

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ “БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ”

УДК 621.315.592; 539.216: 539.24/27; 538.953–405; 535.80: 681.7.08

КУШНЕР

Татьяна Леонидовна

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ
 CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 И ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

по специальности 05.27.01 “Твердотельная электроника, радиоэлектронные
компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах”

Минск, 2007

Работа выполнена в учреждении образования “Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники”

Научный руководитель – Боднарь Иван Васильевич, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой химии, учреждение образования “Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники”

Официальные оппоненты: Говор Геннадий Антонович, д-р физ.-мат. наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории физики магнитных материалов ГНУ “Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси”

Добрянский Валерий Михайлович, д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры физики, учреждение образования “Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка”

Оппонирующая организация – ГНУ “Институт физики НАН Беларуси”

Защита состоится 7 июня 2007 г. в 16 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.03 при учреждении образования “Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники” (220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, БГУИР, ауд. 232, 1 уч. корп., тел. 293-89-89, e-mail: dissovet@bsuir.unibel.by)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования “Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники”.

Автореферат разослан 5 мая 2007 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами и темами

Работа выполнялась в учреждении образования “Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники” в рамках госбюджетной НИР “Синтез и выращивание тройных соединений $A^I B^{III}_3 C^{VI}_5$ и $A^I B^{III}_5 C^{VI}_8$ ($A^I - Cu$; $B^{III} - Ga, In$; $C^{VI} - S, Se$), исследование их физико-химических свойств” (ГБ № 01–2011 № гос. регистрации – 2001752; сроки исполнения – 2001–2006 гг.), в рамках Международной программы INTAS “Optical and structural analysis of single crystals and thin films of $CuIn_3Se_5$, $CuGa_3Se_5$, $CuIn_4Se_6$, $CuIn_5Se_8$, $CuGa_5Se_8$ for photovoltaic applications” (проект 03–51–6314 сроки исполнения – 2004 – 2007 гг.), а также в учреждении образования “Брестский государственный технический университет” в рамках НИР “Исследование рекомбинационных процессов в монокристаллах и структурах с квантовым ограничением на основе широкозонных полупроводниковых соединений” (ГБ № 00–202 № гос. регистрации – 2000814; сроки исполнения – 2000–2002 гг.)

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы явилось выращивание оптически однородных монокристаллов тройных соединений $CuIn_3Se_5$, $CuGa_3Se_5$, $CuGa_5Se_8$; установление закономерностей изменения физико-химических, оптических, электрических и теплофизических свойств монокристаллов указанных соединений; создание поверхностно-барьерных структур на основе вышперечисленных соединений и исследование их фотоэлектрических свойств.

Для достижения поставленной цели работа проводилась в несколько этапов, на каждом из которых решались следующие задачи:

1. Определение оптимальных режимов выращивания монокристаллов $CuIn_3Se_5$, $CuGa_3Se_5$ и $CuGa_5Se_8$ из расплава методами Бриджмена и Бриджмена – Стокбаргера.

2. Определение состава, структуры и температур фазовых превращений кристаллов тройных соединений $CuIn_3Se_5$, $CuGa_3Se_5$ и $CuGa_5Se_8$.

3. Установление закономерностей изменения физико-химических, оптических, электрических и теплофизических свойств кристаллов $CuIn_3Se_5$, $CuGa_3Se_5$ и $CuGa_5Se_8$.

4. Изготовление поверхностно-барьерных структур на основе монокристаллов $CuIn_3Se_5$, $CuGa_3Se_5$, $CuGa_5Se_8$ и исследование их фотоэлектрических свойств, с целью использования в качестве преобразователей естественного и линейно поляризованного излучений.

Положения, выносимые на защиту

1. Физические принципы выращивания однородных монокристаллов CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 диаметром 12–14 мм, длиной 40–50 мм с воспроизводимыми свойствами.

2. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки и коэффициентов теплового расширения в области температур 90 – 650 К.

3. Закономерности изменения ширины запрещенной зоны E_g от температуры в интервале 10–300 К как одной из фундаментальных характеристик сложных полупроводниковых соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 .

4. Поверхностно-барьерные структуры $\text{In}/\text{тройное соединение I-III}_n\text{-VI}_m$, $n\text{-ZnO:Al}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ и $n\text{-GaSe}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$, которые могут использоваться в качестве широкополосных фотопреобразователей естественного и линейно поляризованного излучения.

Личный вклад соискателя

В диссертационной работе изложены результаты исследований, полученных соискателем лично или в которых соискатель принимал участие в проведении эксперимента, обработке результатов, их обобщении и трактовке, написании статей и отчетов. Участие соавторов заключалось как в проведении совместных исследований по согласованной схеме, так и в обсуждении полученных результатов. Постановку цели и задач исследований, контроль за выращиванием монокристаллов CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 , выбор методов исследования, анализ и интерпретацию полученных результатов осуществлял научный руководитель д.х.н. Боднарь И.В. Основными соавторами работ являются: к.ф.-м.н. Орлова Н.С. (в получении результатов по тепловому расширению); к.ф.-м.н. Викторov И.В. (в проведении дифференциального термического анализа); д.ф.-м.н. Рудь Ю.В. (в исследовании фотоэлектрических свойств созданных поверхностно-барьерных структур).

Апробация результатов диссертации

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях и симпозиумах: X научно-технической конференции "Складні оксиди, халькогеніди та галогеніди для функціональної електроніки" (г. Ужгород, Украина, 2000); XI и X Республиканских научных конференциях студентов, магистрантов и аспирантов "Физика конденсированных сред" и "Физика конденсированного состояния" (г. Гродно, Республика Беларусь, 2001, 2002); 1-й Украинской конференции по физике полупроводников с международным участием (г.

Одесса, Украина, 2002); 13-й международной конференции по тройным и многокомпонентным соединениям (г. Париж, Франция, 2002); Международном симпозиуме по полупроводниковым соединениям E-MRS 2002 (г. Страсбург, Франция, 2002); Международной научной конференции “Актуальные проблемы физики твердого тела” к 40-летию ИФТТП НАНБ и 90-летию основателя института академика Н.Н. Сироты (г. Минск, Республика Беларусь, 2003); Международной конференции по поликристаллическим полупроводникам POLYSE 2004 (г. Потсдам, Германия, 2004); Международной научной конференции “Актуальные проблемы физики твердого тела” ФТТ-2005 (г. Минск, Республика Беларусь, 2005).

