

УДК 535.376

СТРУКТУРНЫЕ ДАННЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕДЬДЕФИЦИТНЫХ ХАЛЬКОПИРИТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.20$)

© 2021 г. М. В. Гапанович¹, И. Н. Один², *, М. В. Чукичев², Г. Ф. Новиков^{1,2}

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук,
пр. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: i.n.odin@mail.ru

Поступила в редакцию 06.08.2020 г.

После доработки 02.09.2020 г.

Принята к публикации 04.09.2020 г.

Из элементных веществ Cu, In, Al, Se синтезированы медьдефицитные твердые растворы с кристаллической структурой халькопирита $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$, для которых впервые установлена зависимость параметров элементарной ячейки от x ($0 < x \leq 0.20$). Установлено, что в спектрах катодолюминесценции при 78 К твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ полоса с максимумом 1.320 эВ обусловлена, по всей вероятности, антиструктурными дефектами Cu_M и M_{Cu} ($M = \text{Al}, \text{In}$), образующимися при замещении атомов между медной и индий-алюминиевой подрешетками в халькопиритной структуре, а полоса с максимумом 1.245 эВ обусловлена преобладающими дефектами – ассоциатами $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$.

Ключевые слова: халькопирит, CuInSe_2 , медьдефицитные твердые растворы, структурные данные, катодолюминесценция, ассоциаты дефектов

DOI: 10.31857/S0002337X21010061

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в мире интенсивно развивается альтернативная энергетика, в частности создание солнечных батарей [1]. Одним из многообещающих неорганических материалов для таких устройств являются твердые растворы $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}(\text{S}, \text{Se})_2$ (CIGS) [1]. Халькопиритные материалы CIGS применяются для создания тонкопленочных солнечных батарей нового поколения [1]. Эффективность преобразования солнечной энергии для лучших лабораторных образцов солнечных элементов на основе CIGS составила 21.7% [2]; такое значение существенно ниже теоретически возможной величины 30% [3]. В последнее время одним из путей создания более эффективных материалов для солнечных батарей рассматривается замещение галлия на алюминий с образованием материала CuInSe_2 [4]. Соединение CuAlSe_2 кристаллизуется в структуре халькопирита [5] и характеризуется высоким значением ширины запрещенной зоны $E_g = 2.68$ эВ [6], в то время как у CuGaSe_2 $E_g = 1.70$ эВ [1]. Следовательно, замена галлия на алюминий должна приводить к более высокому значению ширины запрещенной зоны материала CuInSe_2 , что представляет

значительный интерес. Важна также замена дорогостоящего галлия на дешевый и доступный алюминий, который к тому же является нетоксичным.

Эффективность лучших лабораторных образцов солнечных батарей на основе CuInSe_2 пока еще сравнительно мала – около 16.9% [4], что может быть обусловлено наличием глубоких уровней в запрещенной зоне, выступающих в качестве ловушек для фотогенерированных носителей тока. При этом синтез высококачественных пленок затруднен тем, что система CuInSe_2 – CuAlSe_2 , в которой образуется CuInSe_2 , мало изучена: не построена ее фазовая диаграмма, в литературе практически отсутствуют сведения о природе дефектов в CuInSe_2 . В работе [7] получены пленки твердых растворов CuInSe_2 , однако параметры элементарной ячейки не определены. В работе [8] для пленок твердых растворов CuInSe_2 параметры элементарной ячейки были определены с невысокой точностью, до второго знака после запятой, что не позволяет проводить какие-либо сравнения. Авторы работы [9] в важной для практического применения области составов CuInSe_2 изучили всего два образца; показано, что они представляют собой твердые растворы с халькопиритной

структурой. Получены они методом химических транспортных реакций, при этом авторы [9] состав выращенных кристаллов твердых растворов принимали равным составу прекурсорной шихты, используемой для синтеза, что может не соответствовать действительности. В работе [10] мы синтезировали твердые растворы на основе CuInSe_2 в системе $\text{CuAlSe}_2\text{—CuInSe}_2$ с кристаллической структурой халькопирита, установили концентрационную зависимость параметров элементарной ячейки, изучили спектры катодolumинесценции (КЛ).

