

06;11;12

Влияние термообработки на электрофизические свойства тонких пленок диселенида меди и индия

© М.-Р.А. Магомедов, Дж.Х. Амирханова, Ш.М. Исмаилов, П.П. Хохлачев, Р.З. Зубайруев

Институт физики Дагестанского научного центра РАН,
367003 Махачкала, Дагестан

(Поступило в Редакцию 7 декабря 1994 г.)

Исследованы структурные, электрические, оптические и теплофизические свойства тонких поликристаллических пленок перспективного для изготовления солнечных элементов тройного полупроводника CuInSe_2 . Тонкие пленки получены термическим испарением порошков CuInSe_2 и Se из двух автономных источников и осаждением в замкнутой ячейке (квазиравновесное осаждение) в высоком вакууме. Проанализировано влияние отжига на воздухе на параметры тонких пленок и динамику изменения свойств пленок от длительности отжига. Приведены температурные зависимости электропроводности, подвижности, теплопроводности тонких пленок CuInSe_2 , спектральная зависимость фототока короткого замыкания фоточувствительной структуры $\text{Au-CuInSe}_2\text{-Au}$.

Исследование методов получения, электрофизических, теплофизических и оптических свойств тройных алмазоподобных полупроводников $\text{CuInC}_2^{\text{VI}}$ (где C—S, Se, Te) представляет интерес в связи с практическим применением тонких пленок этих материалов для создания преобразователей солнечной энергии в электрическую [1,2]. Уникальное сочетание физических свойств с относительно низкой стоимостью материала позволяет широко использовать тонкие пленки этих полупроводников в дешевых, легких и гибких фотопреобразователях большой площади [3].

Однако до сих пор не решена проблема получения тонких пленок $\text{CuInC}_2^{\text{VI}}$ с большой фоточувствительностью. Для решения этой задачи мы применили усовершенствованный метод испарения порошков тройного полупроводника и халькогенидов S, Se, Te из двух автономных источников и разработанный нами метод осаждения в замкнутой ячейке в высоком вакууме.

По своим технологическим и электрофизическим свойствам наиболее перспективным для создания пленочных фотопреобразователей является полупроводник CuInSe_2 .

В настоящей работе приведены результаты исследований электрических, теплофизических и оптических свойств тонких поликристаллических пленок, полученных термическим испарением в высоком вакууме порошков CuInSe_2 и Se из двух автономных источников и осаждением в замкнутой ячейке.

Способ и параметры полученных пленок CuInSe_2 из двух автономных источников описаны нами в работе [4]. Этим методом были получены поликристаллические слои стехиометрического состава толщиной 0.2–5 мкм на подложках из стекла, слюды, ситалла и молибдена, *n*- и *p*-типа проводимости. Определены оптимальные температуры подложки и испарителя, механические и кристаллографические свойства этих

слоев на различных подложках, режимы термообработки в вакууме, на воздухе и в парах селена.

Одной из причин нестехиометричности поликристаллических пленок CuInSe_2 является дефицит легколетучей компоненты Se и процентное соотношение содержания Cu и In в составе пленок. При относительно низких температурах подложки ($T_{\text{под}} < 250^\circ\text{C}$) слои получают *p*-типа проводимости, но с отклонением от стехиометрии и в составе слоев наблюдаются включения соединений Se с Cu и In и окислы этих металлов. При высоких температурах подложки ($T_{\text{под}} > 500^\circ\text{C}$) происходит реиспарение селена с поверхности образующейся пленки и слои получают *n*-типа проводимости и тоже с отклонением от стехиометрии. Приведенные противоречия характерны для всех способов получения тонких пленок CuInSe_2 , описанных в литературе.

Разработанный нами метод осаждения тонких пленок сложных полупроводников в замкнутом объеме позволяет избежать указанные противоречия, так как дает возможность управлять давлением паров легколетучей компоненты в зоне роста слоя, следовательно, управлять содержанием этой компоненты в составе растущего слоя. Этот метод выгодно отличается простотой, экономичностью и хорошей воспроизводимостью параметров пленок.

Осаждением в замкнутом объеме (квазиравновесное осаждение) были получены поликристаллические пленки CuInSe_2 стехиометрического состава на подложках из стекла, слюды, ситалла и молибдена. Пленки получались толщиной 0.5–10 мкм. При постоянном режиме осаждения толщина пленки зависела от времени напыления. Слои были *p*-типа проводимости с относительно невысоким удельным сопротивлением, отличались чистой поверхностью и четко ограненными кристаллитами и имели линейные размеры 0.2–0.5 мкм.

