

Г.А. Ільчук¹, В.В. Кусьнеж¹, П.Й. Шаповал², Р.Ю. Петрусь¹, Н.А. Українець¹,
М.В. Чекайло³, В.О. Українець¹

Хімічне осадження та фізичні властивості напівпровідникових плівок $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$

Національний університет „Львівська політехніка”, ¹кафедра фізики, ²кафедра аналітичної хімії, ³кафедра органічної хімії,
вул. С.Бандери 12, Львів 79013, Тел. (032) 258-27-75, gilchuk@polynet.lviv.ua

Розвинуто фізико-хімічні основи технології хімічного осадження напівпровідникових плівок твердих розчинів системи Cu-In-S-Se. Досліджено морфологію поверхні, елементний склад, структурні та оптичні властивості осаджених плівок і ідентифіковано утворення твердого розчину $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$. Проведена оцінка складу плівок, за залежністю ширини забороненої зони від вмісту селену у монокристалічному твердому розчині $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$.

Ключові слова: хімічне осадження, напівпровідникові плівки, $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$.

Стаття постуила до редакції 15.05.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

Вступ

Напівпровідникові сполуки групи $A^I B^III C^{VI}_2 (A^I - \text{Cu, Ag; } B^III - \text{Al, Ga, In; } C^{VI} - \text{S, Se, Te})$, що мають структуру природного мінералу халькопіриту CuFeS_2 , відносяться до найбільш перспективних матеріалів для створення високоефективних, радіаційностійких і дешевих тонкопліткових сонячних елементів (СЕ) [1,2]. З цієї групи матеріалів можна виділити ряд сполук, ефективних для створення поглинаючого шару СЕ р-типу провідності. Серед них CuInS_2 ($E_g = 1,55$ еВ), CuInSe_2 ($E_g = 1,0$ еВ) та найбільш досліджений твердий розчин $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($E_g = 1,27-1,38$ еВ [3]). Це прямозонні напівпровідники з великим коефіцієнтом поглинання ($\alpha > 10^5 \text{ см}^{-1}$) та інтенсивною випромінювальною рекомбінацією. Створення тонких плівок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ дало можливість виготовити радіаційностійкі СЕ з ефективністю фотоперетворення більше 19% [4]. При цьому спостерігалась сегрегація Ga біля тильного контакту СЕ, зумовлена відмінністю реакційних коефіцієнтів утворення бінарних селенідів [5], яка створює трудність одержання потрібного градієнту ширини забороненої зони і є основним обмеженням у технології одержання плівок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

Метою даної роботи був розвиток фізико-хімічних основ технології одержання тонких напівпровідникових плівок інших твердих розчинів, зокрема на базі CuIn(S, Se)_2 із шириною забороненої зони $E_g \approx 1,50$ еВ, яка відповідає максимуму спектрального розподілу енергії

випромінювання Сонця.

I. Методика експерименту

Для хімічного осадження плівок $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$, де x – атомарна концентрація селену, ми використовували свіжоприготовлені водні розчини міді сульфату, натрію цитрату, натрію селеносульфату та індій хлориду. Осадження плівок проводили на підкладки (16×20 мм) оптично однорідного скла, попередньо підготовані поліруючим травленням у 30 % водному розчині плавикової кислоти, або підкладки ІТО/скло. Підкладку ІТО/скло безпосередньо перед осадженням обезжирювали чотирехлористим вуглецем. Процес осадження тривав 15 хв і в результаті поверхня підкладок покривалась тонкою плівкою зеленого, червоного або чорного кольорів. Колір осадженої плівки визначався концентрацією вихідних речовин і температурою робочого розчину. Для покращення адгезії проведено термічний відпал осаджених плівок у квазізамкненому об'ємі [6] в умовах вакууму $P = 1,33$ Па за $T = 573$ К, тривалістю 60 хв.

З використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-10БІ («Селмі», м.Суми) досліджено морфологію поверхні та елементний склад отриманих плівок. Досліджено спектри пропускання в діапазоні довжин хвиль 300-1500 нм з використанням спектрофотометра Shimadzu UV-3600 (Японія). Встановлено вплив вихідних умов осадження на фізичні властивості одержаних плівок.