Повышение эффективности CuAlSe возможно при использовании медьдефицитных образцов. Как известно, наилучшие характеристики солнечных батарей наблюдались для медьдефицитных материалов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ с $y = 0.25\text{—}0.30$ и $x = 0.1\text{—}0.3$ [11]. Для твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}(\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.7})\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.32$) с дефицитом меди были определены параметры элементарной ячейки; показано существование в кристаллической решетке меди Cu^{2+} наряду с медью Cu^+ [12]. В работе [13] установлено, что дефицит меди также оказывает существенное влияние на времена жизни фотогенерированных носителей тока в $\text{Cu}_{1-x}(\text{Ga}_{0.3}\text{In}_{0.7})\text{Se}_2$.

В медьдефицитных образцах недостаток меди может обуславливать необходимый p -тип проводимости, а также повышать электропроводность материала. Сведения об исследовании медьдефицитных твердых растворов CuAlSe , в частности $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$, в литературе отсутствуют. Безусловно, внедрение в практику материалов CuAlSe тормозится из-за отсутствия данных о структурных характеристиках медьдефицитных твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ и о влиянии состава на дефектную структуру халькопиритной фазы.

Целью настоящей работы являются синтез, установление фазового состава, определение структурных и люминесцентных характеристик твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.20$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поликристаллических образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.20$) проводили в два этапа. На первом этапе требуемые количества меди, индия, алюминия и селена высокой чистоты (марки 5N) нагревали в вакуумированных ($p_{\text{ост}} = 2 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.) графитизированных кварцевых ампулах при температуре 1100°C в течение 10 ч. Для предотвращения взрыва в процессе синтеза нагрев до указанной температуры проводили со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$. После вскрытия ампулы содержимое растирали в агатовой ступке,

ампулы со смесями вновь запаивали под вакуумом и проводили гомогенизирующий отжиг при 650°C в течение 600 ч.

Фазовый состав полученных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа, съемку проводили на дифрактометре ДРОН-4 (излучение $\text{CuK}\alpha_1$). При обработке дифрактограмм использовали комплекс программного обеспечения WinX^{POW} .

Спектры КЛ снимали при 78 К. Возбуждение люминесценции проводили импульсным электронным пучком с энергией 40 кэВ. Спектры КЛ регистрировали монохроматором ДФС-13. Более подробно методика снятия спектров КЛ описана в работе [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные данные. Для халькопиритных твердых растворов на основе CuInSe_2 в системе $\text{CuAlSe}_2\text{—CuInSe}_2$ мы установили концентрационную зависимость параметров и объема V элементарной ячейки (рис. 1), уменьшение этих характеристик обусловлено тем, что ион Al^{3+} меньший радиус, чем ион In^{3+} . Подробно эти данные рассмотрены в нашей работе [10].

Медьдефицитные твердые растворы $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$. Найдено, что твердые растворы $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ образуются при $0 < x \leq 0.20$. На рентгенограммах образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ все линии проиндексированы (с использованием данных для 27 линий для каждой рентгенограммы) в тетрагональной решетке халькопирита, пр. гр. $I\bar{4}2d$. Линии примесных фаз не обнаружены. На рис. 2 в качестве примера приведена дифрактограмма образца $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ с $x = 0.20$. Сверхструктурные линии на рентгенограммах не обнаружены. Параметры тетрагональной элементарной ячейки, определенные с погрешностью $\pm 0.003 \text{ \AA}$ (для параметра a) и $\pm 0.005 \text{ \AA}$ (для параметра c), твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ уменьшаются с ростом x (рис. 3). Объем элементарной ячейки V (погрешность в определении $\pm 0.06 \text{ \AA}^3$) уменьшается с ростом x (рис. 3).