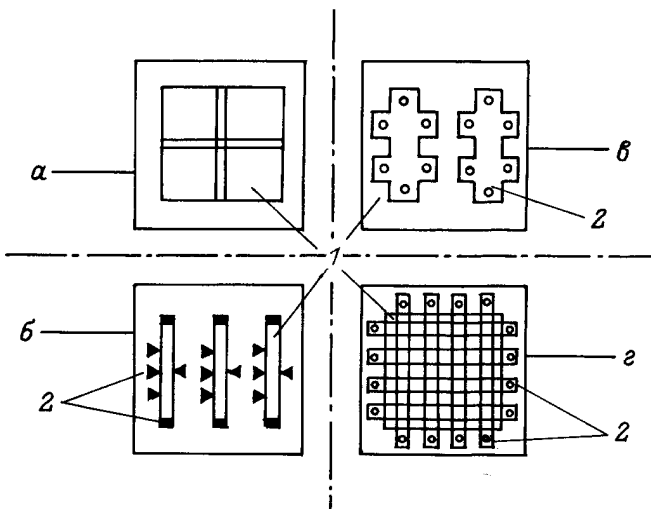


Рис. 1. Топография образцов, полученных за один цикл напыления. 1 — слой CuInSe₂, 2 — электроды; а — конфигурация образцов для исследования оптических свойств; б, в — электрофизических свойств; г — структура Au-CuInSe₂.

За один цикл напыления получались образцы разной конфигурации, позволяющие сделать комплексные электрофизические и оптические исследования, проследить динамику изменения параметров пленок в процессе термоотжига и легирования на абсолютно идентичных образцах (рис. 1).

Для стабилизации механических и электрофизических свойств пленки отжигались на воздухе при температурах 473–673К в течении 20, 40, 60 мин. Для исследования электрофизических свойств сразу после осаждения, в некоторых случаях после отжига на слой CuInSe₂ наносились омические контакты из золота. На слой золота наносились точечные контакты из индия для пайки тонких медных проводников. Контакты из золота и индия наносились термическим испарением материала в высоком вакууме.

Механические, электронно-микроскопические и электронографические исследования показали, что в процессе отжига увеличивается механическая прочность пленок, улучшается адгезия, уменьшается количество аморфных включений на поверхности слоев, кристаллиты укрупняются и достигают размеров 0.4–0.8 мкм.

Известно, что электрофизические, оптические и теплофизические свойства тонких пленок полупроводников существенно зависят от метода получения, режима осаждения, легирования и последующей термообработки. Для выяснения связи свойств слоев CuInSe₂ от предыстории образцов были исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ), температурная зависимость холловской подвижности μ_x , электропроводность σ , теплопроводность κ и оптические свойства пленок, полученных разными методами, n -

и p -типа проводимости, свеженанесенных и подвергнутых отжигу.

В табл. 1 и 2 приведены электрофизические параметры тонких пленок CuInSe₂, полученных испарением из двух автономных источников и испарением в замкнутой ячейке.

Из большого количества образцов для исследований выбирались слои, у которых ширина запрещенной зоны E_g , определенная из данных оптического поглощения, близки к значению E_g в монокристаллических объемных образцах.

На рис. 2, а приведены типичные ВАХ тонких поликристаллических пленок n -типа проводимости, полученных испарением порошков CuInSe₂ и Se из двух источников, на рис. 2, б — пленок p -типа проводимости, полученных в замкнутом объеме.

Анализ ВАХ и динамика их изменения в зависимости от времени последовательного отжига (20, 40, 60 мин) показывает, что в процессе отжига проводимость пленок резко увеличивается, стабилизируются электрические параметры. Эти изменения ВАХ связаны с уменьшением механических напряжений на границе раздела подложка–пленка и с гомогенизацией слоев CuInSe₂. Увеличение проводимости связано, по нашему мнению, с восполнением дефицита селена в слоях атомами кислорода.

