем качестве осажденных пленок.

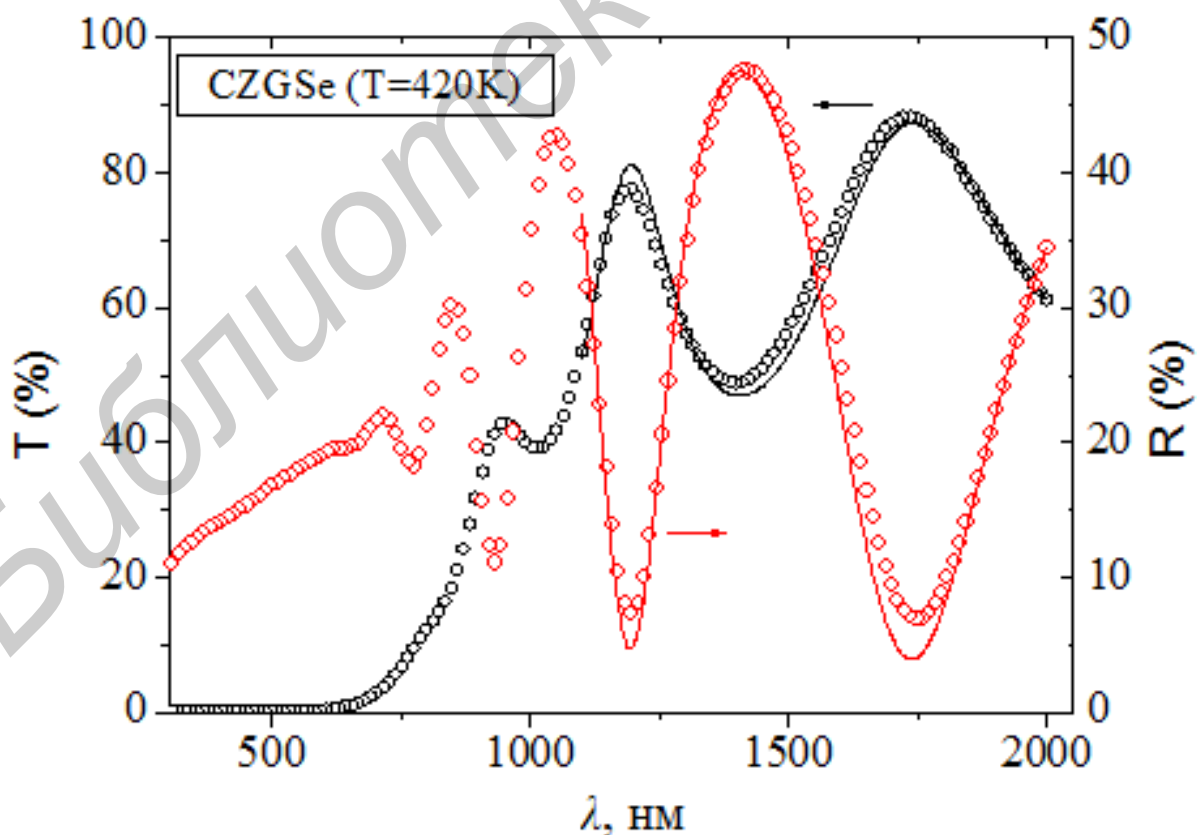


Рисунок 4 – Спектры пропускания (T) и отражения (R) пленок при температуре подложки $T=300$ К

