

06;11

Состав и субмикронная структура химически осажденных на ситалловых подложках пленок $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$

© В.Ф. Марков, С.С. Туленин, Л.Н. Маскаева, М.В. Кузнецов,
Н.М. Барбин

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург
E-mail: mln@e-sky.ru

Поступило в Редакцию 7 ноября 2011 г.

Впервые химическим осаждением из водных сред получены пленки твердых растворов замещения в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$, содержащие до 7.5 at.% индия. Изучены их состав, структура и морфология. Методами РФА и РФЭС установлено, что в составе твердого раствора медь находится в одновалентном состоянии Cu^+ . Показано, что слои имеют глобульное строение и наноструктурированы.

Повышенный интерес к твердым растворам замещения в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ обусловлен перспективностью их применения в качестве материалов для солнечной энергетики, учитывая КПД преобразования излучения около 20% [1,2], высокий коэффициент его поглощения [3] и радиационную стойкость [4].

Известны различные методы получения пленок $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$: термическое испарение в вакууме, пульверизация водных растворов, молекулярно-лучевая эпитаксия [3], электрохимическое осаждение [5], высокочастотное ионное распыление [6], селенизация отдельных слоев $\text{Cu}-\text{In}$ [7]. Однако все они требуют сложного технологического оборудования, высоких температур, глубокого вакуума и не обеспечивают необходимых функциональных свойств [6], а также заметного снижения коммерческой стоимости. Серьезные перспективы имеет метод гидрохимического осаждения пленок твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$, которому свойственны простота аппаратного оформления и низкотемпературные условия проведения процесса [8,9]. Однако в литературе

отсутствуют сведения о формировании пленок указанных соединений осаждением из водных сред. Отметим, что получение твердых растворов замещения в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ осложнено наличием фаз различного состава [1] и неблагоприятными условиями изоморфного замещения. Разница ионных радиусов металлов превышает 15%, различны кристаллические структуры этих полупроводников [10]: селенид меди образует кубическую решетку флюорита, а селенид индия принадлежит к структурному типу сфалерита. Однако, как показано в [11], неблагоприятные условия изоморфизма не всегда являются препятствием для гидрохимического синтеза твердых растворов из-за реализации его через коллоидно-химическую стадию.

В связи с этим целью данной работы являлось определение условий гидрохимического осаждения пленок твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$, исследование их состава, структуры и морфологии.

Формирование пленок $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ проводили путем совместного гидрохимического осаждения селенидов меди и индия в интервале температур 333–353 К в течение 90–180 min из реакционной смеси, содержащей хлорид индия InCl_3 , хлорид меди CuCl_2 и селеносульфат натрия Na_2SeSO_3 , играющего роль халькогенизатора. В качестве подложек использовались ситалловые пластины марки СТ-150-1 размером 30×24 mm. В результате варьирования условий осаждения (температуры, концентраций компонентов и pH системы) в работе были получены слои с хорошей адгезией к подложке, толщина которых по результатам измерения с использованием микроинтерферометра МИИ-4М составила от 100 до 300 nm.

Кристаллическую структуру тонких пленок исследовали методом рентгенографического анализа на дифрактометре ДРОН-УМ1. Измерения проводили в интервале углов 2θ от 20 до 80° в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$ с временем накопления 2 s. Элементный анализ пленок выполнен с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на сверхвысоковакуумном исследовательском комплексе, созданном на базе электронного спектрометра ESCALAB MK II производства фирмы „VG Scientific Ltd“. Электронно-микроскопические изображения пленок $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ получены с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA с приставкой JED 2300, объемные изображения поверхности — на атомно-силовом микроскопе „ИНТЕГРА Максимум“.

Анализ дифракционных отражений показал, что все полученные пленки принадлежат к кристаллической структуре Cu_2Se со сдвигом

в область дальних углов. Это было интерпретировано нами, как образование твердых растворов замещения в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ со стороны селенида меди (I) путем замещения ионов Cu^+ с радиусом 0.096 nm в решетке Cu_2Se на меньшие по размеру ионы индия In^{3+} (0.081 nm) [12]. Увеличение содержания соли индия в реакционной смеси сопровождалось уменьшением периода кристаллической решетки селенида меди с 0.58420 до 0.57190 nm . Состав твердых растворов оценивали по изменению периода решетки, который находили по методу Нельсона–Ралли [13] с учетом межплоскостных расстояний всех наблюдаемых дифракционных отражений, описываемых функцией псевдо-Фойгта. Установленное содержание индия в твердом растворе в зависимости от условий синтеза составило от нескольких десятых до $7.5 \text{ at.}\%$. Таким образом, гидрохимическим осаждением в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ впервые был получен ряд твердых растворов. При этом наблюдалась экстремальная зависимость содержания индия в твердом растворе от его концентрации в реакционной смеси, что является характерной особенностью гидрохимического синтеза [4].