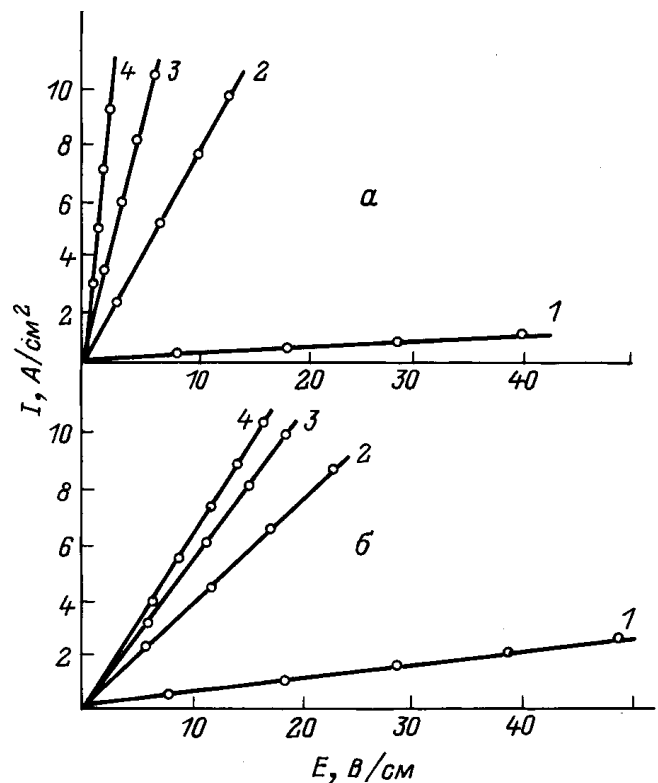


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики пленок CuInSe₂. Тип проводимости пленки: а — n , б — p ; время отжига, мин: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 60.

Таблица 1.

Форма образца	Номер образца	R , кОм 5-12	σ , Ом ⁻¹ · м ⁻¹	μ_x , см ² /В·с	Тип проводимости	n , см ⁻³	Толщина слоя α , мкм
	33 (1)	$3.2 \cdot 10^3$	5.42	—	n	$2.45 \cdot 10^{18}$	1.35
	33 (2)	18.68	61.06	1.56	n	$1.72 \cdot 10^{18}$	
	33 (3)	9.57	142.91	5.17	n	$8.46 \cdot 10^{18}$	
	33 (4)	1.34	122.18	9.03	n	$2.99 \cdot 10^{18}$	
	35 (1)	$3.48 \cdot 10^3$	$9.87 \cdot 10^{-1}$	—	n	—	2
	35 (2)	5.94	568.66	16.38	n	$2.77 \cdot 10^{18}$	
	35 (3)	158.1	42.88	2.91	p	$9.19 \cdot 10^{17}$	
	35 (1)	$222 \cdot 10^3$	$1.035 \cdot 10^{-2}$	—	n	—	2
	35 (2)	$400 \cdot 10^3$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	—	p	—	
	35 (3)	2.41	730	12.15	n	$3.81 \cdot 10^{18}$	
	35 (4)	2.08	796.4	8.46	n	$4.90 \cdot 10^{18}$	
	37 (1)	$3.13 \cdot 10^6$	$1.68 \cdot 10^{-3}$	—	n	—	1.3
	37 (2)	48.76	115.69	7.74	n	$1.60 \cdot 10^{18}$	
	37 (3)	$52.43 \cdot 10^3$	$5.52 \cdot 10^{-1}$	—	p	—	
	37 (1)	$1.05 \cdot 10^6$	$3.19 \cdot 10^{-3}$	—	n	—	1.3
	37 (2)	12.15	194.25	6.13	p	$1.97 \cdot 10^{18}$	
	37 (3)	8.26	298.82	7.42	p	$2.52 \cdot 10^{18}$	
	37 (4)	1.86	1300.9	18.55	n	$4.38 \cdot 10^{18}$	

Примечание. В табл. 1 и 2 цифры в скобках означают: 1 — без отжига, 2-4 — отжиг 20, 40, 60 мин соответственно.

Некоторые образцы в результате отжига претерпевают инверсию знака проводимости с n -типа на p -тип, что также связано с восполнением дефицита селена в слоях атомами кислорода. Отжиг при указанном режиме более 60 мин приводит к деградации слоев, проводимость падает, ВАХ становятся нестабильными, что связано, вероятно, с уменьшением атомов селена в слоях в процессе длительного отжига.

