

04;06;07

Получение кристаллов и пленок $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ и исследование их свойств

© Е.П. Зарецкая, И.А. Викторов, В.Ф. Гременок, А.В. Мудрый

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск

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

Поступило в Редакцию 29 марта 2000 г.

Методом импульсного лазерного испарения, с использованием в качестве мишени синтезированных кристаллов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$) со структурой халькопирита, получены однофазные пленки соответствующих твердых растворов. Установлена зависимость структурных и оптических характеристик пленок от концентраций халькогенов.

Полупроводниковое соединение CuInS_2 с шириной запрещенной зоны $E_g = 1.5 \text{ eV}$ и коэффициентом оптического поглощения $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ является перспективным материалом для создания высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов. Эффективность преобразования солнечных элементов на основе поликристаллических пленок CuInS_2 достигает 15% [1–4]. Использование твердых растворов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ предоставляет возможность получения материала с заданными свойствами и шириной запрещенной зоны, приближенной к максимуму излучения солнечной энергии.

Известно, что структурные и электрические свойства соединения CuInSe_2 определяются отклонением состава от стехиометрии [5–7]. Предполагается, что для кристаллов и пленок твердых растворов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ зависимость свойства от состава должна иметь характер, аналогичный установленному для CuInSe_2 , однако экспериментальные данные в этом отношении весьма противоречивы. Пленки CuInS_2 получают методами пиролиза [8], сульфариизации слоев Cu–In в атмосфере H_2S [9], а пленки $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ осаждением из нескольких источников либо диффузией Cu и S в слой In_2Se_3 [10]. Общей особенностью этих способов является неомогенность слоев и тенденция к сегрегации фаз, что и определяет неоднозначность данных о физических характеристиках пленок CuInS_2 и $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ [5–11].

Целью данной работы являлось исследование влияния анионного замещения S–Se на свойства объемных кристаллов и пленок $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$, полученных импульсным лазерным осаждением. Характерной особенностью этого метода является конгруэнтный характер массопереноса испаряемого вещества, обеспечивающий воспроизводимость состава многокомпонентного полупроводника, содержащего высоколетучий компонент [12].

Используемые в качестве исходных материалов кристаллы $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ ($\text{Cu/In} \approx 1$) были синтезированы методом направленной кристаллизации расплава элементарных компонентов (медь марки ВЗ, индий 000, сера и селен марки ОСЧ), взятых в стехиометрическом соотношении. С целью получения однородных по составу кристаллов проводился гомогенизирующий отжиг синтезированных слитков при температуре 1073 К в течение 720 h.

Напыление пленок осуществлялось в вакууме $(2-4) \cdot 10^{-5}$ Torr с помощью неодимового лазера, работающего в режиме свободной генерации ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$, $\tau = 10^{-3}$ s, $E = 150-180$ J), по методике, описанной в [12]. Осаждение пленок проводилось со средней скоростью конденсации $(3-6) \cdot 10^5 \text{ \AA/s}$ на подложки их стекла марки Corning glass 7059 при температуре $T = 573-723$ К. Толщина полученных слоев составляла 0.3–1.0 μm .

Исследование структурных свойств и кристаллов и пленок $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ было проведено методом рентгеновского фазового анализа на излучении CuK_α ($\lambda_{\text{ср}} = 1.54178 \text{ \AA}$) с использованием никелевого фильтра в области углов $2\theta = 15-100^\circ$, а идентификация фаз — по данным таблицы JCPDS.

Установлено, что полученные поликристаллы $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ являются однофазными и однородными. На дифрактограммах порошков отожженных материалов присутствует одна серия линий структуры халькопирита: 112, 200/204, 312/116, 400/008 316/332 и т.д. с хорошо разрешаемыми дублетами (рис. 1, *a*). Угловое положение дифракционных рефлексов закономерно смещается в зависимости от x , а профиль рефлекса 112 является симметричным, что указывает на образование гомогенных твердых растворов. Наличие сверхструктурных максимумов 101, 103, 211 211/105 свидетельствует об упорядочении катионной подрешетки и кристаллизации в группе $I42d$ [1]. Постоянные решетки a