Характер изменения параметров элементарной ячейки свидетельствует о том, что действительно образовались твердые растворы $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ в области $0 < x \leq 0.20$. В кристаллической решетке твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ в подрешетке меди возникают вакансии V_{Cu} (\square). Для сохранения электронейтральности кристалла на 1 вакансию в подрешетке меди 1 атом меди приобретает степень окисления $2+$ (табл. 1), поэтому формулу твердых растворов

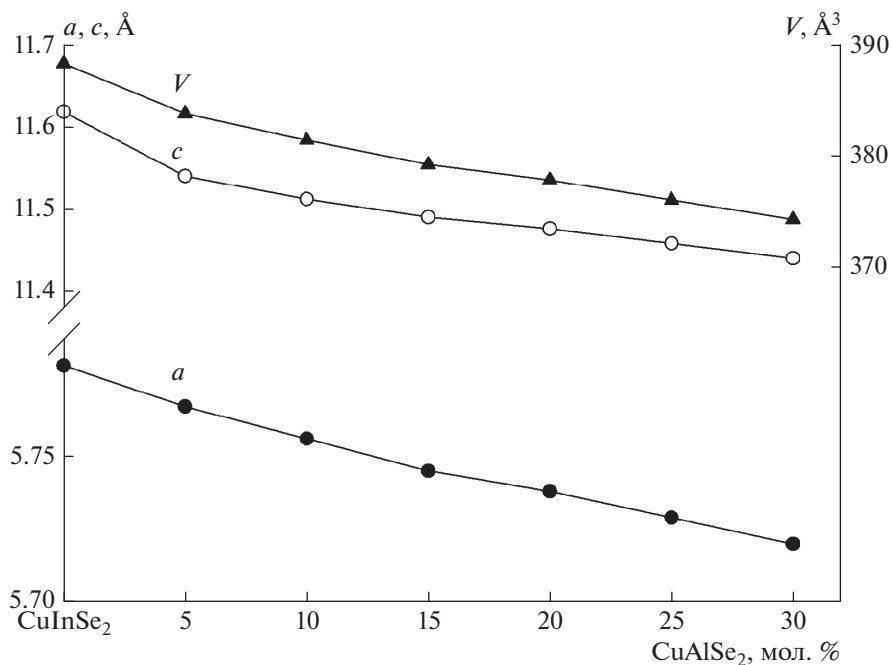


Рис. 1. Параметры элементарной ячейки твердых растворов на основе CuInSe_2 в системе CuAlSe_2 – CuInSe_2 .

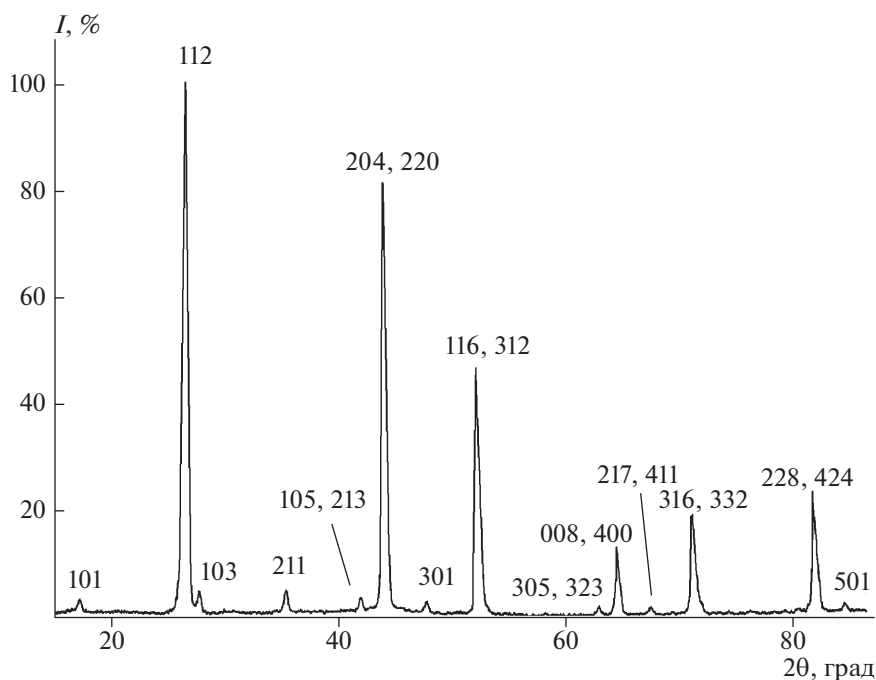


Рис. 2. Дифрактограмма твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ с $x = 0.20$.