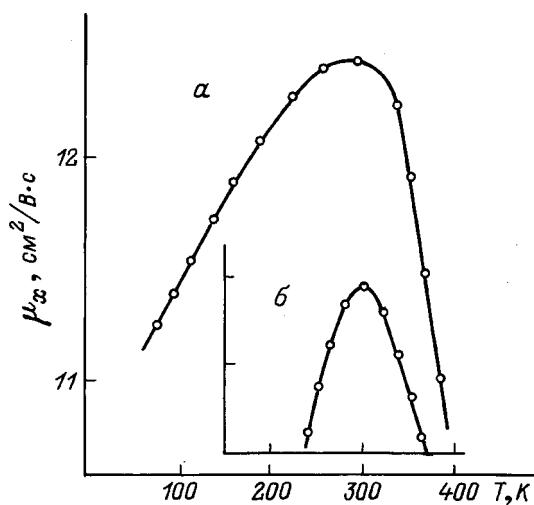


Рис. 3. Температурная зависимость холловской подвижности носителей заряда тонких пленок CuInSe₂. Тип проводимости пленки: а — n , б — p .

На рис. 3 показана температурная зависимость холловской подвижности носителей заряда в пленках CuInSe₂ n - и p -типа проводимости. Зависимость $\mu_x(T)$ представлена кривыми с максимумами, которые располагаются вблизи комнатной температуры $T \approx 300$ К. Такая зависимость μ_x от T предполагает, что при $T \leq 300$ К преобладает механизм рассеяния носителей тока на ионизированных примесях, при

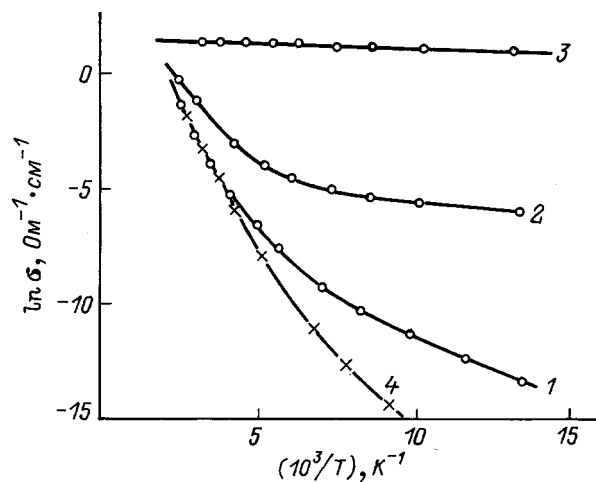
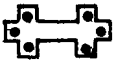
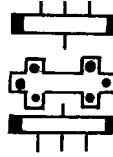
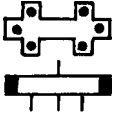
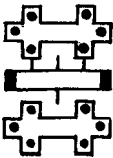
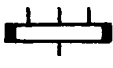
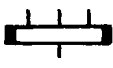


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности пленок CuInSe₂. 1-3 — пленка n -типа, отжиг 20, 40, 60 минут соответственно; 4 — пленка p -типа проводимости, без отжига.

Таблица 2.

Форма образца	Номер образца	R , кОм 5–12	σ , Ом ⁻¹ · м ⁻¹	μ_x , см ² /В·с	Тип проводимости	n , см ⁻³	Толщина слоя α , мкм
	5K (1)	284.7	4.43	1.50	<i>p</i>	$1.26 \cdot 10^{17}$	2.5
	5K (2)	4.84	277.1	8.64	<i>n</i>	$2.00 \cdot 10^{18}$	
	5K (3)	3.88	374.24	10.74	<i>n</i>	$2.17 \cdot 10^{18}$	
	5K (4)	0.28	5645.77	34.76	<i>n</i>	$1.44 \cdot 10^{19}$	
	6K (1)	392.13	377	3.56	<i>n</i>	$6.61 \cdot 10^{16}$	3.3
	6K (2)	3.43	264.96	9.12	<i>p</i>	$6.63 \cdot 10^{18}$	
	6K (3)	17.68	127.13	7.48	<i>p</i>	$1.06 \cdot 10^{18}$	
	7K (1)	130.75	6.88	1.34	<i>p</i>	$2.91 \cdot 10^{17}$	4
	7K (2)	6.03	132.24	1.47	<i>p</i>	$5.42 \cdot 10^{18}$	
	7K (3)	11.53	166.01	10.92	<i>p</i>	$9.43 \cdot 10^{18}$	
	8K (1)	73.67	8.006	0.75	<i>p</i>	$4.52 \cdot 10^{17}$	5.5
	8K (2)	4.99	223.9	7.07	<i>n</i>	$6.39 \cdot 10^{18}$	
	8K (3)	6.48	108.0	6.68	<i>p</i>	$8.91 \cdot 10^{17}$	
	9K (1)	343.5	2.66	—	<i>p</i>	—	5.5
	9K (2)	153.9	4.84	—	<i>p</i>	—	
	9K (3)	133.73	5.23	—	<i>p</i>	—	
	10K (1)	108.48	18.27	1.10	<i>p</i>	$1.38 \cdot 10^{18}$	3
	10K (2)	102.11	20.34	1.46	<i>p</i>	$1.16 \cdot 10^{18}$	
	10K (3)	84.58	23.54	1.34	<i>p</i>	$8.60 \cdot 10^{17}$	