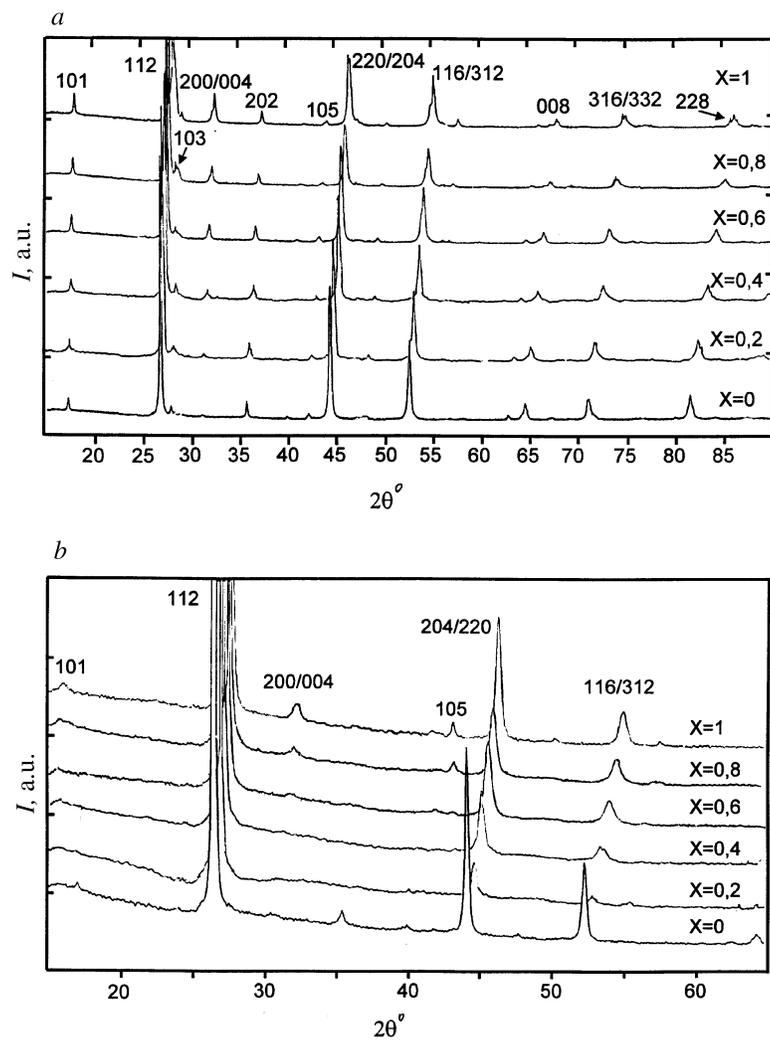


Рис. 1. Дифрактограммы: *a* — порошков $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ с различным содержанием халькогенов; *b* — лазерно-осажденных пленок $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ с различным содержанием халькогенов.

и c в зависимости от состава меняются линейно и следуют соотношению:

$$a = 5.778 - 0.272x \text{ (Å)},$$

$$c = 11.596 - 0.486x \text{ (Å)}.$$

Установлено, что лазерно-осажденные пленки $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ также являются однофазными во всей области составов ($0 \leq x \leq 1$), а их параметры решетки близки к аналогичным величинам для исходных материалов. Слои, осажденные при $T > 673 \text{ K}$, имеют преимущественную ориентацию в направлении $[112]$, причем их структурные характеристики зависят от соотношения концентрации халькогенов. Пленки $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ с высоким содержанием селена ($x \leq 0.3$) имеют упорядоченную структуру халькопирита и высокоориентированы в направлении $[112]$. Степень ориентации, определяемая из соотношения I_{112}/I_{220} , превышает 10, а полуширина рефлекса 112 $\text{FWHM}_{112} = 0.15^\circ$. При увеличении содержания серы ($x > 0.3$) наблюдается ухудшение кристалличности пленок: снижается отношение I_{112}/I_{220} и возрастает полуширина пика 112 ($\text{FWHM}_{112} = 0.33^\circ$ для $x = 0.8$), что указывает на уменьшение размера зерна пленок. Дифрактограммы пленок этих составов содержат типичную серию линий структуры халькопирита, однако сверхструктурные максимумы 101, 103, 211 не наблюдаются, что характерно для разупорядоченной катионной подрешетки (рис. 1, *b*).

Исследование оптических свойств пленок было проведено в спектральном диапазоне $0.4\text{--}2.8 \mu\text{m}$ на спектрофотометре UV-VIS-NIR Cary-17. На рис. 2, *a* приведена спектральная зависимость оптической плотности $D(\lambda)$ (при $T = 300 \text{ K}$) пленок $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ различного состава. Основной особенностью спектров является высокое значение оптической плотности в области пропускания и смещение спектральных кривых $D(\lambda)$ в коротковолновую область по мере увеличения содержания серы. Зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотона (рис. 2, *b*) для ряда составов имеют вид прямых и подчиняются соотношению $\alpha h\nu \approx A(h\nu - E_g)^{1/2}$, характерному для прямых межзонных оптических переходов. В области малых значений α спектральные характеристики не описываются квадратичной зависимостью. Наличие так называемых хвостов может быть вызвано дополнительными энергетическими состояниями вблизи краев запрещенной зоны, возникающими на структурных дефектах различного типа: на границах зерен и вследствие отклонения