Опубликованность результатов диссертации

По результатам исследований, представленных в диссертации, опубликовано 9 статей (7 – в научных журналах по требованиям ВАК Республики Беларусь общим объемом 5 авторских листов и 2 – в материалах конференций), 9 тезисов докладов на международных и республиканских научных конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав с выводами к каждой главе, заключения, библиографического списка и приложений. В первой главе проведен анализ методов выращивания, структуры и свойств монокристаллов CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 . Во второй главе описаны методы и физические принципы выращивания монокристаллов CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 , определения их состава, а также температур фазовых превращений. Третья и четвертая главы содержат результаты комплексного исследования кристаллографических, электрических, оптических и теплофизических свойств тройных соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 . В пятой главе описаны разработанные поверхностно-барьерные гетероструктуры на основе монокристаллов CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 и приведены результаты исследований их фотоэлектрических свойств. В приложениях приведены тексты компьютерных программ для обработки экспериментальных данных и акты внедрения результатов работы в учебный процесс. Общий объем диссертационной работы составляет 132 страницы, из которых 87 страниц текста, 37 рисунков на 37 страницах, 17 таблиц на 8 страницах, 2 приложения на 10 страницах, библиография из 110 источников на 8 страницах, включая 19 собственных публикаций автора на 3 страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении определена актуальность изучения фаз I-III-VI_m с целью управления фундаментальными свойствами тройных халькогенидов. К материалам указанного класса относятся соединения $\text{CuB}^{\text{III}}_3\text{C}^{\text{VI}}_5$ и $\text{CuB}^{\text{III}}_5\text{C}^{\text{VI}}_8$ (где B^{III} – Al, Ga, In; C^{VI} – S, Se, Te). Отмечено, что наличие прямых межзонных переходов с энергией от 1,1 эВ до 1,9 эВ при комнатной температуре делает эти материалы перспективными для создания на их основе ряда оптоэлектронных приборов. До сих пор не решена проблема выращивания больших гомогенных и оптически однородных монокристаллов этого класса. В литературе имеются ограниченные сведения об исследовании физических свойств вышеперечисленных соединений без обсуждения их связи с технологическими условиями получения материалов. Все вышесказанное определило направление данной работы, задачей которой являлось определение оптимальных режимов выращивания качественных и оптически однородных монокристаллов CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 , изучение оптических, электрических, тепловых свойств, а также создание поверхностно-барьерных структур на основе монокристаллов указанных соединений и исследование их фотоэлектрических свойств.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертации. В ней проведен анализ методов выращивания, структуры и свойств кристаллов CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 . В первом разделе приведены характеристики структуры соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_3\text{C}_5^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_5^{\text{III}}\text{C}_8^{\text{VI}}$. Отмечено, что данные соединения кристаллизуются в структуру типа халькопирита, родственной структуре сфалерита, которая характерна для их изоэлектронных аналогов $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Предполагается, что в кристаллах $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_3\text{C}_5^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_5^{\text{III}}\text{C}_8^{\text{VI}}$ вакансии могут упорядоченно занимать места в определенных узлах кристаллической решетки. Такие материалы называются соединениями с упорядоченными вакансиями (OVС). Показано, что тетрагональная симметрия решетки обуславливает анизотропию различных физических свойств. Во втором разделе описаны диаграммы состояния $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ и $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ с точки зрения фазового разнообразия и условия образования соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_3\text{C}_5^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_5^{\text{III}}\text{C}_8^{\text{VI}}$. Третий раздел главы содержит анализ методов синтеза и выращивания кристаллов тройных соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_n^{\text{III}}\text{C}_m^{\text{VI}}$. Отмечено, что в зависимости от способа получения соединения $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_3\text{C}_5^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_5^{\text{III}}\text{C}_8^{\text{VI}}$ могут иметь структуру с упорядоченными вакансиями или просто дефектного халькопирита. Анализ литературных данных показал, что выращивание качественных монокристаллов соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 затруднено из-за высокой температуры плавления. Результаты исследований физико-химических, оптических и электрических свойств,

приведенные различными авторами, значительно отличаются друг от друга, что можно объяснить проведением исследований в основном на поликристаллических образцах. Отсутствие данных об анизотропии основных свойств (например, теплового расширения) ставит задачу поиска оптимальных режимов выращивания однородных монокристаллов. Исследование фундаментальных характеристик соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 необходимо для выработки рекомендаций по их практическому использованию.

Во второй главе изложены экспериментальные методы синтеза и выращивания монокристаллов CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 , а также приведены данные дифференциального термического и микрозондового рентгеноспектрального анализов.

Монокристаллы CuIn_3Se_5 выращивали направленной кристаллизацией расплава в вертикальной однозонной печи (вертикальный метод Бриджмена). Исходными веществами служили медь, индий, селен чистотой 99,999 %. Взятые в стехиометрических соотношениях элементарные компоненты в количестве 25–30 г, загружали в двойные кварцевые ампулы с оттянутым в виде конуса дном. После вакуумирования внутренней ампулы до остаточного давления $\sim 10^{-3}$ Па ее помещали во вторую кварцевую ампулу большего диаметра, которую также вакуумировали. Это предохраняло синтезируемое вещество от окисления на воздухе, если внутренняя ампула при кристаллизации случайно растрескается. В процессе нагревания ампулы в печи применяли вибрационное перемешивание, которое в значительной мере ускоряло образование соединения и препятствовало взрыву ампулы.

В начальный период температуру в печи повышали со скоростью ~ 50 К/ч до 1000–1020 К. При указанных температурах проводилась изотермическая выдержка в течение 2 часов с включением вибрации. Затем с той же скоростью температуру повышали до 1260–1280 К (без выключения вибрационного перемешивания) и снова выдерживали 2 часа. После необходимой временной выдержки компонентов вибрацию отключали и проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью ≈ 2 К/ч до полного его затвердевания. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали в вакууме при 1070 К в течение 150 часов. Выращенные в таких условиях монокристаллы CuIn_3Se_5 имели диаметр ~ 12 –14 мм и длину ~ 40 мм.

Для получения тройных соединений CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 был использован двухтемпературный метод. Ампула, с кварцевой лодочкой внутри, в которой находились металлические компоненты с одной стороны и селен – с другой, помещалась в двухзонную горизонтальную печь. Температуру зоны с металлическими компонентами (1400–1450 К)

устанавливали быстро, в течение 2–3 часов. Температуру зоны, где находился селен, повышали со скоростью ~ 100 К/ч до 850–900 К и выдерживали в течение 2 часов для протекания реакции между металлическими компонентами и парами селена. Для более полного протекания этой реакции температуру менее нагретой зоны повышали со скоростью ~ 50 К/ч до 1100–1120 К с повторной выдержкой в течение 2 часов. По истечении указанного времени проводили понижение температуры в зоне, где находились металлические компоненты со скоростью ~ 50 К/ч до 1100 К и печь отключали от сети. Полученные слитки, описанным выше методом, были использованы для выращивания монокристаллов CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 методом Бриджмена-Стокбаргера.

Для определения температур фазовых превращений соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 проводился дифференциальный термический анализ (ДТА), который показал только один тепловой эффект, соответствующий температуре плавления. Установлено, что соединение CuIn_3Se_5 плавится при $T=1253$ К. Плавление соединений CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 происходит соответственно в интервале температур 1364–1377 К и 1342–1359 К (по кривым нагревания); 1364–1377 К и 1350–1359 К (по кривым охлаждения).

Монокристаллы тройных соединений CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 выращивали по методу Бриджмена-Стокбаргера. Установка для выращивания представляет собой вертикальную трубчатую печь сопротивления с тремя независимыми нагревателями. Откачанную и запаянную ампулу размещали в верхней зоне печи температуру которой поддерживали постоянной и равной 1400–1450 К, в зоне отжига соответственно 1100–1120 К. Ампулу в печи с расплавом выдерживали в течение ~ 24 ч (для гомогенизации расплава), а затем опускали ее через фронт кристаллизации в нижнюю зону со скоростью $\sim 0,26$ мм/ч при градиенте температуры ~ 30 –40 К/см.