$T > 300$ К — рассеяние на колебаниях решетки. Так как толщина пленок намного больше длины свободного пробега электронов ($l \approx 150$ Å) и дебаевской длины экранирования, то это исключает возможность существования влияния размерного эффекта и поверхностных состояний на подвижность носителей заряда [5].

На кривых зависимости $\ln \sigma$ от $10^3/T$ в пленках CuInSe₂ как *n*-, так и *p*-типа проводимости наблюдается излом в области температур 160–200 К. Ход температурной зависимости электропроводности (рис. 4) в интервале температур 70–300 К характерен для полупроводников с примесным механизмом переноса носителей заряда.

Температурные зависимости теплопроводности объемных образцов (кривые 1–3) и пленок (кривая 4, правая шкала) приведены на рис. 5. Теплопроводность пленок CuInSe₂ измеряли видоизмененным методом Кольрауша [6] с погрешностью до 15%, которая уменьшалась с понижением температуры (в связи с уменьшением

тепловых потерь). Малые значения решеточной теплопроводности в пленках обусловлены, по-видимому, рассеянием фононов на точечных дефектах и на границах кристаллитов. В объемных образцах $\kappa \sim T^{-n}$ (где $n = 0.8–0.9$) и κ определяется в основном трехфононными процессами рассеяния. Вычисленные значения решеточной $\kappa = 5.3$ Вт/м · К при 300 К вблизи к данным эксперимента для образца 1 стехиометрического состава. В образце 2 значение $\kappa = 3.4$ Вт/м · К, что меньше расчетных значений и связано с дополнительным рассеянием на точечных дефектах [7,8].

Зависимость параметра $(\alpha \cdot h\nu)^2$ от энергии фотона $h\nu$ для исследованных образцов CuInSe₂ при 300 К приведена на рис. 6 (1 — для монокристаллов; 2 — для тонких пленок, полученных испарением из двух источников). Значения коэффициента поглощения α , рассчитанные по данным коэффициентов отражения и пропускания [9], достигали $10^6–10^7$ м⁻¹ в области прямых переходов. Ширина запрещенной зоны, определенная по точкам пересечения линейных частей

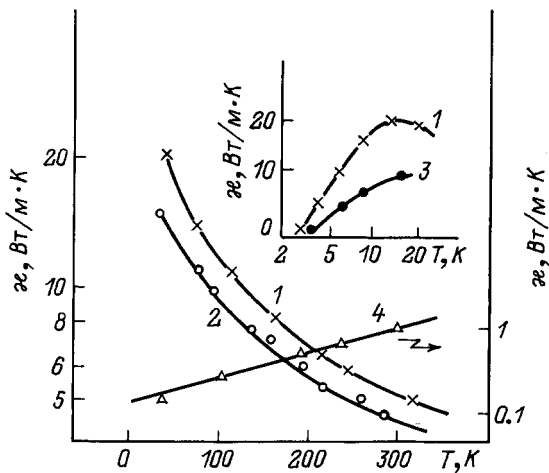


Рис. 5. Температурная зависимость теплопроводности CuInSe_2 .