$\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ следует представить в виде:
 $\text{Cu}_{1-x}^+\text{Cu}_{x/2}^{2+}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.20$).

Отмеченное выше уменьшение параметров элементарной ячейки объясняется тем, что Cu^{2+} имеет меньший радиус, чем Cu^+ .

Дефектность CuAlSe в подрешетках меди и алюминия-индия. Как известно [15, 16], в кристаллической решетке твердых растворов $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ происходит разупорядочение: часть атомов меди переходит из медной подрешетки в подрешетку индия-галлия (в общем виде М) с образованием

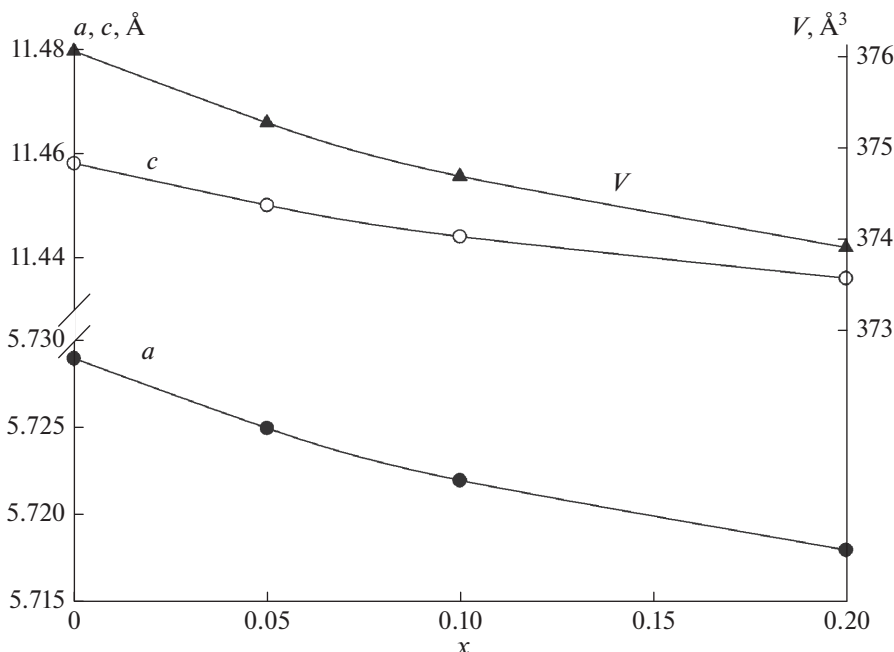


Рис. 3. Параметры элементарной ячейки медьдефицитных твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ в зависимости от x .

дефектов Cu_M (атомы меди на местах M) и часть атомов M из индий-галлиевой подрешетки — в медную с образованием дефекта M_{Cu} (атомы M на местах атомов меди). На рис. 4а представлена кристаллическая структура халькопиритного твердого раствора $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ без образования антиструктурных дефектов [11] (статистическое распределение галлия и индия по местам M), а на рис. 1б — возможная структура $\text{CuAl}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ с антиструктурными дефектами Cu_M , M_{Cu} (здесь $M = \text{In}, \text{Al}$). Мы сравнили интенсивности линий на рентгенограммах твердых растворов $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$

и $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ при $y = 0.25$. Обнаружено, что интенсивности слабых линий, характеризующих структуру халькопирита, приблизительно равны для этих двух фаз (табл. 2). Совершенно аналогична ситуация в случае твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ при $x = 0.1$ (табл. 2). По всей вероятности, в кристаллических решетках $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0 < x < 0.30$) и $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ также происходит разупорядочение: часть атомов Cu переходит в подрешетку индия-алюминия с образованием дефекта Cu_M (акцептор), а часть атомов алюминия и индия переходит в подрешетку меди, образуя дефект M_{Cu} (донор).