В начальной стадии процесса выращивания были подобраны условия получения монокристаллической затравки. Для ее образования часть расплава (длина участка ~ 5 мм) закристаллизовывали путем опускания ампулы в печи, а затем в течение 72 часов проводили рекристаллизационный отжиг. На сформированной таким образом монокристаллической затравке проводили выращивание монокристаллов CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 . После кристаллизации всего расплава полученные кристаллы отжигали в течение 150 часов. Указанные условия позволили вырастить монокристаллы CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 диаметром 12–14 мм и длиной 40–50 мм. Состав выращенных монокристаллов определяли методом микрозондового рентгеноспектрального анализа, который проводили на рентгеновском микроанализаторе JEOL. Установлено, что рассчитанный и экспериментальный составы указанных монокристаллов удовлетворительно согласуются друг с другом.

Третья глава содержит результаты исследования структуры и теплового расширения соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 . Угловые положения линий дифракционного спектра измеряли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в монохроматизированном CuK_α -излучении. Проведенные исследования показали, что на всех снятых дифрактограммах соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 присутствовала система линий, соответствующая структуре дефектного халькопирита (рисунок 1).

Разрешение высокоугловых линий свидетельствовало о равновесности выращенных монокристаллов. Параметры элементарной ячейки a и c , рассчитанные методом наименьших квадратов, по линиям, для которых $2\theta > 60^\circ$, а также коэффициент тетрагонального искажения δ представлены в таблице 1.

$$\delta = 2 - c/a, \quad (1)$$

Таблица 1 – Параметры кристаллической решетки a и c , тетрагонального искажения δ , , длины связей l_{AC} и l_{BC} для CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8

Параметр	Соединение		
	CuIn_3Se_5	CuGa_3Se_5	CuGa_5Se_8
a , нм	$0,57657 \pm 0,00004$	$0,54934 \pm 0,00004$	$0,54682 \pm 0,00004$
c , нм	$1,14995 \pm 0,00006$	$1,09505 \pm 0,00006$	$1,09116 \pm 0,00006$
c/a	1,9945	1,9934	1,9955
δ	0,0055	0,0066	0,0045

Значения параметров кристаллической решетки хорошо согласуются с известными литературными данными.

Температурные исследования структурных характеристик и теплового расширения проводили рентгеновским методом в вакуумной камере. Впервые проведены комплексные исследования кристаллографических свойств тройных соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 , включающие: температурную зависимость параметров элементарной ячейки, коэффициенты теплового расширения и их анизотропию в интервале температур 90–650 К.

Температурная зависимость параметров элементарной ячейки a и c , объема $V = a^2 \cdot c$, осевое отношение c/a в исследованном интервале температур описывается полиномами следующего вида:

$$\begin{aligned} \text{для } \text{CuIn}_3\text{Se}_5: \quad a \text{ (нм)} &= 0,57469 + 5,65 \cdot 10^{-6} \cdot T - 3,9 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 + 6,81 \cdot 10^{-11} \cdot T^3, \\ c \text{ (нм)} &= 1,15057 + 1,77 \cdot 10^{-6} \cdot T - 9,20 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 - 2,87 \cdot 10^{-12} \cdot T^3, \\ V \text{ (нм}^3) &= 0,37993 + 8,82 \cdot 10^{-6} \cdot T - 3,17 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 + 1,02 \cdot 10^{-11} \cdot T^3, \\ c/a &= 2,0014 - 7,83 \cdot 10^{-6} \cdot T - 3,07 \cdot 10^{-9} \cdot T^2; \end{aligned} \quad (2)$$

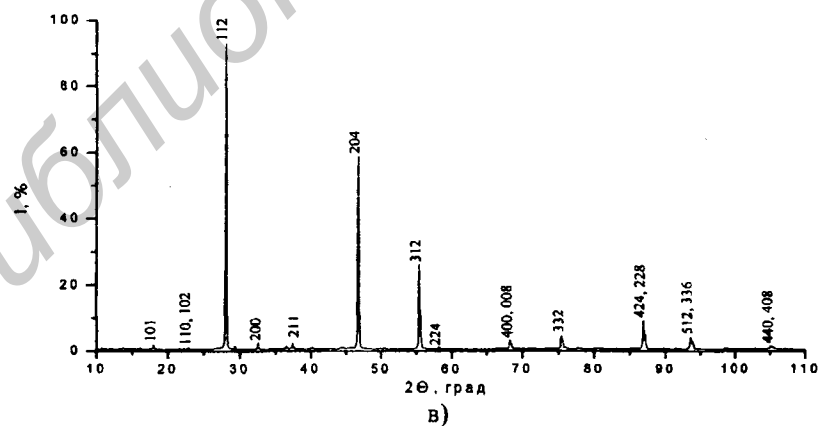
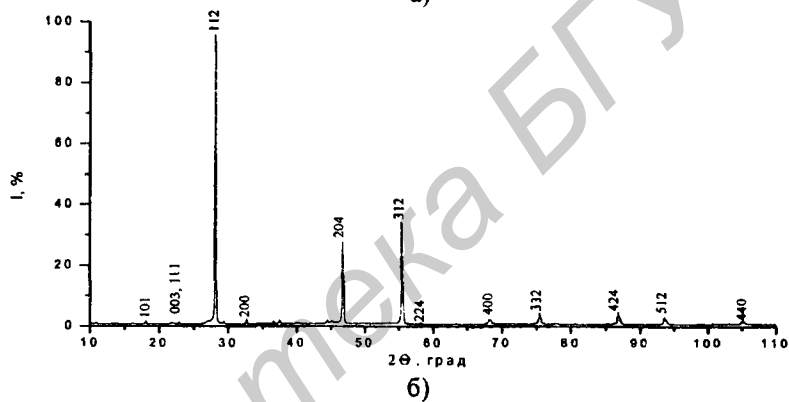
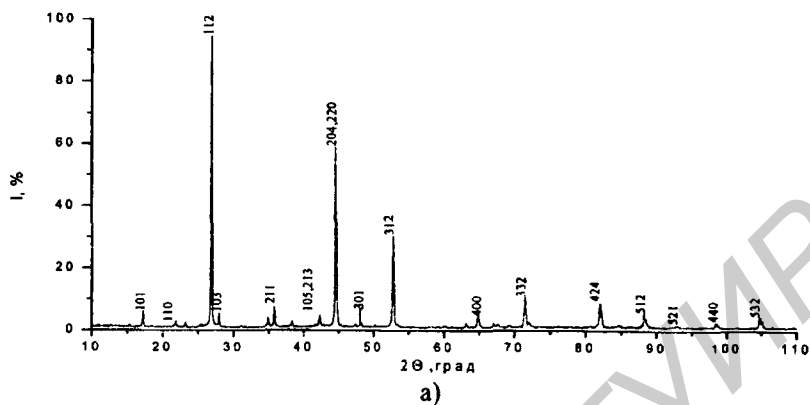


Рисунок 1 – Дифрактограммы тройных соединений CuIn_3Se_5 (а), CuGa_3Se_5 (б), CuGa_5Se_8 (в)

для CuGa_3Se_5 : a (нм) = $0,54855 + 1,22 \cdot 10^{-6} \cdot T + 5,21 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 - 4,34 \cdot 10^{-13} \cdot T^3$,
 c (нм) = $1,09351 + 4,26 \cdot 10^{-6} \cdot T + 2,74 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 + 3,42 \cdot 10^{-13} \cdot T^3$, (3)
 V (нм³) = $0,32902 + 2,98 \cdot 10^{-6} \cdot T + 6,57 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 + 1,01 \cdot 10^{-13} \cdot T^3$,
 $c/a = 1,9934 + 2,79 \cdot 10^{-6} \cdot T - 1,16 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$;

для CuGa_5Se_8 : a (нм) = $0,54558 + 3,08 \cdot 10^{-6} \cdot T + 4,44 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 - 1,35 \cdot 10^{-12} \cdot T^3$,
 c (нм) = $1,08955 + 3,11 \cdot 10^{-6} \cdot T + 8,71 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 - 1,52 \cdot 10^{-12} \cdot T^3$, (4)
 V (нм³) = $0,32425 + 5,28 \cdot 10^{-6} \cdot T + 5,71 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 + 4,55 \cdot 10^{-13} \cdot T^3$,
 $c/a = 1,9971 - 6,34 \cdot 10^{-6} \cdot T + 2,17 \cdot 10^{-9} \cdot T^2$.