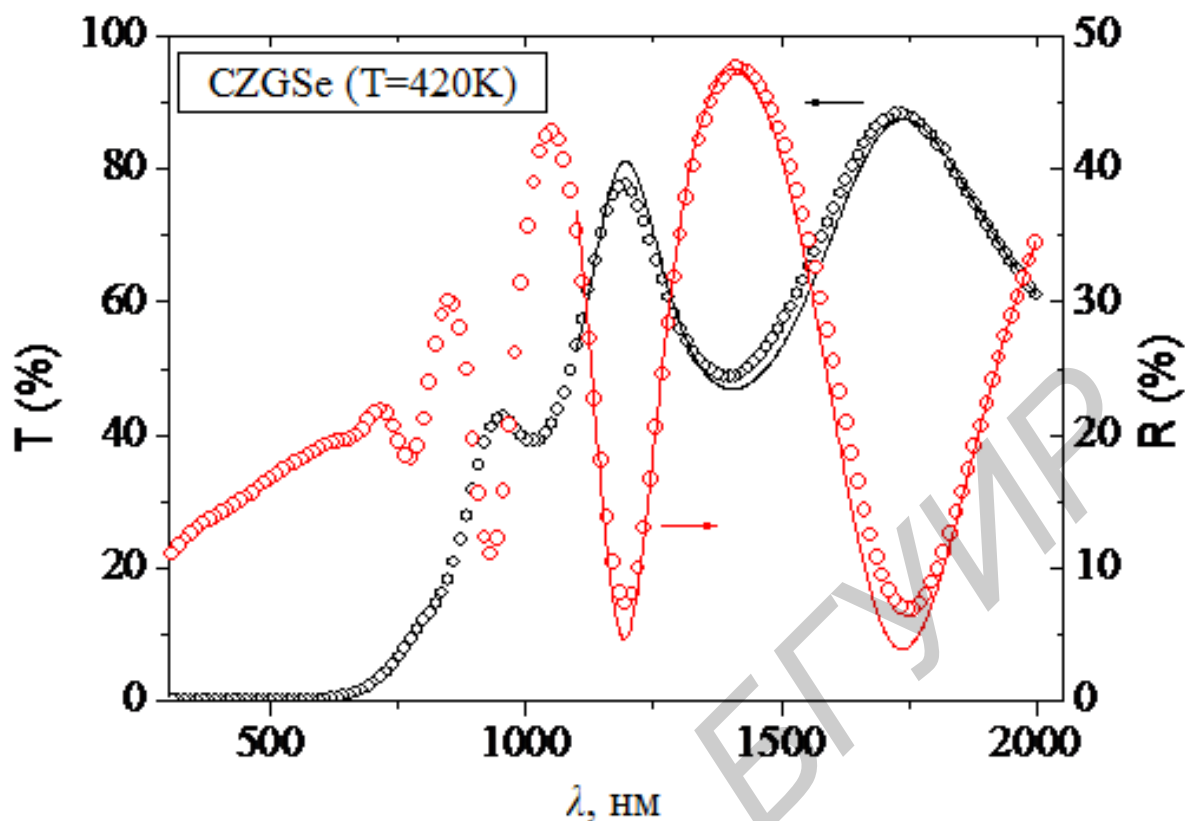


Рисунок 5 – Спектр пропускания (T) и отражения (R) пленок при температуре подложки $T=420$ К

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

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2 + R^2} \right\}, \quad (1)$$

где d – толщина образца, T – коэффициент пропускание, $R = 0.25$ – коэффициент отражения.

На рисунках 6 и 7 представлены спектральные зависимости $(\alpha \hbar \omega)^2$ от $(\hbar \omega)$, по которым были определены значения энергии ширины запрещенной зоны.

Видно, что представленные спектры проявляют линейную зависимость от энергии фотонов в значительном интервале энергий, что соответствует прямым межзонным переходам в как в кристаллах так и пленках соединения $Cu_2ZnGeSe_4$ (см. рисунки 6, 7).

Ширину запрещенной зоны (E_g) для монокристаллов и пленок соединения $Cu_2ZnGeSe_4$ определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha \cdot \hbar \omega)^2$ от энергии фотона ($\hbar \omega$) до пересечения с осью абсцисс.