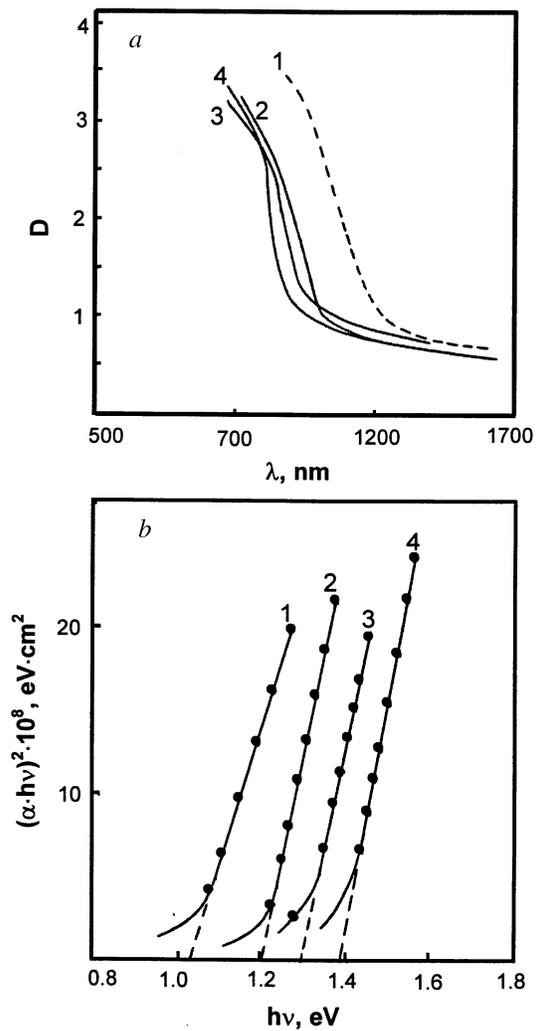


Рис. 2. Зависимости: *a* — оптической плотности D от длины волны лазерно-осажденных пленок $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$, *b* — $(\alpha h\nu)^2$ от энергии фотонов для лазерно-осажденных пленок $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ различных составов (1 — $x = 1$; 2 — $x = 0.8$; 3 — $x = 0.6$; 4 — $x = 0$).

состава от стехиометрического. Ширина запрещенной зоны E_g для пленок $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$, полученная из экстраполяции $(\alpha h\nu)^2$ как функции $h\nu$, меняется в зависимости от состава линейно от 1.03 eV ($x = 0$) до 1.43 eV ($x = 1$). Заниженные значения ширины запрещенной зоны для пленок с высоким содержанием серы, имеющих резориентированную кристаллическую структуру и малый размер зерна (соответственно высокую плотность структурных дефектов), вероятно, обусловлены оптическими переходами между дополнительными энергетическими состояниями. Наблюдаемые значения E_g находятся в пределах известных значений для $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ [9].

В заключение следует отметить, что ухудшение структурных свойств (уменьшение размеров зерна и степени преимущественной ориентации) однофазных лазерно-осажденных пленок $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ при увеличении соотношения $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$ указывает на различие механизмов их роста. Подобное явление разупорядочения является общей тенденцией для пленок $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ при анионном обмене S–Se и, согласно [13], может быть обусловлено фазовым переходом халькопирит–шпинель.

Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

Список литературы

- [1] *Walter T., Ruckh M., Velthaus K.L., Shock H.W.* // Proc. 11th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf. Harwood Academic Publishes. 1993. P. 124.
- [2] *Walter T., Menner R., Koble Ch., Shock H.W.* // Proc. 12th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf. Amsterdam, The Netherland, 1994. P. 1755.
- [3] *Sheer R., Walter T., Shock H.W., Fearheily M.L., Lewerenz H.I.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. N 24. P. 3294.
- [4] *Ogawa Y., Jager-Waldau A., Kashimoto Y., Ito K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. P. 1775.
- [5] *Braunger D., Hariskos D., Walter T., Shock H.W.* // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1996. V. 40. P. 97–102.
- [6] *Noufi R., Axton R., Herington C., Deb S.K.* // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 45. P. 668.
- [7] *Tuttle J.D., Albin D., Matson R.J., Noufi R.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. P. 3675–3679.
- [8] *Diaz R., Leon M., Rueda F.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31. P. 4408–4417.

- [9] *Ortega-Lopez M., Morales-Asetado A.* // Thin Solid Films. 1998. V. 330. P. 96–101.
- [10] *Grindle S.P., Smith C.W.* // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 36. N 1. P 24–26.
- [11] *Walter T., Koblle O.Ch., Herberholz R., Shock H.W.* // Cryst. Res. Technol. 1996. V. 31. SP. P. 431–434.
- [12] *Zaretskaya E.P., Gremenok V.K., Victorov I.A., Bodnar I.V., Rud' Yu.V.* // Proc. of the 11th ICTMC Conference. Salford, 1997. P. 361–364.
- [13] *Walter T., Shock H.W.* Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. Suppl. 32–33. P. 116–119.