Зависимости (2–4) использовали для определения коэффициентов теплового расширения α :

$$\alpha = d \ln A(T)/dT \quad (5)$$

На рисунке 2 показаны температурные зависимости коэффициентов теплового расширения α_c , α_a , среднего для кристалла α_m , и коэффициента для осевого отношения $\alpha_{c/a} = \alpha_c - \alpha_a$, кристаллов CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 .

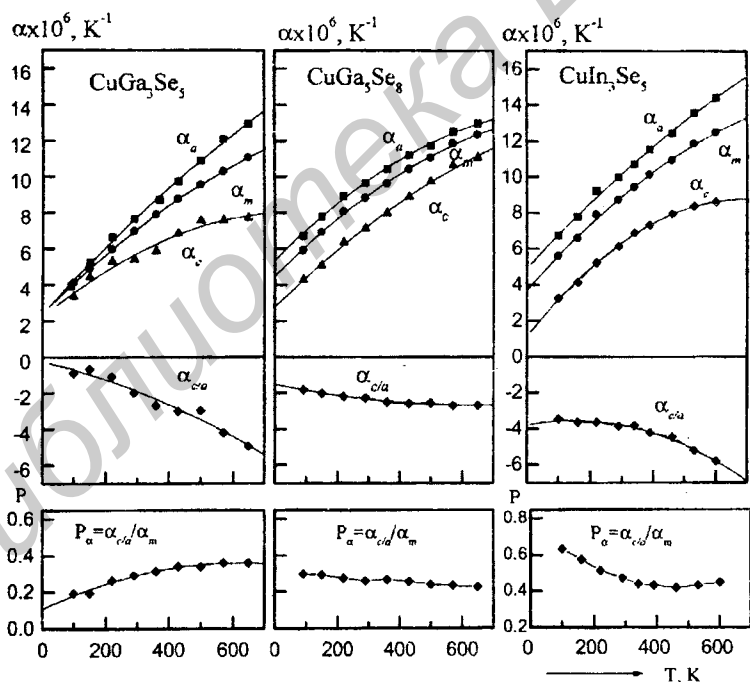


Рисунок 2 – Температурные зависимости коэффициентов теплового расширения α_a , α_c , среднего для кристалла α_m , осевого отношения $\alpha_{c/a}$ и параметра анизотропии P_a для соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8

Видно, что тепловое расширение вышеперечисленных соединений анизотропно, и коэффициенты расширения α_c вдоль тетрагональной оси c меньше коэффициентов α_a вдоль перпендикулярной оси a при всех температурах. Характер анизотропии теплового расширения всех исследуемых соединений подобен характеру анизотропии расширения для CuIn_3Se_5 и CuGa_5Se_8 . На основании полученных данных вычислены характеристические температуры Дебая по температуре плавления Θ_D^T , и по среднему для кристалла коэффициенту теплового расширения Θ_D^a , факторы Дебая-Валлера и среднеквадратичные смещения атомов для вышеуказанных соединений.

В четвертой главе представлены результаты исследований электрических, оптических и теплофизических свойств монокристаллов CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 . Установлено, что монокристаллы соединения CuIn_3Se_5 в зависимости от способа выращивания, обладают как n -, так и p -типом проводимости. Величина удельного сопротивления для образцов n -типа, вырезанных из разных частей монокристалла, составляла $\rho \approx 10^4$ - 10^6 Ом·см, подвижность $\mu \approx 120$ - 140 см²/В·с, а концентрация электронов $n \approx 10^{16}$ см⁻³. Для образцов p -типа аналогичные величины равны: $\rho \approx 10^4$ Ом·см, концентрация электронов $n \approx 10^{17}$ см⁻³, подвижность $\mu \approx 30$ - 60 см²/В·с при $T=300$ К. Аналогичные измерения, проведенные на монокристаллах тройных соединений CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 показали, что указанные кристаллы обладают только p -типом проводимости и удельным сопротивлением $\rho \approx 10^7$ - 10^9 Ом·см при $T=300$ К. Из-за высокого сопротивления выращенных монокристаллов другие параметры этих материалов измерить не удалось.

Для определения ширины запрещенной зоны на монокристаллах CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 проведены измерения спектров пропускания в области края фундаментального поглощения. Спектры регистрировали на спектрофотометре "Perkin-Elmer-Lambda-19" в интервале температур 10-300 К. По спектрам пропускания рассчитывали коэффициент поглощения η . Спектральные зависимости $(\eta \hbar\omega)^2$ от энергии фотонов ($\hbar\omega$) для CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 имели ярко выраженные прямолинейные участки, что свидетельствует (как и рентгеновские данные) о равновесности и однородности выращенных монокристаллов. Ширину запрещенной зоны (E_g) определяли экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\eta \hbar\omega)^2$ от энергии фотонов ($\hbar\omega$) до пересечения с осью абсцисс. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны для монокристаллов CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 представлены на рисунке 3.

Видно, что указанные зависимости имеют вид, характерный для сложных соединений, с ростом температуры ширина запрещенной зоны возрастает.