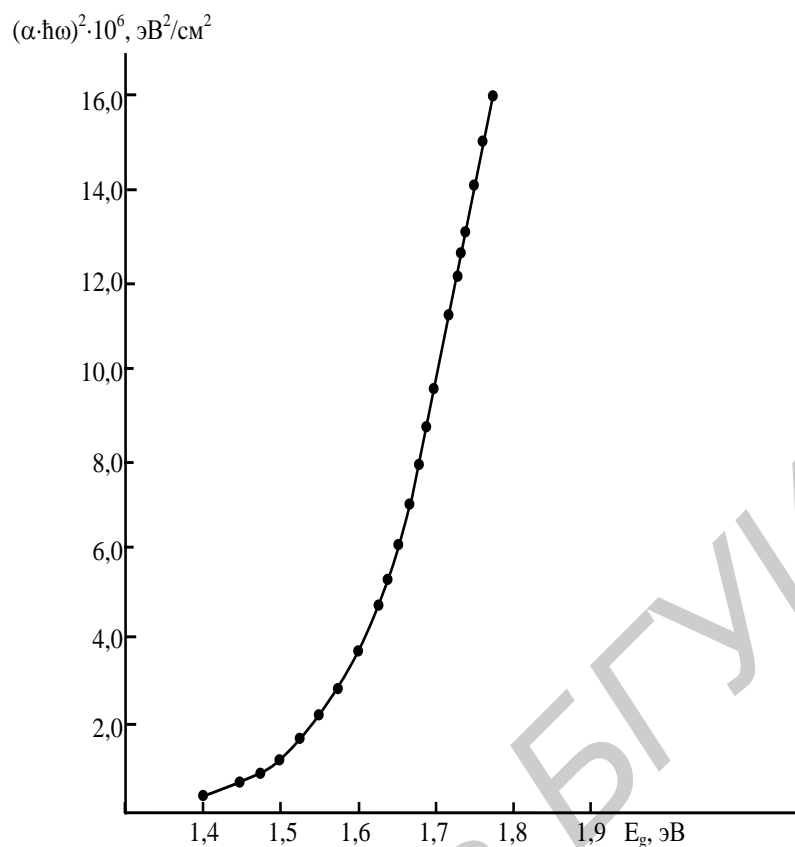


Рисунок 6 – Спектральная зависимость $(\alpha \cdot \hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ для монокристаллов соединений $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$

