Весці БДПУ. Серыя З. 2017. № 4. С. 11-14.

УДК 53.91

# МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ CulnS<sub>2</sub>, ЛЕГИРОВАННОГО ОЛОВОМ

М. Ф. Томас,

профессор, отдел физики лаборатории Оливера Лодга, Университет Ливерпуля, Англия;

Т. М. Ткаченко,

кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры практической подготовки студентов БГАТУ

Поступила в редакцию 16.10.17.

### UDC 53.91

## MOSSBAUER INVESTIGATION OF CuinS<sub>2</sub> DOPED WITH TIN

### M. Thomas,

professor of the Department of Physics Oliver Lodge Laboratory, University of Liverpool, England;

T. Tkachenko,

associate professor of the Department, of practical training of students, PhD, Associate Professor, BSATU

Received on 16.10.17.

В работе методом эффекта Мессбауэра исследованы дефекты структуры алмазоподобного полупроводника CulnS<sub>2</sub>, легированного оловом. Показано, что дефектность материала значительно больше определяется стехиометрией состава, чем наличием олова в составе.

Ключевые слова: алмазоподобные полупроводники I-III-VI2, CulnS2 эффект Мессбауэра.

Mossbauer Effect technic was used to study the defects in CuInS, doped with Sn. It was shown that the structure deficiency in general is defined by the stoichiometry of composition rather than the availability of tin in the sample composition.

*Keywords*: diamond-like semiconductor I-III-VI<sub>2</sub>, CulpS<sub>2</sub>, Mossbauer Effect.

**Ведение.** Алмазоподобные полупро-D водники I-III-VI, (где I – Cu, Ag; 🎼 – 🐴 Ga, In; V – S, Se, Te) [1] кристаллизуются в структуре халькопирита, элементарную ячейку которого можно представить как удвоенную по высоте ячейку сфалерита (рисунок 1). Каждый анион VI группы окружен двумя катионами І группы и двумя катионами ІІІ группы, в то время как каждый катион тетраэдрически окружен четырьмя анионами VI группы. Исследования показывают, что по сравнению со своими ближайшими электронными аналогами – двойными соединениями II-VI, ролудоводники I-III-VI, обладают рядом перспективных для практического применения особенностей [2]. Во-первых, возможно их использование для полупроводниковых фотоэлементов, в частности Очнос, CuGaSe2 и CuInS2 являются перспективными для солнечных батарей, уже созданы приборы с КПД, достигающим 15 % для монокристаллических солнечных элементов. Во-вторых, возможно использование полупроводников I-III-VI, для светоизлучающих диодов и инжекционных лазеров. Ширина запрещенной зоны для этих материалов лежит от 0.92 эВ (CulnTe<sub>2</sub>) до 3.5 эВ (CuAlS<sub>2</sub>). Как следствие, приборы на основе

атих полупроводников могут работать во всем видимом спектральном диапазоне, от опижней ультрафиолетовой (0.35 мкм для CuAlS<sub>2</sub>) до средней инфракрасной (1.5 мкм для CuInTe<sub>2</sub>) областей. В-третьих, возможно использование полупроводников I-III-VI<sub>2</sub> для создания оптических светофильтров. Для этих целей используются соединения этого класса, обладающие значительной величиной двулучепреломления (CuGaS<sub>2</sub>, CuAlSe<sub>2</sub>, AgGaS<sub>2</sub>).



Рисунок 1 – Структурная ячейка халькопирита

Однако при любом использовании этих материалов необходима воспроизводимость их физических и физико-химических свойств. Эти свойства во многом определяются наличием дефектов и их состоянием. Поэтому исследование дефектов в этих структурах представляет большой практический интерес.

Взаимосвязь между кристаллической структурой и химическим составом тройных полупроводников I-III-VI<sub>2</sub> точно не изучена. Наиболее изученными являются фазовые диаграммы систем Cu<sub>2</sub>S-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>Se-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Cu, Te-In, Te,, дающие представление об областях существования тройных соединений CulnS<sub>2</sub>, CulnSe<sub>2</sub> и CulnTe<sub>2</sub> сответственно. Область гомогенности всех этих соединений, как правило, сдвигается в сторону двойных соединений III<sub>2</sub>VI<sub>3</sub>. В кристаллах сложного состава возможно разное локальное состояние примесных атомов, что делает эти объекты удобными для исследований спектроскопическими методами, например ЯМР [3]. Применение эффекта Мессбауэра для изучения полупроводниковых материалов может дать сведения о распределении электронной плотности вблизи примесного атома, распределении атомов по структурнонеэквивалентным позициям, химических связях и другую ценную информацию.

