

06;11;12

Свойства пленок CuInSe_2 , полученных селенизацией слоев Cu-In

© Е.П. Зарецкая, В.Ф. Гременюк, В.Б. Залесский, В.А. Иванов, И.В. Викторов, В.И. Ковалевский,
О.В. Ермаков, Т.Р. Леонова

Институт физики твердого тела и полупроводников АН Белоруссии,
220076 Минск, Белоруссия

Институт электроники АН Белоруссии,
Минск, Белоруссия

E-mail: gremenok@lfttp.bas-net.by

(Поступило в Редакцию 26 февраля 2000 г.)

Методом селенизации слоев Cu-In с соотношением $\text{Cu/In} = 2.9-0.5$ в закрытой системе получены пленки CuInSe_2 со структурой халькопирита, ориентированные в плоскости (112). Морфология поверхности, фазовый состав, электрические характеристики и низкотемпературная фотолуминесценция пленок зависит от соотношения Cu/In в слоях.

В последнее десятилетие особое внимание уделяется трехкомпонентным соединениям меди ($\text{CuB}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$) с шириной запрещенной зоны, близкой к идеальному преобразованию солнечного излучения. Среди этого класса материалов полупроводники CuInSe_2 (CIS) и твердые растворы на его основе $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) признаны наиболее перспективными для создания тонкопленочных солнечных элементов (СЭ) [1–4]. Целью настоящей работы являлось исследование физических свойств пленок CuInSe_2 , выращенных методом двухступенчатого синтеза в закрытой системе.

Слои Cu-In (с соотношением $\text{Cu/In} = 2.9-0.5$), используемые для синтеза пленок CuInSe_2 , напылялись как на подложки из чистого стекла, так и на подложки с предварительно нанесенным слоем молибдена. Использовались два способа нанесения меди и индия (суммарной толщиной 0.4–0.8 μm): 1) они наносились термическим испарением в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ Торр при температуре подложки $T = 100^\circ\text{C}$, навески металлов распылялись из молибденовой лодочки одновременно со средней скоростью 0.5 $\mu\text{m}/\text{min}$; 2) слои Cu-In были получены методом ионно-плазменного распыления двухкомпонентной составной мишени при использовании трехэлектродной системы в атмосфере аргона при давлении $2 \cdot 10^{-4}$ Торр, скорость осаждения составляла 30 $\text{\AA}/\text{min}$.

Процесс селенизации осуществлялся методом двухступенчатого синтеза. Первый этап — реакция сплава Cu-In с селеном проводился при 280–300 $^\circ\text{C}$ в течение 20–50 min. Второй этап — рекристаллизация сформировавшегося слоя проводился при 500 $^\circ\text{C}$ в течение 20–90 min. Структурные свойства и фазовый состав слоев CuIn до и после селенизации исследовались методом рентгеновского фазового анализа на CuK_α излучении в области $2\theta = 15-100^\circ$. Идентификация фаз проводилась сравнением экспериментально установленных межплоскостных расстояний d с данными таблиц JCPDS. Установлено, что пленки Cu-In , полученные термическим испарением, состоят из смеси бинарных компонент Cu_xIn и элементарных In и Cu , тогда как полученные ионно-

плазменным распылением слои Cu-In содержат только фазу $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$. Данные количественного анализа слоев CuInSe_2 ($\pm 5\%$) приведены в таблице.

Соотношение элементов в пленке		at, %		
Cu/In	Se/(Cu + In)	Cu	In	Se
0.52	1.18	16.09	29.80	54.11
0.69	1.07	19.76	28.59	51.65
0.83	1.06	22.66	25.81	51.53
1.29	0.99	28.15	21.96	49.89

Полученные в результате селенизации пленки CuInSe_2 являются поликристаллическими, а их фазовый состав и структурные характеристики определяются соотношением Cu/In в исходном слое [5–8]. При селенизации обогащенных Cu ($\text{Cu/In} > 1.2$) слоев образуется соединение CuInSe_2 со структурой халькопирита, содержащее след фазы Cu_xSe (рис. 1), что хорошо согласуется с псевдобинарной фазовой диаграммой $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ [6]. Отсутствие рефлексов сверхрешетки 101 и 103 на дифрактограммах таких пленок свидетельствует о разориентированности катионной подрешетки. В обогащенных индием ($\text{Cu/In} > 0.69$) пленках, кроме фазы CuInSe_2 с разориентированной структурой халькопирита, выявляется фаза In_2Se незначительной концентрации. Разрешение дублета 116/312 для таких пленок не наблюдается (рис. 1, *a*, вставка). Слои CuInSe_2 с $\text{Cu/In} = 0.83-1.04$ являются однофазными и имеют структуру халькопирита. На дифрактограммах пленок наряду с типичной серией линий 112, 220/204, 312/116 и т.д. присутствуют рефлексы сверхрешетки 101, 103, 211, и наблюдается тетрагональное расщепление дублетов 116/312 (рис. 1, *b*, вставка), что характерно для упорядоченной структуры халькопирита.