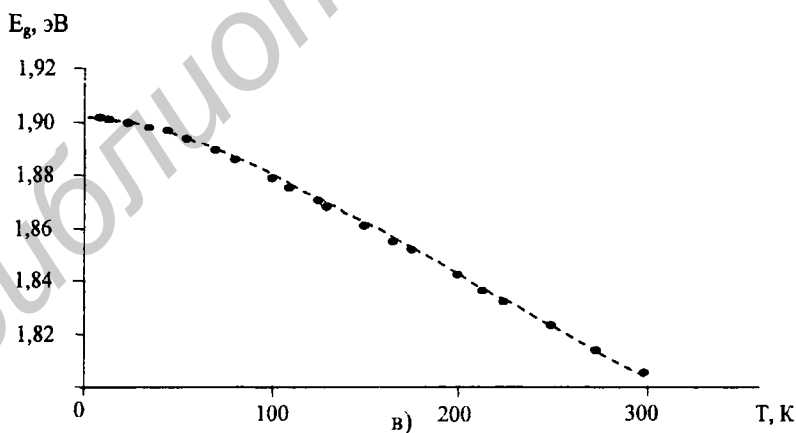
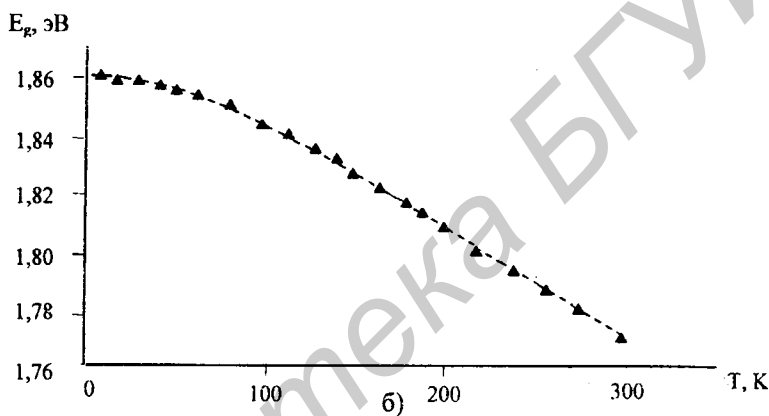
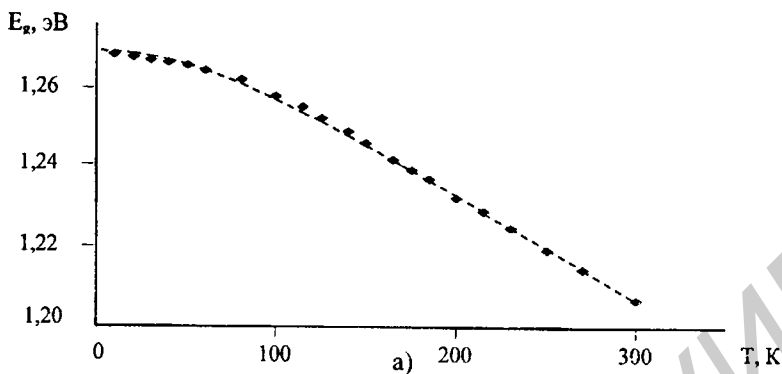


Рисунок 3 – Зависимость ширины запрещенной зоны E_g от температуры для тройных соединений CuIn_3Se_5 (а), CuGa_3Se_5 (б) и CuGa_5Se_8 (в)

Для описания приведенных на рисунке 3 зависимостей было использовано следующее соотношение (модель Пэсслера):

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\chi \cdot \Theta}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{\pi^2}{6} \cdot \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^2} + \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^4 - 1 \right), \quad (6)$$

где $E_g(0)$ – ширина запрещенной зоны при $T=0$ К;

χ – коэффициент, определяемый тангенсом угла наклона касательной к кривой $E_g(T)$ ($\chi = -dE(T)/dT|_{T \rightarrow \infty}$);

Θ – температурный фактор, характеризующий исследуемый материал.

Расчеты наилучших параметров, соответствующих экспериментальным данным, производили при помощи пакета прикладных программ «Mathematica». Результаты вычислений сведены в таблицу 2.

Таблица 2 – Температура Дебая Θ_D^a , температурный фактор Θ и параметр χ для соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8

Параметр	CuIn_3Se_5	CuGa_3Se_5	CuGa_5Se_8
Θ_D^a , К	211	266	237
Θ , К	158,0	199,5	177,8
$\chi \cdot 10^{-4}$, эВ/К	2,68337	4,23967	4,38492

В пятой главе описывается получение поверхностно-барьерных структур $\text{In}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$, $\text{In}/\text{CuGa}_3\text{Se}_5$, $\text{In}/\text{CuGa}_5\text{Se}_8$, $n\text{-ZnO:Al}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ и $n\text{-GaSe}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$. Структуры $\text{In}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$, $\text{In}/\text{CuGa}_3\text{Se}_5$, $\text{In}/\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ были получены вакуумным термическим напылением металлического индия (толщина слоя 1–2 мкм) на поверхность кристаллов, находившиеся при комнатной температуре. Пленки ZnO:Al получали магнетронным распылением прессованной мишени ZnO в аргоновой среде с добавкой чистого алюминия с концентрацией ~2,5 ат.%. Пленки ZnO:Al имели концентрацию электронов $\sim 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ с холловской подвижностью $\sim 5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при температуре $T = 300$ К и обладали хорошей адгезией к поверхности подложек.

В таблице 3 приведены значения максимальной вольтовой фоточувствительности S_U для полученных на кристаллах тройных соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 барьеров Шоттки. Как правило, максимальное значение S_U достигалось при освещении структур со стороны слоя металла.

Максимальное фотонапряжение составило $\sim 0,3$ В и было обнаружено в барьерах $\text{In/CuGa}_3\text{Se}_5$ при их освещении лампой накаливания с мощностью $P \approx 80$ Вт.

Таблица 3 – Фотоэлектрические свойства поверхность-барьерных структур $\text{In/CuIn}_3\text{Se}_5$, $\text{In/CuGa}_3\text{Se}_5$ и $\text{In/CuGa}_5\text{Se}_8$

Структура	R_0 , Ом	S_U , В/Вт	E_g , эВ	$\hbar\omega$, эВ
$\text{In/CuIn}_3\text{Se}_5$	$2 \cdot 10^8$	100	1,08	1,18
$\text{In/CuGa}_3\text{Se}_5$	$2 \cdot 10^9$	400	1,70	1,8 – 2,5
$\text{In/CuGa}_5\text{Se}_8$	$5 \cdot 10^8$	750	1,87	2,1 – 3,2

Эти характеристики хорошо воспроизводились для образцов, изготовленных из различных участков кристаллов, выращенных разработанным методом. Спектральные зависимости квантовой эффективности фотопреобразования (η) для созданных структур $\text{In/CuIn}_3\text{Se}_5$, $\text{In/CuGa}_3\text{Se}_5$ и $\text{In/CuGa}_5\text{Se}_8$ приведены на рисунке 4.

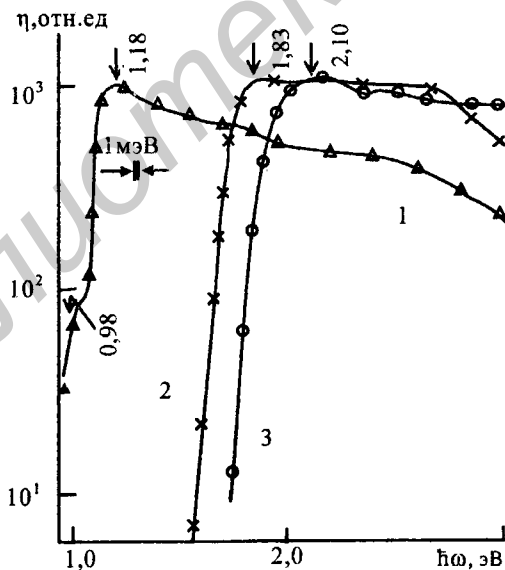


Рисунок 4 – Спектральные зависимости квантовой эффективности фотопреобразования η от $\hbar\omega$ для структур $\text{In/CuIn}_3\text{Se}_5$ (1), $\text{In/CuGa}_3\text{Se}_5$ (2) и $\text{In/CuGa}_5\text{Se}_8$ (3) при $T=300$ К

Измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) позволили установить, что гетеропереходы $n - \text{ZnO:Al/p-CuIn}_3\text{Se}_5$ обладают ярко выраженными диодными характеристиками. При освещении гетеропереходов $n-\text{ZnO:Al/p-CuIn}_3\text{Se}_5$ четко проявлялся фотовольтаический эффект. Фоточувствительность гетеропереходов была максимальной при освещении со стороны пленок ZnO:Al . Напряжение холостого хода при освещении неполяризованным излучением лампы накаливания мощностью $P \sim 10 \text{ мВт/см}^2$ в лучших структурах достигало значения $U_{oc} \sim 0,45 \text{ В}$, а ток короткого замыкания – $I_{sc} \sim 50 \text{ мА}$ при температуре $T = 300 \text{ К}$. Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования (η) полученных гетеропереходов $n - \text{ZnO: Al/p} - \text{CuIn}_3\text{Se}_5$ при освещении неполяризованным излучением со стороны их широкозонной компоненты $n - \text{ZnO}$ приведены на рисунке 5.