Таблица 1. Содержание Cu^+ , Cu^{2+} и вакансий V_{Cu} в кристаллической решетке твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$

x	Содержание, доли		
	Cu^+	Cu^{2+}	V_{Cu}
0	1	0	0
0.05	0.90	0.05	0.05
0.10	0.80	0.10	0.10
0.20	0.60	0.20	0.20

Спектры катодолуминесценции. В спектрах КЛ при 78 К твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ не обнаружены экситонные линии, которые однозначно свидетельствовали бы о точном значении ширины запрещенной зоны E_g . В спектре образца с $x = 0$ имеется полоса с максимумом 1.320 эВ (рис. 5а). Для выяснения природы этой полосы мы обратились к более изученным твердым растворам $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$. В области содержания галлия $y = 0.35-0.50$ методом КЛ мы обнаружили существование уровня 1.235 эВ внутри запрещенной зоны; дефекты Cu_M и M_{Cu} создают близкие энергетические уровни в запрещенной зоне. Как было сказано выше, в кристаллических решетках $\text{CuAl}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ ($0 < y \leq 0.30$) и $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$

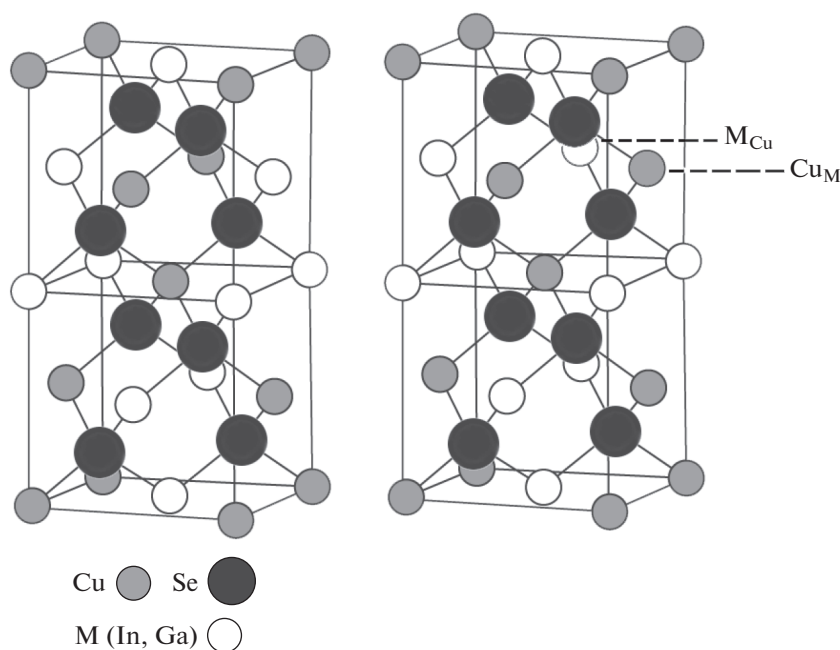


Рис. 4. Кристаллическая структура твердых растворов $\text{CuGa}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ [11] (а) и возможная структура твердых растворов $\text{CuAl}_y\text{In}_{1-y}\text{Se}_2$ с дефектами Cu_M , M_{Cu} (б).

($0 < x \leq 0.20$) образуются дефекты Cu_M и M_{Cu} , которые создают близкие уровни в запрещенной зоне.