Микрофотографии поверхности пленок выявляют различные механизмы их роста в зависимости от соотношения Cu/In , что обусловлено фазовыми превраще-

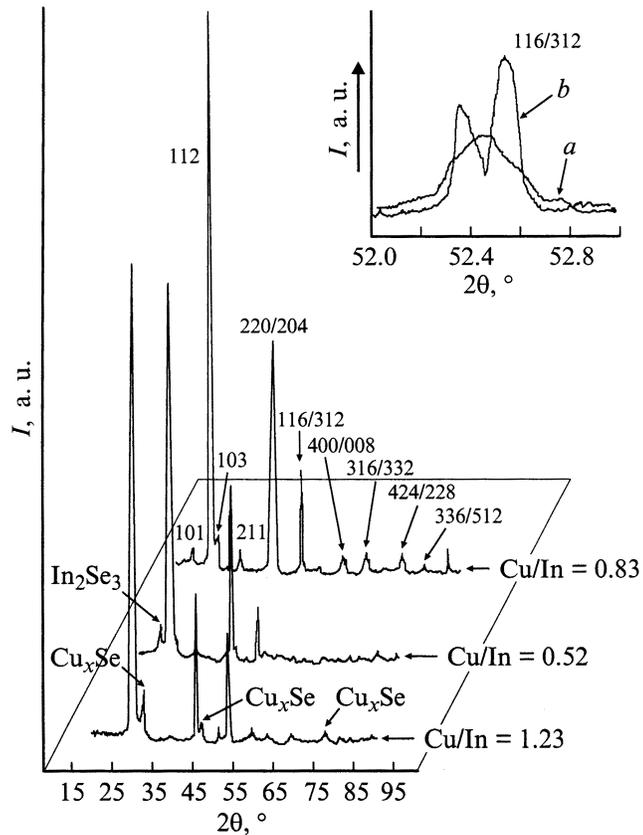


Рис. 1. Дифрактограммы пленок CuInSe_2 с различным соотношением Cu/In . На вставке — разрешение дублета 116/312: $\text{Cu/In} = 0.52$ (a), 0.83 (b).

ниями в системе твердых растворов $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ [6]. Обогащенные индием ($\text{Cu/In} \leq 0.69$) пленки состоят из плотных конгломератов мелких кристаллитов без развитой огранки (рис. 2, a). Микрофотография пленок ($\text{Cu/In} = 1.29$) выявляет плотную поверхность с внедрением тетраэдрических кристаллитов с размерами 2–4 μm (рис. 2, b), состав которых соответствует бинарному соединению Cu_xSe [6,7].

Пленки обладали p -типом проводимости и их сопротивление изменялось от 10^{-2} до $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ с увеличением содержания индия в них. Из измерений температурной зависимости удельной проводимости тонких пленок CuInSe_2 , имеющей экспоненциальный вид $\delta = \delta_0 \exp(\Delta E/kT)$, определены энергии активации энергетических уровней в запрещенной зоне. В температурном интервале 80–400 К эти значения составляли $\Delta E_1 = 42\text{--}44 \text{ meV}$ и $\Delta E_2 = 71\text{--}73 \text{ meV}$ (или 92–94 meV). Следует отметить, что уровень с энергией ΔE_1 наблюдался для пленок с различным соотношением Cu/In . Наличие уровней с ΔE_2 существенным образом зависит от состава пленок и находится в хорошем соответствии с результатами других работ [9,10]. Энергия активации ΔE_1 может быть приписана вакансии меди V_{Cu} , образующей акцепторный

уровень, а ΔE_2 — вакансии селена V_{Se} или дефекту замещения In_{Cu} , соответствующим двум донорным уровням в CuInSe_2 [1,9]. Оптические свойства пленок CuInSe_2 в зависимости от состава были оценены методом фотолюминесценции (ФЛ) при температуре 77 К. Установлено, что в спектрах ФЛ наблюдается одна полоса, полуширина и энергетический максимум которой зависят от соотношения Cu/In . С увеличением содержания в пленках In наблюдается уширение полосы ФЛ, а ее энергетический максимум сдвигается от 0.975 eV ($\text{Cu/In} = 1.29$) до 0.860 eV ($\text{Cu/In} = 0.69$). В слоях, сильно обогащенных In ($\text{Cu/In} = 0.52$), спектральная