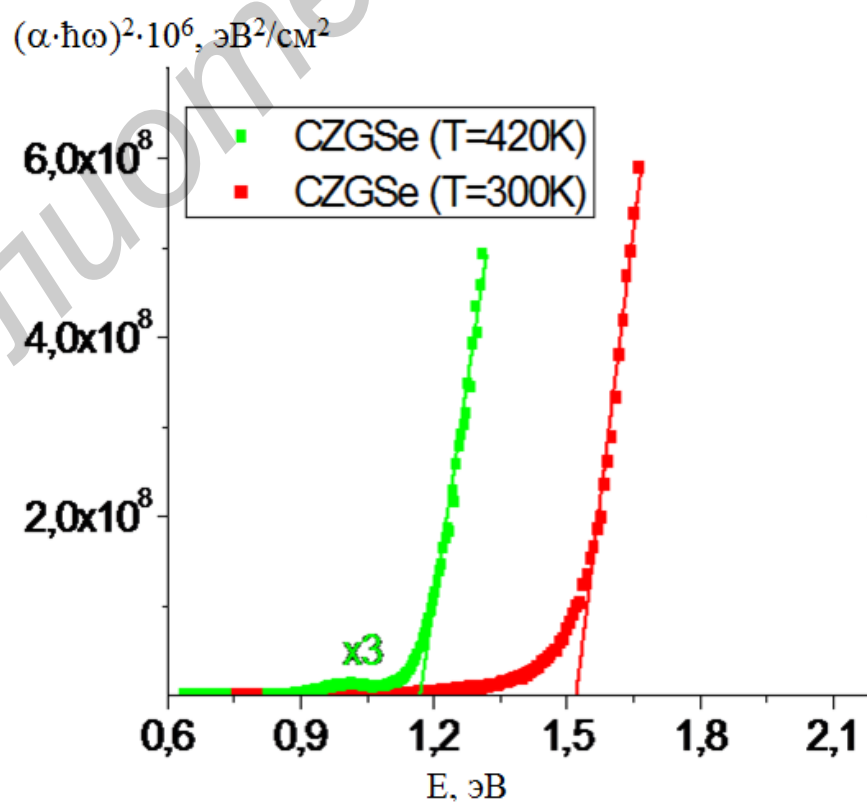


Рисунок 7 – Спектральные зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от $(h\nu)$ пленок $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$

Во **второй главе** изложены экспериментальные методы получения объемных кристаллов и пленок. Описаны методы выращивания кристаллов и, позволяющие получать объемные кристаллы диаметром ~ 20 мм и длиной ~ 40 мм (метод Бриджмена) и игольчатые, призматические и пластинчатые монокристаллов (метод химических газотранспортных реакций). Описан также метод осаждения пленок ионно-лучевым испарением объемных кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен анализ литературы по кристаллической структуре соединения $Cu_2ZnGeSe_4$, диаграмме состояния Cu_2GeSe_3-ZnSe , методам получения кристаллов и пленок. Показано, что соединение $Cu_2ZnGeSe_4$ кристаллизуются в структуре кэстерита.

2. Методом Бриджмена выращены объемные кристаллы соединения $Cu_2ZnGeSe_4$ диаметром ~ 20 и длиной ~ 40 мм, ионно-лучевым распылением при температурах подложки 300 и 420 К получены пленки указанного соединения.

3. Методом микрорентгеноспектрального анализа определен состав выращенных кристаллов и пленок, рентгеновским методом - структура полученных кристаллов и пленок. Рассчитаны параметры элементарной ячейки равные $a = 5,607 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 11,04 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

4. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения в определена ширина запрещенной зоны монокристаллов и пленок соединения $Cu_2ZnGeSe_4$: для кристаллов $E_g = 1,534 \pm 0,005 \text{ эВ}$, для пленок $E_g = 1,52$ и $1,17 \text{ эВ}$ при температурах подложки 300 и 420 К соответственно.

5. Полученные пленки соединения $Cu_2ZnGeSe_4$ могут быть использованы для создания солнечных элементов с высоким КПД.

СПИСОК СОБСТВЕННЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

[1-А] Якушевич, И.М. Выращивание и структура монокристаллов In_2Se_3 / Н.А.Романюк, И.М. Якушевич // Актуальные вопросы физики и техники: материалы 4-й Республиканской научной конференции студентов, магистрантов, аспирантов, г. Гомель, 15 апреля 2015г. / ГГУ. – Гомель, 2015. – С.80.

[2-А] Романюк, Н.А. Выращивание кристаллов $Cu_2ZnGeSe_4$ методом направленной кристаллизации расплава / Н.А. Романюк, И.М. Якушевич // Актуальные вопросы физики и техники: материалы 4-й Республиканской научной конференции студентов, магистрантов, аспирантов, г. Гомель, 15 апреля 2015г. / ГГУ. – Гомель, 2015. – С.95.

[3-А] Якушевич, И.М. Получение кристаллов и пленок соединения In_2Se_3 / Н.А.Романюк, И.М. Якушевич // Перспективные материалы и структуры: сб. материалов 51-й науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», г.Минск, 13-17 апреля 2015г. / Минск: БГУИР, 2015. – С.80.

[4-А] Романюк, Н.А. Выращивание монокристаллов и пленок $Cu_2ZnGeSe_4$ и исследование их свойств / Н.А.Романюк, И.М. Якушевич // Перспективные материалы и структуры: материалы международной научно-технической конференции, приуроченной к 51-летию МРТИ-БГУИР, 18-19 апреля 2015 г. Минск: БГУИР, 2015. – С.76.

Библиотека БГУИР