В спектре КЛ при 78 К образца $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ с $x = 0.10$ наблюдается широкая интенсивная полоса с максимумом 1.245 эВ (рис. 5б), кроме полосы 1.320 эВ, рассмотренной выше. Безусловно, полоса 1.245 эВ связана с наличием меди в степени окисления 2+: Cu^{2+} на местах Cu^+ образует положительно заряженный дефект, который связывается с отрицательно заряженной вакансией меди V_{Cu} в ассоциат дефектов $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$. Концентрация

вакансий в подрешетке меди V_{Cu} равна концентрации Cu^{2+} (табл. 1). Эти концентрации велики, следовательно, преобладающими дефектами являются ассоциаты $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$. Интересен тот факт, что положение максимума полосы при всех значениях x в области 0.05–0.20 остается одним и тем же (1.245 эВ), хотя состав твердых растворов изменяется в широких пределах. Это объясняется тем, что строение твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ при $0 < x \leq 0.20$ одинаково для всей области составов, во всех случаях имеются указанные ассоциаты дефектов.

Таблица 2. Относительные интенсивности слабых линий на рентгенограммах твердых растворов

hkl	I , отн. ед.			
	$\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$	$\text{Cu}_{0.9}\text{Ga}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$	$\text{CuAl}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$	$\text{CuGa}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$
1 0 1	1.5	2	1.5	2
1 0 3	2.5	1	2	1
2 1 1	2.5	2	3	2
2 1 3; 1 0 5	1	1	1	1
3 0 1	1	1.5	1.5	1
3 2 3; 3 0 5	1	1	1	1
2 1 7; 4 1 1	1	0.5	1	0.5
5 0 1	1	0.5	0.5	0.5

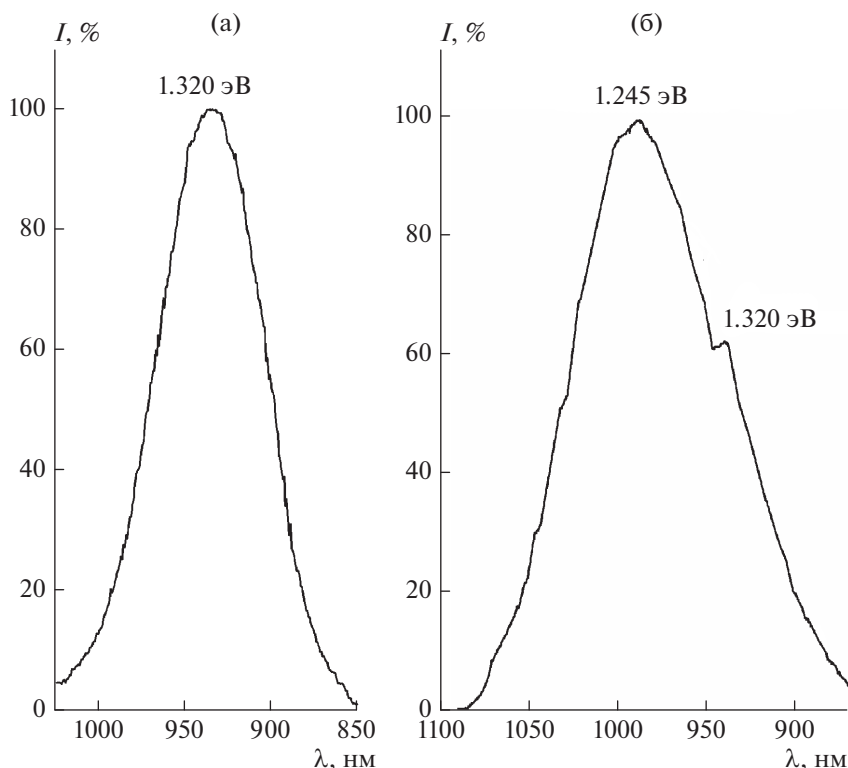


Рис. 5. Спектры КЛ твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ с $x = 0$ (а), 0.10 (б) при 78 К

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые установлено существование медьдефицитных твердых растворов со структурой халькопирита $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.20$) и определена зависимость параметров элементарной ячейки от x . В кристаллической решетке $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ происходит разупорядочение: часть атомов меди входит в подрешетку индия–алюминия, а часть атомов индия и алюминия – в подрешетку меди.