Элементный анализ пленок $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ путем сравнения рентгенофотоэлектронных спектров участка $10-90 \text{ eV}$ (линии $\text{In}4d$, $\text{Se}3d$ и $\text{Cu}3p$) пленок, полученных при соотношениях солей индия и меди в реакционной смеси от $0.75 : 1$ до $2 : 1$, и монокристалла CuInSe_2 приведен в таблице

Как видно из таблицы, в зависимости от соотношения концентраций металлов в реакционной смеси содержание индия в пленках изменялось от 0 до $7.46 \text{ at.}\%$, меди от 28.65 до 48.28% , селена от 22.50 до $56.65 \text{ at.}\%$. Особенностью пленок является относительно высокое содержание в них кислорода.

На рис. 1, *a* приведены фотоэлектронные спектры синтезированных пленок, содержащие линии $\text{Cu}2p$ -меди. Видно, что в ряде образцов (10.4 , $10/5$, $13/3$, $16/2$, $17/3$) вся медь находится в степени окисления $+1$, необходимой для формирования твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$. Обращает на себя внимание (рис. 1, *b*), что для образца $10/4$ линии индия шире, чем в монокристалле CuInSe_2 . Это может быть связано с несовершенством кристаллической структуры пленки.

При анализе электронных микрофотографий пленок $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$, осажденных при различной концентрации соли индия, обнаружено, что введение хлорида индия в реакционную смесь в количестве 0.05 mol/l приводит к формированию сферических частиц величиной от 90 до

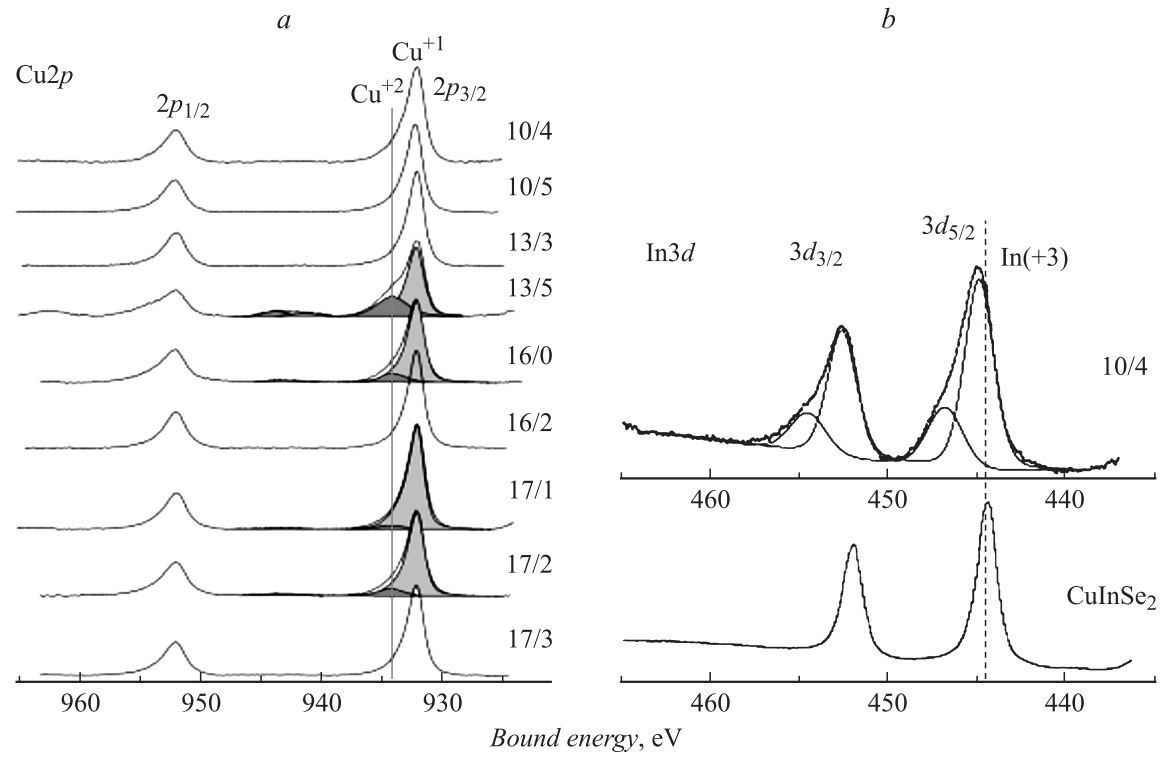


Рис. 1. РФЭ-спектры Cu2*p*-меди Cu⁺ и Cu²⁺ в пленке Cu-In-Se (*a*) и In3*d*-индия в пленке Cu-In-Se (образец 10/4) и монокристалле CuInSe₂ (*b*).