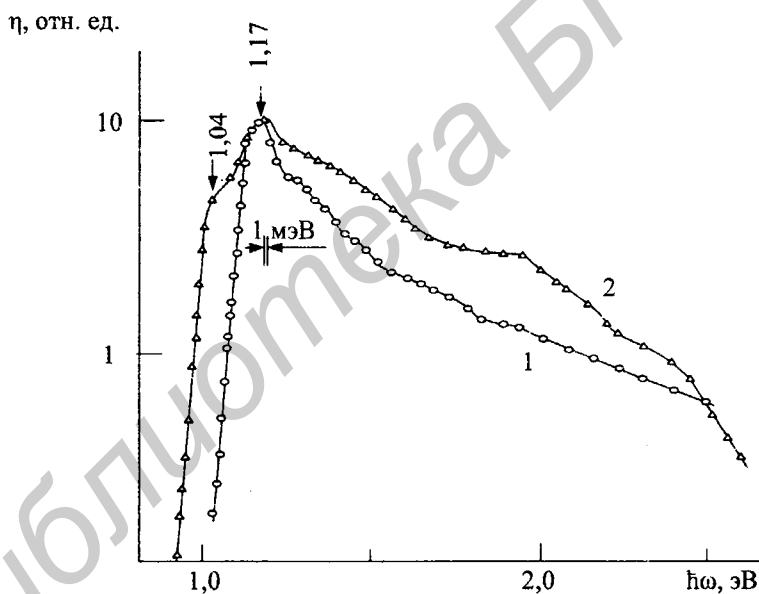


Рисунок 5 – Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования гетеропереходов $n - \text{ZnO} : \text{Al/p} - \text{CuIn}_3\text{Se}_5$ типы (1) и (2) при $T = 300 \text{ К}$

Характерными особенностями спектров $\eta(\hbar\omega)$ является наличие максимума вблизи энергии фотонов $\hbar\omega \sim 1,17 - 1,18 \text{ эВ}$ для разных структур и более выраженный, чем в поверхностно-барьерных структурах $\text{In/p} - \text{CuIn}_3\text{Se}_5$,

коротковолновый спад fotocувствительности. Получена спектральная зависимость коэффициента наведенного фотоплетохроизма P_1 от угла падения ψ линейно поляризованного излучения. Установлено, что данный коэффициент для полученных гетеропереходов обнаруживает явную зависимость от энергии фотонов. Его максимальное значение $P_1 \sim 50\%$ наблюдается при освещении контакта со стороны ZnO, угле падения линейно поляризованного излучения $\psi = 80^\circ$ и энергии фотонов, лежащей в пределах 1,8 – 2,1 эВ.

Методом прямого контакта полированной поверхности p – CuIn₃Se₅ с поверхностями сколов соединения n – GaSe был создан гетеропереход n – GaSe/p – CuIn₃Se₅, который проявлял устойчивый фотovoltaический эффект ($S_u \sim 40$ В/Вт при $T = 300$ К). Фоточувствительность этих гетеропереходов наблюдалась в широкой спектральной области от 1 до 2 эВ, но доминировала в области фундаментального поглощения в GaSe. Структура и энергетическое положение длинноволнового края в спектре $\eta(\hbar\omega)$ гетеропереходов n – GaSe/p – CuIn₃Se₅ подобна наблюдавшейся в гетеропереходах n – ZnO:Al/p – CuIn₃Se₅ и поверхностно-барьерных структурах In/p – CuIn₃Se₅. Это позволяет считать, что длинноволновый край fotocувствительности гетеропереходов n – GaSe/p – CuIn₃Se₅ определяется межзонным поглощением в соединении CuIn₃Se₅. В полученных гетеропереходах n – GaSe/p – CuIn₃Se₅ отсутствует характерный барьер Шоттки и структурам n – ZnO:Al/p – CuIn₃Se₅ коротковолновый спад fotocувствительности в глубине фундаментального поглощения CuIn₃Se₅ при $\hbar\omega > 1,17$ эВ, что указывает на достигнутое при этом достаточное совершенство гетерограницы в отношении рекомбинационных процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Впервые определены оптимальные режимы выращивания оптически однородных монокристаллов тройных соединений CuIn₃Se₅, CuGa₃Se₅ и CuGa₅Se₈ (метод Бриджмена и Бриджмена–Стокбаргера) диаметром 12–14 мм, длиной 40 – 50 мм. Определены состав, параметры элементарной ячейки, температура и характер фазовых превращений для тройных соединений CuIn₃Se₅, CuGa₃Se₅ и CuGa₅Se₈ [1, 3–6, 10–14].

2. На кристаллах тройных соединений CuIn₃Se₅, CuGa₃Se₅ и CuGa₅Se₈ рентгеновским методом впервые проведены исследования анизотропии теплового расширения и установлено, что коэффициенты теплового расширения вдоль тетрагональной оси a_c гораздо меньше коэффициентов

расширения вдоль перпендикулярной ей оси α_c при всех температурах. Рассчитаны температуры Дебая и другие термодинамические и структурные характеристики для соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 [1, 5, 6, 8, 13, 16, 17].

3. По спектрам пропускания в области края собственного поглощения в интервале температур 10–300 К определена ширина запрещенной зоны для CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 и построены ее температурные зависимости. Экспериментальные результаты обработаны при помощи пакета программ «Mathematica» с целью определения наилучших параметров математических зависимостей, описываемых моделью Пэсслера [2, 7, 9].

4. На монокристаллах тройных соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 впервые созданы фоточувствительные поверхностно – барьерные структуры $\text{In}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$, $\text{In}/\text{CuGa}_3\text{Se}_5$, $\text{In}/\text{CuGa}_5\text{Se}_8$, $n - \text{ZnO}/\text{Al}/p - \text{CuIn}_3\text{Se}_5$ и $n - \text{GaSe}/p - \text{CuIn}_3\text{Se}_5$, исследованы их вольт–амперные характеристики и фотоэлектрические свойства. Установлено, что гетеропереходы $n - \text{ZnO}/\text{Al}/p - \text{CuIn}_3\text{Se}_5$ и $n - \text{GaSe}/p - \text{CuIn}_3\text{Se}_5$ могут использоваться в качестве селективных преобразователей естественного и линейно поляризованного излучений [2, 7, 9, 15, 18].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Разработанные режимы выращивания монокристаллов тройных соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 позволяют получать оптически однородные качественные объемные монокристаллы с воспроизводимыми свойствами, пригодные для создания широкополосных фотопреобразователей естественного излучения [1, 3–6, 10–14].

2. Результаты исследования физико-химических, оптических, электрических, теплофизических свойств, а также фотоэлектрических свойств поверхностно-барьерных структур имеют фундаментальный характер и могут использоваться как справочные данные [1, 2, 5-9, 13, 15-18].

3. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс в Учреждении образования “Брестский государственный технический университет” в рамках дисциплины “Физические основы электронной техники” для специальности 1–36 04 02 “Промышленная электроника”, а также для всех технических специальностей в рамках дисциплины “Физика”.

5. Выращенные кристаллы CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 используются в ГНУ “Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси” как мишени с целью создания тонкопленочных структур в рамках программы INTAS (проект 03–51–6314, сроки исполнения –2004 – 2007 гг.), “Optical and structural analysis of single crystals and thin films of CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuIn_4Se_6 , CuIn_5Se_8 , CuGa_5Se_8 for photovoltaic applications”.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1 Орлова, Н.С. Получение, структура и тепловое расширение соединения CuIn_3Se_5 / Н.С. Орлова, И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер // Неорганические материалы. – 2002. – Т. 38, № 1. – С. 7–11.

2 Фотозлектрические свойства структур $\text{In/CuIn}_3\text{Se}_5$ и $\text{In/CuGa}_3\text{Se}_5$ / И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев // Журнал прикладной спектроскопии. – 2002. – Т. 69, № 4. – С. 520–522.

3 Орлова, Н.С. Синтез и физико-химические свойства соединения CuGa_3Se_5 / Н.С. Орлова, И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер. // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 10. – С. 1586–1590.

4 Crystal Growth and Properties of the Compounds CuGa_3Se_5 and CuIn_3Se_5 / N.S. Orlova, I.V. Bodnar, T.L. Kushner, E.A. Kudritskaya // Cryst. Res. Technol. – 2002. – Vol. 37, №. 6. – P. 540–550.

5 Orlova, N.S. Preparation, structure and thermal properties of CuGa_3Se_8 / N.S. Orlova, I.V. Bodnar, T.L. Kushner // Cryst. Res. Tech. – 2003. – Vol. 38, №. 2. – P. 125–132.

6 Orlova, N.S. Structural and physical-chemical properties of the CuGa_3Se_8 , CuGa_3Se_5 and CuIn_3Se_5 Compounds / N.S. Orlova, I.V. Bodnar, T.L. Kushner // J. of Phys. Chem. Solids. – 2003. – № 64. – P. 1895–1899.

7 Preparation and photosensitivity investigation of n-GaSe/p- CuIn_3Se_5 heterostructures / I.V. Bodnar, I.A. Victorov, T.L. Kushner, Yu.V. Rud, V.Yu. Rud // Thin Solid Films. – 2005 – Vol. 487. № 1-2. – P. 199–201.

Материалы конференций

8 Характеристики межатомного взаимодействия в соединениях CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_3Se_8 / Н.С. Орлова, И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер, О.Е. Андреева // Актуальные проблемы физики твердого тела: материалы Межд. науч. конф. ФТТ–2005, Минск, 27–29 сентября 2005 г. / ИФТТП НАН Беларуси. – Минск: изд. центр БГУ, 2005. – С. 364–366.

9 Выращивание, структура и оптические свойства монокристаллов тройного соединения CuGa_3Se_8 / И.В. Боднар, И.Т. Боднар, И.А. Викторов, Т.Л. Кушнер, О.Н. Образцова // Актуальные проблемы физики твердого тела: материалы Межд. науч. конф. ФТТ–2005, Минск, 27–29 сентября 2005 г. / ИФТТП НАН Беларуси. – Минск: изд. центр БГУ, 2005. – С. 413–415.

Тезисы докладов

10 Орлова, Н.С. Получение и структурные свойства соединения CuIn_3Se_5 / Н.С. Орлова, И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер // Сложные оксиды, халькогениды и

галогениды для функциональной электроники: тез. докл. X науч. техн. конф., Ужгород, 26–29 сентября 2000 г. / Ужгород: Ужгор. гос. ун-т, 2000. – С. 74.

11 Кушнер, Т.Л. Выращивание кристаллов CuGa_3Se_5 и определение их структуры / Т.Л. Кушнер // Физика конденсированных сред: тез. докл. IX респ. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, Гродно, 2–4 мая 2001 г. / Гродненский гос. ун-т; – Гродно, 2001. – С. 184–185.

12 Кушнер, Т.Л. Выращивание монокристаллов тройных соединений CuIn_3Se_5 / Т.Л. Кушнер, Ю.А. Маркевич // Физика конденсированных сред: тез. докл. IX респ. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, Гродно, 2–4 мая 2001 г. / Гродненский гос. ун-т; редкол.: В.А.Лиопо [и др.] – Гродно, 2001. – С. 186–187.

13 Орлова, Н.С. Выращивание монокристаллов и исследование свойств соединений CuIn_3Se_5 и CuGa_3Se_5 / Н.С. Орлова, И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер // тез. докл. 1-й Украинской научной конференции по физике полупроводников с межд. участ., Одесса, 26–29 сентября 2001 г.: в 2 ч. / Одесса: Одес. нац. ун-т. – Одесса, 2001. – Ч. 2. – С. 230–231.

14 Кушнер, Т.Л. Выращивание кристаллов CuGa_5Se_8 и определение их структуры / Т.Л. Кушнер, Ю.В. Радюш // Физика конденсированного состояния: тез. докл. X респ. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, Гродно, 24–26 апреля 2002 г./ Гродненский гос. ун-т; – Гродно, 2002. – С. 184–186.

15 Preparation and investigation of heterostructures based on the I III_nVI_m ternary compounds / I.V. Bodnar, T.L. Kushner, Yu.V.Rud, V.Yu. Rud // E-MRS Spring Meeting 2002: book of Papers European Materials Research Society, Strasbourg, France, 18–21 June 2002 / Materials Science and Engineering B. – Strasbourg, 2002. – E-6.

16 Orlova, N.S. Structural and Physical-Chemical Properties of the Ternary Compounds CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 and CuGa_5Se_8 / N.S. Orlova, I.V. Bodnar, T.L. Kushner // Ternary and Multinary Compounds: book of abstracts 13th International Conference, Paris, 14–18 October 2002 / Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris. – Paris, 2002. – P. 175.

17 Орлова, Н.С. Структура и тепловые свойства соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 / Н.С. Орлова, И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер // Актуальные проблемы физики твердого тела: тез. докл. Межд. науч. конф. к 40-летию ИФТГП НАН Беларуси и 90-летию академика Н.Н.Сироты, Минск, 4–6 ноября 2003 г. / Минск: изд. центр БГУ, 2003. – С. 167.

18 Preparation and Photosensitivity Investigation of n-GaSe/p-CuIn₃Se₅ Heterostructures / I.V. Bodnar, I.A. Victorov, T.L. Kushner, Yu.V.Rud, V.Yu. Rud // POLYSE 2004: book of Int. Conf. on Polycrystalline Semiconductors 2004, Potsdam, 5–10 September 2004 / Potsdam: Potsdam University, – 2004. – P. 1.13.

Кушнер Таццяна Леанідаўна

**Фарміраванне і ўласцівасці монакрышталёў
CuIn₃Se₅, CuGa₃Se₅, CuGa₅Se₈ і гетэраструктур на іх аснове**

Ключавыя словы: монакрышталі, ронтгенаўскае выпрамяненне, цеплае пашырэнне, тэмпература Дэбая, тэрмадынамічныя характэрыстыкі, шырыня забароненай зоны, паверхнева-бар’ерныя гетэраструктуры.