Впервые установлено, что в спектрах КЛ при 78 К твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ полоса с максимумом 1.320 эВ обусловлена, по всей вероятности, антиструктурными дефектами Cu_M и M_{Cu} , образующимися при замещении атомов между медной и индий–алюминиевой подрешетками в халькопиритной структуре, а полоса с максимумом 1.245 эВ – преобладающими дефектами: ассоциатами $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$. Образование указанных дефектов необходимо учитывать при анализе электрофизических и оптических свойств образцов CuInSe_2 с повышенным содержанием селена.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзадания № АААА-А19-119070790003-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков Г.Ф., Гапанович М.В. Солнечные преобразователи третьего поколения на основе Cu-In-Ga-(S,Se) // УФН. 2017. Т. 187. С. 173–191.
2. Jackson P., Hariskos D., Wuerz R. et al. Properties of Cu(In,Ga)Se_2 Solar Cells with New Record Efficiencies up to 21.7% // Phys. Status Solidi. 2015. V. 9. P. 28–31.
3. Baek E.R., Astini V., Tirta A., Kim B. Phase Evolution of CIGS Alloyed Compound Synthesis by Direct Melting Method // Curr. Appl. Phys. 2011. V. 11. P. S76–S80.
4. Lopez-Garcia J., Placidi M., Fontane X. et al. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ Thin Film Solar Cells with Depth Gradient Composition Prepared by Selenization of Evaporated Metallic Precursors // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2015. V. 132. P. 245–253.
5. Shay J.L., Wernick J.H. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications. First edition. Oxford: Pergamon press, 1975. 244 p.
6. Barkat L., Morsli M., Amory C. et al. Study on the Fabrication of n -type CuAlSe_2 // Thin Solid Films. 2003. V. 431–432. P. 99–104.
7. Paulson P.D., Haimbodi M.W., Marsillac S. et al. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Se}_2$ Thin Films and Solar Cells // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 10153–10156.
8. Sugiyama M., Umezawa A., Yasuniwa T. et al. Growth of Single-Phase Cu(In,Al)Se_2 Photoabsorbing Films by Selenization Using Diethylselenide // Thin Solid Films. 2009. V. 517. P. 2175–2177.

9. *Gebicki W., Igalson M., Zajac W., Trykozko R.* Growth and Characterization $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ Mixed Crystal // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1990. V. 23. P. 964–965.
10. *Odin I.N., Gapanovich M.V., Chukichev M.V., Novikov G.F.* Structural and Luminescence Characteristics of $\text{CuAl}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.30$) Chalcopyrite Solid Solutions // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30.
11. *Conibeer G., Willoughby A.* *Solar Cell Materials: Developing Technologies.* New Delhi: Wiley, 2014. 332 p.
12. *Odin I.N., Gapanovich M.V., Chukichev M.V. et al.* Magnetic and Luminescent Properties of Copper-Deficient Characteristics of $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($0 < x \leq 0.32$) Solid Solutions with Chalcopyrite Structure // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 28. № 3. P. 248–250.
13. *Гапанович М.В., Один И.Н., Рабенюк Е.В. и др.* Особенности дефектной структуры и процессов гибели фотогенерированных носителей тока в халькопиритных твердых растворах $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) // *Неорганические материалы.* 2019. Т. 55. № 7. С. 694–698.
14. *Гапанович М.В., Один И.Н., Чукичев М.В. и др.* Синтез, структурные данные и люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ ($0 < x \leq 0.20$) // *Неорганические материалы.* 2016. Т. 52. № 1. С. 56–59.
15. *Baranowski L.L., Zawadzki P., Lany S. et al.* A Review of Defects and Disorder in Multinary Tetrahedrally Bonded Semiconductors // *Semicond. Sci. Technol.* 2016. V. 31. P. 123004-1–123004-8.
16. *Igalson M., Urbaniak A.* Defect States in the *CIGS* Solar Cells by Photocapacitance and Deep Level Optical Spectroscopy // *Bull. Polish Acad. Sci.: Tech. Sci.* 2005. V. 53. № 2. P. 157–161.