Элементный анализ пленок системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$

Номер образца	Cu, at. %	In, at. %	Se, at. %	O, at. %	T, K
10/4	28.65	7.46	22.50	41.39	333
10/5	43.03	0.06	46.81	10.10	333
13/3	38.81	0.88	45.00	15.31	343
13/5	48.28	1.29	23.47	26.96	343
16/0	42.86	0.00	25.74	31.40	333
16/2	42.22	0.00	56.65	1.13	343
17/1	45.91	0.45	42.60	11.04	343
17/2	46.47	0.72	38.43	14.38	343
17/3	46.56	0.12	46.83	6.49	353
CuInSe_2	25.00	25.00	50.00	0.00	

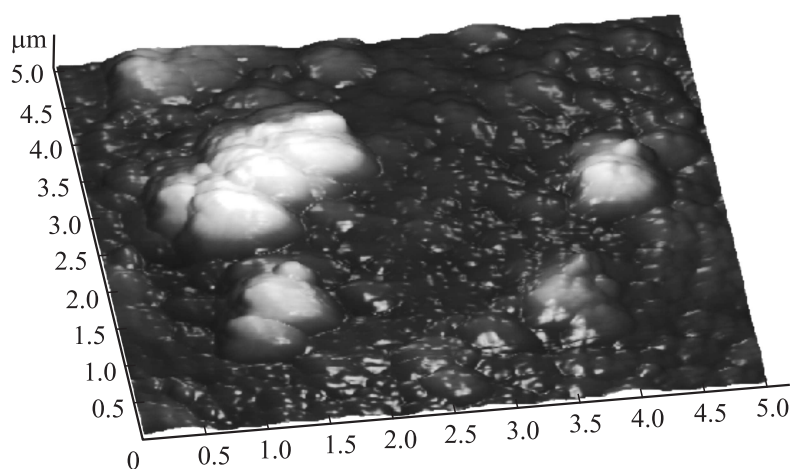


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности пленки Cu-In-Se (образец 10/4). Размер скана — $5 \times 5 \mu\text{m}$.

210 nm, дальнейшее увеличение концентрации соли индия до 0.1 mol/l сопровождается ростом размера частиц до 100–300 nm. Добавка в реакционную смесь гидросиламина солянокислого обеспечивает появление агрегатов сферической формы и скоплений микрокристаллов на поверхности пленки. Пленка приобретает сложную архитектуру. Размер

агрегатов частиц по данным компьютерной обработки изображений с использованием программы Measurer v.1.00.0010a составил от 500 до 2000 nm.

На рис. 2 приведено АСМ-изображение поверхности пленки Cu–In–Se для образца 10/4, содержащего 7.5 ат.% индия. Видно, что слой имеет сложный рельеф со значительными перепадами высот и размерами кристаллитов от 110 до 250 nm, что находится в соответствии с данными электронной растровой микроскопии.

Полученные результаты по формированию наноструктурных слоев твердых растворов $\text{In}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Se}_2$ позволяют говорить о перспективности гидрохимического метода их осаждения с целью использования в качестве материалов солнечных элементов.

Исследования в данной области выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00063-а).

Список литературы

- [1] Tool C.J.J., Roosmalen van J.A.M., Ouwens J.D. // 1999. ECN-C-99-046.
- [2] Schultz D.L., Curtis C.J., Flitton R.A. et al. // J. Electronic Mat. 1998. V. 27. N 5. P. 433–437.
- [3] Гусейнов А.Г., Мамедов В.М., Салманов В.М. // ФТП. 2006. Т. 40. С. 406–407.
- [4] Чопра К.Л., Дас С.Р. Тонкопленочные солнечные элементы. М.: Мир, 1986. 435 с.
- [5] Kois J., Bereznev S., Mellikov E. et al. // Thin Solid Films. 2006. N 511. P. 420–424.
- [6] Ievlev V.M. // J. Inorganic Mat. 2005. N1. P. 11–18.
- [7] Зарецкая Е.П. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 10. С. 141–143.
- [8] Bari R.H., Patil L.A. // Sensors & Transducers J. 2006. V. 72. N 10. P. 786–792.
- [9] Padam G.K. // Mat. Research Bulletin. 1987. V. 22. P. 789.
- [10] Берченко Н.Н., Кревс В.Е., Средин В.Г. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. М.: Воениздат, 1982. 208 с.
- [11] Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 218 с.
- [12] Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС, 1997. 500 с.
- [13] Nelson J.B., Riley D.P. // Proc. Phys. Soc. London. 1945. V. 57. N 321. P. 160–177.