В работе с помощью мессбауэровской спектроскопии проведено изучение локального и электронного состояния примесных атомов олова в тройном соединении CuInS<sub>2</sub> трех различных составов.

Образцы, эксперимент. Поликристаллические образцы всех полупроводников получены методом прямого сплавления исходных компонентов осн, взятых в количествах, расчитанных Для получения нужного состава. За сплавлением следовал 120-часовой отжисс целью гомогенизации раствора с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Часть естественного одова в составе каждого образца при его получении замещали обогащенным изотопом <sup>119</sup>Sn. Эксперимент проведен в обычной геометрии прохождения в режиме постоянных ускорений на изотопе олова. Источником мессбауэровского гамма-излучения служил Ca<sup>119m</sup>SnO<sub>2</sub>. Паспортная ширина линии стандартного поглотителя толщиной 0,4 мг <sup>119</sup>Sn/см<sup>2</sup>, составляла 0.92 мм/с. Толщина каждого мессбауэровского образца не превышала допустимой для работы в приближении «тонкого» поглотителя [4]. Для каждого образца измерения проведены при температурах 300К и 77К. Экспериментальные спектры обработаны с использованием программ FfitA и FCFCORE\_3 [5].

Для проведения мессбауэровских исследований были получены образцы полудроводника CulnS, трех различных составов. Прямым синтезом из компонент в вакуумированных кварцевых ампулах были получены образцы составов: № 1 🖉ulnS<sub>1.96</sub>Sn (стехиометрическое соотношение) и № 🖊 CulnS<sub>2</sub>Sn<sub>0.04</sub> (сверхстехиометрический). Образец № 3 имеет сверхстехиометрический состав CulnS<sub>2</sub>Sn<sub>0.04</sub>, совпадающий с составом образца № 2, но отличающийся способом получения. На первой стадии получения прямым сплавлением исходных компонентов был синтезирован тройной полупроводник CulnS<sub>2</sub>, затем полученный стехиометрический образец был дополнительно отожжен в парах олова.

Все образцы по данным рентгеновского фазового анализа являлись однофазными, кристаллизовавшимися в структуре халькопирита.

Обсуждение результатов. Спектр стехиометрического образца № 1 при температуре 77 К представляет собой одиночный публет с параметрами, характерными для двухвалентного олова в соединениях со смешанной ионно-ковалентной химической связью (ИС≈2.4мм/с и КР≈1.00мм/с). Отсутствие сложной структуры спектра образца № 1 отличает его от спектра, приведенного в [5] для стехиометрическог образца CuAlS<sub>2</sub>. Ширина линии поглощения при T = 77 К больше паспортной ширины линии при комнатной температуре, что соответствует известному соотношению для интегрального поглощения на олове:

$$A_{
m exp.} = A_0 (2 + 0.27 t_a),$$
 где  $t_a = \sigma_0 f' n_a$ 

В спектре этого образца при температуре 300 К присутствуют два подспектра, одиночная и квадрупольно расщепленная (КР = 0.68 мм/с) линии.

Спектры образца сверхстехиометрического состава № 2 при обеих температурах представляют собой сложную картину, которая описывается в модели трех дублетов с различными величинами изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений (таблица).

Т = 77 К				Т = 300 К			
номер под- спектра	ИС, мм/с ±0.01	КР, мм/с ±0.05	Г, мм/с ±0.03	номер под- спектра	ИС, мм/с ±0.01	КР, мм/с ±0.01	Г, мм/с ±0.01
1	0.17	0.62	0.99	1	0.18	0.65	1.00
2	3.40	1.02	0.97	2	3.30	1.00	0.89
3	2.75	1.76	1.58	3	2.65	1.67	1.24

Таблица – Параметры подспектров спектра образца CulnS₂Sn₀.₀₄ № 2

Параметры первого подспектра в спектре образца соответствуют двухвалентному состоянию олова, параметры второго подспектра соответствуют четырехвалентному состоянию олова в позициях индия, аналогичному состоянию олова в стехиометрическом образце. Параметры третьего подспектра соответствуют олову в составе фазы SnS.