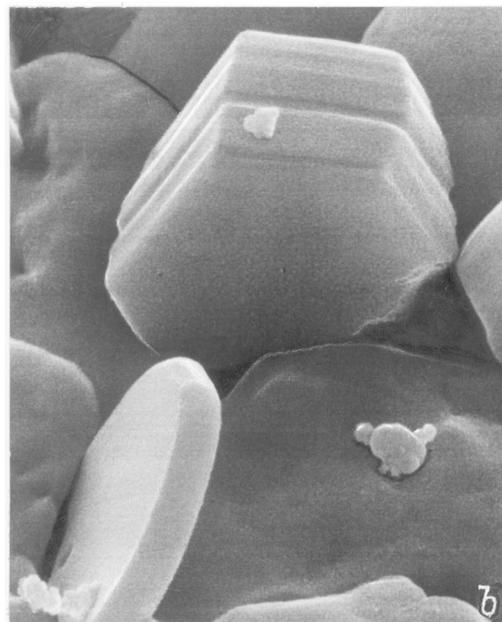
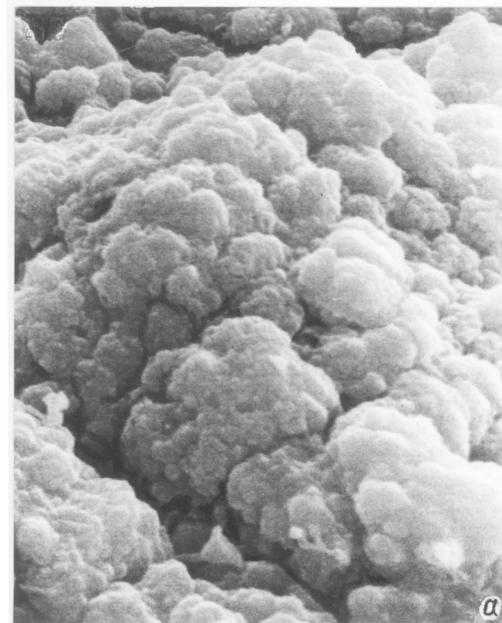


Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок CuInSe_2 в зависимости от соотношения $\text{Cu/In} = 0.69$ (a), 1.29 (b).

полоса имеет энергетический максимум при 0.943 eV. Аналогичная спектральная зависимость ФЛ наблюдалась на пленках CuInSe_2 , используемых для создания модулей СЭ с $\eta > 12\%$ [4,9]. Спектральные полосы ФЛ в пленках CuInSe_2 могут быть связаны с донорно-акцепторными переходами, включающими акцепторный уровень V_{Cu} и два донорных уровня — V_{Se} или In_{Cu} [9,11].

Таким образом, показано, что физические свойства пленок CuInSe_2 , полученных методом двухступенчатой селенизации в замкнутом объеме, зависят от состава исходных металлических слоев CuIn . Слои CuInSe_2 обладают характеристиками, необходимыми для создания тонкопленочных СЭ на их основе.

Работа поддержана Белорусским республиканским фондом фундаментальных исследований и совместной белорусско-российской программой "Космос-БР".

Список литературы

- [1] *Rockett A., Birkmire R.W.* // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 70. P. 7–23.
- [2] *Hedstron J., Ohlsen H., Bodegart M.* et al. // Proc. 23rd Photovoltaic Special. Conf. New York, 1993. P. 364.
- [3] *Deb S.K.* // Intern. Phys. Conf. 1998. Ser. N 152. P. 923–927.
- [4] *Alberts V., Schon J.H., Witcomb J.W.* et al. // J. Phys. D. 1998. Vol. 31. P. 2869–2876.
- [5] *Schon J.H., Alberts V., Bucher E.* // Thin Solid Films. 1997. Vol. 301. N 3. P. 115–121.
- [6] *Kessler J., Dittrich H., Grumwald F., Shock H.W.* // Proc. 12th EC Photovoltaic Energy Conf. Amsterdam, 1994. P. 879.
- [7] *Adurodija F.O., Forbes J., Carter M.J., Hill R.* // J. Mat. Sci. Lett. 1996. Vol. 11. P. 478–481.
- [8] *Adurodija F.O., Song J., Kim S.D.* et al. // Thin Solid Films. 1999. Vol. 9. N 1, 2. P. 13–19.
- [9] *Schon J.H., Alberts V., Bucher E.* // Thin Solid Films. 1997. Vol. 301. N 3. P. 115–121.
- [10] *Tanda M., Manaka S., Yamada A.* // Jap. J. Appl. Phys. 1993. Vol. 32. P. 1913–1918.
- [11] *Zott S., Leo K., Ruckh M., Schock H.M.* // Crystal Research Technology. 1996. Vol. 31. N 2. P. 729–732.