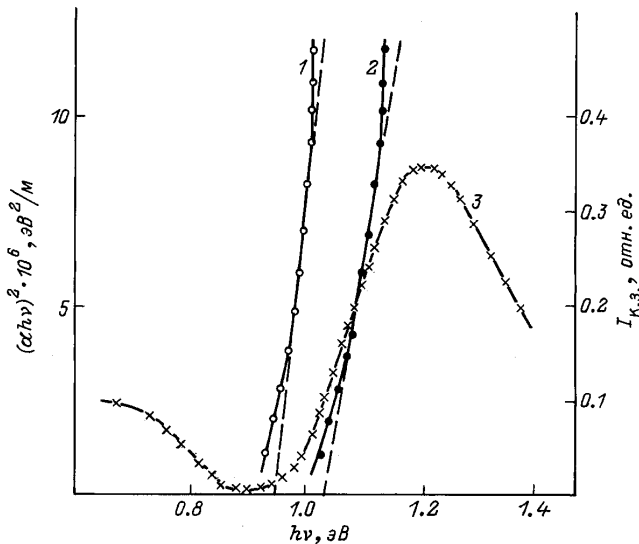


Рис. 6. Зависимость параметра $(\alpha \cdot h\nu)^2$ от энергии фотона $h\nu$ в CuInSe_2 .

зависимости $(\alpha \cdot h\nu)^2$ от $h\nu$ с осью энергии фотонов, составляла 0.98 ± 0.02 и 1.08 ± 0.02 эВ для монокристаллов и пленок соответственно. Такое различие может быть связано с небольшим отклонением состава тонких пленок CuInSe_2 от стехиометрического.

На рис. 6 (кривая 3) приведена спектральная зависимость фототока короткого замыкания тонкопленочной структуры $\text{Au-CuInSe}_2\text{-Au}$, конфигурация которой приведена на рис. 1. Тонкие слои CuInSe_2 толщиной 2–10 мкм были получены термическим испарением в замкнутой ячейке в высоком вакууме. Золотые и индиевые электроды также были получены термическим испарением в высоком вакууме. Верхние золотые электроды были полупрозрачными.

Как видно из рисунка, спектр фотоэдс структуры в длинноволновой области ($h\nu < E_g \approx 1.2$ эВ)

при 300 К экспоненциальный и характеризуется крутизной $s \approx 22 \text{ эВ}^{-1}$, что типично для фотоактивного поглощения в прямозонном полупроводнике CuInSe_2 . При $h\nu \geq 1.2$ эВ наступает спад фотоэдс из-за удаления от фотоактивной области поглощения излучения, спад вызван также поглощением излучения в окисном слое In_2O_3 n -типа проводимости, спонтанно возникающем на поверхности тройного полупроводника. Наблюдаемая инфракрасная фотоэдс обычно объясняется внешней фотоэмиссией электронов из металла в полупроводник, однако вследствие существования окисного слоя на поверхности полупроводника вероятность проникновения электронов из металла в полупроводник уменьшается. В этом случае заметную долю в значение фотоэдс вносит другой механизм возникновения фотоэдс, связанный с переходом носителей между поверхностными состояниями на границе раздела In_2O_3 и CuInSe_2 и разрешенными зонами тройного полупроводника.

Список литературы

- [1] Современные проблемы полупроводников фотоэнергетики / Под ред. Т. Коутса, Дж. Минина. Пер. с англ. М., 1988. 307 с.
- [2] Szot I., Priuz U. // Appl. Phys. 1989. N 66. P. 6077–6083.
- [3] Potter R.R., Eberspacher C., Fabick L.B. // Proc. 18th IEEE Potovolt. Spec. Conf. Las Vegas, 1985. Vol. 4. P. 1659.
- [4] Магомедов М.-Р.А., Зобов Е.М., Исмаилов Ш.М. и др // Транспортные явления в полупроводниках в сильных полях. Махачкала, 1991. С. 81–89.
- [5] Абдуллаев М.А., Амирханова Дж.Х., Магомедов М.-Р.А. и др. // Неорганические материалы. Изв. АН СССР. Т. 27. Вып. 5. С. 961–964.
- [6] Пленочные термоэлементы / Под ред. Н.С. Лидоренко. М.: Наука, 1985. 232 с.
- [7] Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
- [8] Магомедов М.-Р.А., Абдуллаев М.А., Амирханова Дж.Х. // ФТП. 1991. Т. 26. Вып. 6. С. 1088–1090.
- [9] Belevich N.N., Lukomskii A.Y., Makovetskaja L.A., Cherniakova A.P. // Phys. St. Sol. (b). 1986. Vol. 133. P. K49–K51.