Спектры образца № 3 при Т = 77 К и Т = 300 К также обработаны в модели 3-х подспектров. Одиночная линия шириной 1.32 мм/с и ИС = +2.41 мм/с соответствует олову в двухвалентном состоянии в соединениях со смешанной ионно-ковалентной химической связью. Квадрупольные дублеты по параметрам близки к параметрам спектра второго образца. Однако относительные интенсивности дублетов в спектрах образцов существенно различаются. В спектре сверхстехиометрического образца, полученного из компонентов, преобладают подспектры, которые мы связываем с оловом в позициях индия и фазой SnS. В образце, полученном через промежуточное образование CuloS, преобладает подспектр, соответствующий двухвалентному олову в тройном соединении.

Таким образом, сверхотехиометрические атомы олова в составе полупроводника создают дополнительные дефекты в решетке халькопирита по сравнению с полупрово-

Lev, I. Berger Semiconductor materials / Lev I. Berger. – CRCIPress, 1997. – 449 p.

- Shelf, J. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications / J. Shay, J. Wernick. – New York : Pergamon Press, 1975. – 244 p.
- Исследование полупроводникового соединения CulnS<sub>2</sub> методами ядерного магнитного резонанса 63Си и 1151п. / И. Х. Хабибуллин [и др.] // ФТП, 2009 – Т. 43 – С. 3–6.
- Brent Fultz. "Mössbauer Spectrometry" [электронный pecypc] / in Characterization of Materials: John Wiley & Sons, New York, 2011. DOI: 10.1002/0471266965. com069.pub2

дником, содержащим примесь олова в пределах стехиометрического состава. Наряду с этим важным фактором вхождения олова в структуру полупроводника является технология его получения.

Выводы. Оделан вывод о том, что дефектность структуры CulnS, с примесью олова значительнее определяется степенью отклонения состава от стехиометрического соотношения, чем наличием олова в составе обрезия ComS<sub>2</sub>. В CuInS<sub>2</sub>Sn<sub>0.04</sub> (сверхстехиометрический состав) атомы олова создают дополнительные дефекты в решетке халькопирита по сравнению с полупроводником CulnS<sub>1.96</sub>Sn<sub>0.04</sub> (стехиометрическое соотношение), содержащим примесь олова в пределах стехиометрического состава. торым важным фактором, определяющим есовершенство структуры полупроводника в случае сверхстехиометрического содержания олова, является технология его получения. Принципиальное вхождение атомов олова в структурные позиции серы, индия и образование фазы SnS не зависит от способа получения сверхстехиометрического образца, однако наблюдается относительное перераспределение атомов олова по этим позициям в образцах, полученных различными способами.

#### REFERENCES

- 1. *Lev, I.* Berger. Semiconductor materials / Lev I. Berger CRC Press, 1997. 449 p.
- Shay, J. L. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications / J. L. Shay, J. H. Wernick. – New York : Pergamon Press, 1975. – 244 p.
- Issledovaniye poluprovodnikovogo soyedineniya CulnS, metodami yadernogo magnitnogo rezonansa 63Si i 1151p. / I. Kh. Khabibullin [i dr.] // FTP, 2009. – T. 43. – S. 3–6.
- 4. *Brent Fultz.* "Mössbauer Spectrometry" [Elektronnyy resurs] / in Characterization of Materials: John Wiley & Sons, New York, 2011. DOI: 10.1002/0471266965. com069.pub2

- 5. *M. Attenborough*, Ph.D. Thesis University of Liverpool (1997)
- Korzuń B. V. <sup>57</sup>Fe and <sup>119</sup>Sn Mossbauer spectroscopy of the CuAlS<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor / B. V. Korzun, V. A. Virchenko, V. N.Yakimovich // J. Cryst Growth, 1999. – 198/199 – P. 821–824.
- 5. *M. Attenborough,* Ph.D. Thesis University of Liverpool (1997).
- Korzun, B. V. <sup>57</sup>Fe and <sup>119</sup>Sn Mossbauer spectroscopy of the CuAlS<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductor / B. V. Korzun, V. A. Virchenko, V. N. Yakimovich // J. Cryst Growth, 1999. – 198/199 – P. 821–824.