Мэта работы –вырошчванне аптычна аднародных монакрышталёў CuIn₃Se₅, CuGa₃Se₅, CuGa₅Se₈, вывучэнне аптычных, электрычных, цеплавых ўласцівасцяў, стварэнне паверхнева-бар’ерных гетэраструктур на аснове монакрышталёў вызначаных злучэнняў і даследванне іх фотаэлектрычных ўласцівасцяў.

Упершыню вызначаны аптымальныя рэжымы вырошчвання аптычна аднародных монакрышталёў CuIn₃Se₅, CuGa₃Se₅ і CuGa₅Se₈ дыяметрам 12–14 мм, даўжынёй 40–50 мм. Вызначаны іх склад, параметры элементарнай ячэй, тэмпература і характар растаплення. Ронтгенаўскім метадам упершыню даследавана цеплае пашырэнне, яго анізатрапія ў інтэрвале тэмператур 90–650 К. Разлічаны тэмпературы Дэбая, іншыя тэрмадынамічныя і структурныя характэрыстыкі злучэнняў CuIn₃Se₅, CuGa₃Se₅ і CuGa₅Se₈.

Па спектрам прапускання ў інтэрвале тэмператур 10–300 К вызначана шырыня забароненай зоны злучэнняў CuIn₃Se₅, CuGa₃Se₅ і CuGa₅Se₈. Эксперыментальныя вынікі апрацаваны з дапамогай пакета праграм «Mathematica», вызначаны найлепшыя параметры матэматычных залежнасцей E_g ад тэмпературы, ахарактарызаваных мадэллю Пэслера.

Упершыню створаны паверхнева-бар’ерныя структуры In/CuIn₃Se₅, In/CuGa₃Se₅, In/CuGa₅Se₈, n – ZnO:Al/p – CuIn₃Se₅ і n – GaSe/p – CuIn₃Se₅, даследаваны іх вольт-ампэрныя характэрыстыкі і фотаэлектрычныя ўласцівасці.

Вырашчаныя крышталі CuIn₃Se₅, CuGa₃Se₅, CuGa₅Se₈ скарыстоўваюцца ў Дзяржаўнай навуковай установе Аб’яднаным інстытуце фізікі цвердага цела І паўправаднікоў Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі як мішені для стварэння плёнак з мэтай вырабу танкаплёнкавых структур. Вынікі працы знайшлі ўкараненне ў навучальным працэсе Установы адукацыі «Брэсцкі дзяржўны тэхнічны ўніверсітэт» па дысцыплінах “Агульная фізіка” і “Фізічныя асновы электроннай тэхнікі” для ўсіх тэхнічных спецыяльнасцей і 1-36 04 02 “Прамысловая электроніка”.

Кушнер Татьяна Леонидовна

Формирование и свойства монокристаллов CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 и гетероструктур на их основе

Ключевые слова: монокристаллы, рентгеновское излучение, тепловое расширение, температура Дебая, термодинамические характеристики, ширина запрещенной зоны, поверхностно-барьерные гетероструктуры.

Цель работы – выращивание оптически однородных монокристаллов CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 ; установление закономерностей изменения физико-химических, оптических, электрических и теплофизических свойств монокристаллов указанных соединений; создание поверхностно-барьерных структур на основе вышеперечисленных соединений и исследование их фотоэлектрических свойств

Впервые определены оптимальные режимы выращивания оптически однородных монокристаллов CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 диаметром 12–14 мм, длиной 40–50 мм. Определены их состав, параметры элементарной ячейки, температура и характер плавления. Рентгеновским методом впервые исследовано тепловое расширение, его анизотропия в интервале температур 90–650 К. Рассчитаны температуры Дебая, другие термодинамические и структурные характеристики соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 .

По спектрам пропускания в интервале температур 10–300 К определена ширина запрещенной зоны соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 . Экспериментальные результаты обработаны с помощью пакета программ «Mathematica». Определены наилучшие параметры математических зависимостей E_g от температуры, описываемых моделью Пэсслера.

Впервые созданы поверхностно-барьерные структуры $\text{In/CuIn}_3\text{Se}_5$, $\text{In/CuGa}_3\text{Se}_5$, $\text{In/CuGa}_5\text{Se}_8$, $n\text{-ZnO:Al/p-CuIn}_3\text{Se}_5$ и $n\text{-GaSe/p-CuIn}_3\text{Se}_5$, исследованы их вольт-амперные характеристики и фотоэлектрические свойства.

Выращенные монокристаллы используются в ГНУ «Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси» как мишени для получения пленок с целью создания тонкопленочных структур. Результаты работы внедрены в учебном процессе Учреждении образования «Брестский государственный технический университет» в дисциплинах «Общая физика» и «Физические основы электронной техники» для всех технических специальностей и 1-36 04 02 «Промышленная электроника».

SYMMARY

Kushner Tatsiana

Develop and properties of CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 single crystals and heterojunction on they basis

Keywords: single crystals, X-radiation, thermal expansion, the characteristic Debye temperature, thermodynamic characteristics, energy band gap, surface-barrier heterojunction.

The aims of the work are synthesis and growth of qualitative and optically homogeneous CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 single crystals, an analysis of their optical, electric, thermal properties, a creation of surface-barrier structures on the basis of single crystals of the indicated compounds and an investigation of their photoelectric properties.

For the first time optimum conditions of synthesis and growth of CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 and CuGa_5Se_8 homogeneous single crystals of 12–14 mm in diameter and 40–50 mm length are determined. Their cell parameters, temperature and character of melting are investigated. For the first time by the X-ray diffraction method thermal expansion anisotropy in the range 90–650 K are analyzed. The Debye temperatures, other thermodynamic and structural characteristics of CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 and CuGa_5Se_8 compounds are counted.

Energy band gap of CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 and CuGa_5Se_8 compounds from transmission spectrums in temperature range 10–300 K is determined. The system "Mathematica" is used for processing the experimental results and the best parameters of mathematical dependences E_g on temperature at the framework of Passler's model are determined.

Surface-barrier structures $\text{In}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$, $\text{In}/\text{CuGa}_3\text{Se}_5$, $\text{In}/\text{CuGa}_5\text{Se}_8$, $n\text{-ZnO:Al}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ and $n\text{-GaSe}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ for the first time are created, their volt-ampere characteristics and photoelectric properties are investigated.

Grown CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 crystals are used in the Institute of Physics of Solids and Semiconductors National Academy of Sciences of Belarus as targets for thin-film structures preparation. The results of this work were introduced into training process of Brest State Technical University in disciplines "Physics" and "Physical basis on the electron technology" for all engineering specialities and 1–36 04 02 "Industrial electronics engineering".

КУШНЕР
Татьяна Леонидовна

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ
 CuIn_3Se_4 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 И ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

по специальности 05.27.01 “Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах”

Подписано в печать	27.04.2007.	Формат 60x84 ¹ / ₁₆ .	Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс».	Печать ризографическая.		Усл. печ. л. 1,63.
Уч.-изд. л. 1,3.	Тираж 60 экз.		Заказ 297.

Издатель и полиграфическое исполнение: Учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
ЛИ №02330/0056964 от 01.04.2004. ЛП №02330/0131666 от 30.04.2004.
220013, Минск, П. Бровка, 6.