II. Морфологія поверхні та склад плівок Cu-In-Se-S

Одержані зображення поверхні плівок Cu-In-Se-S (рис. 1) показують, що хімічно осаджені плівки суцільні та повністю покривають підкладку. За

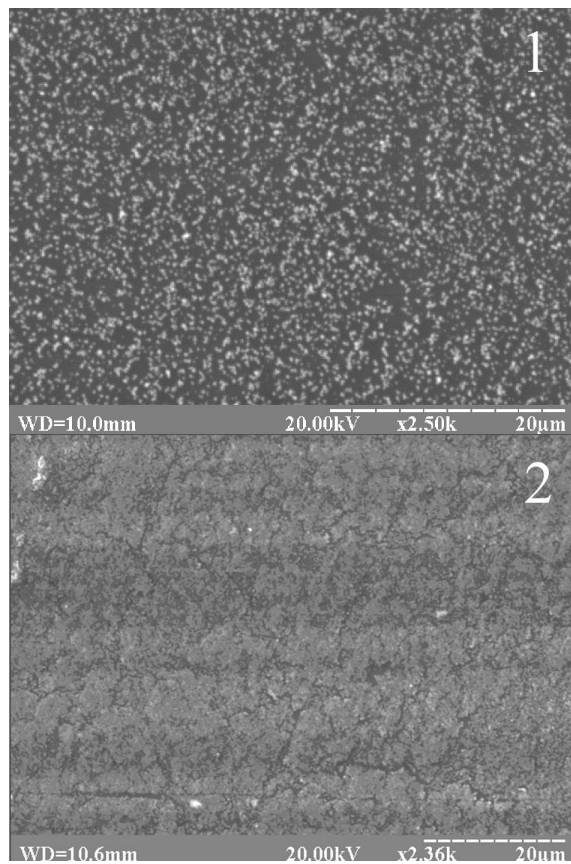


Рис. 1. Морфологія поверхні плівок Cu-In-Se-S після відпалу, зразки 1av (1) та 10v (2). РЕМ-106И, U = 20 кВ, ×2500 та 2360.

результатами X-променевого мікроаналізу одержано плівки із різною концентрацією хімічних елементів Cu, In, Se та S, рис. 2. Відомо, що у системі Cu-In-Se-S потенційно можливе існування у одній плівці цілого ряду сполук із псевдобінарного розрізу $A^I B^{III} - B^{III} C^{VI}$ (близько 14 політипів $In_x Se_y$ та неперервний ряд твердих розчинів $Cu_{2-x}(Se, S)_x$) [7]. Для

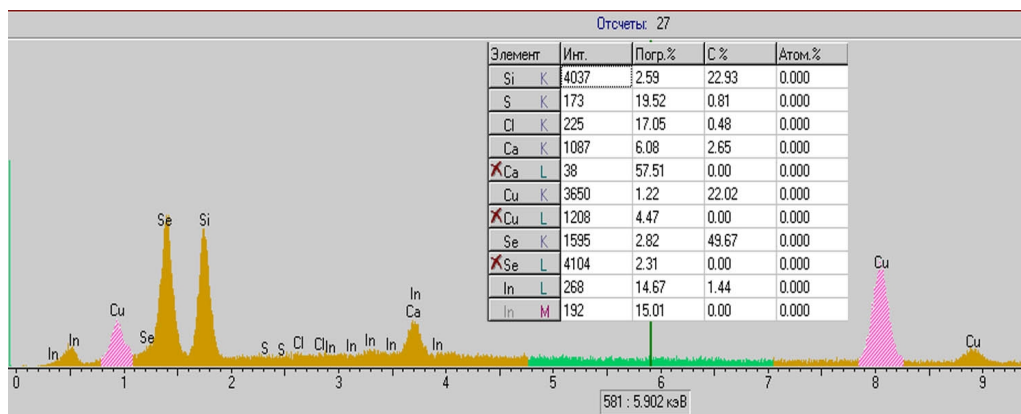


Рис. 2. Локальний елементний склад плівки Cu-In-Se-S на скляній підкладці. Зразок 4, РЕМ-106И, ЕДАР.

досліджуваного нами твердого розчину $CuInSe_{2x}S_{2(1-x)}$ існує неперервний ряд сполук, ширина забороненої зони E_g яких змінюється лінійно від 1,03 eV ($x = 1$) [9] до 1,55 eV ($x=0$) в залежності від вмісту селену – x [7].

Для ідентифікації фактично утворених сполук хімічно осадженої плівки досліджено спектри оптичного пропускання плівок Cu-In-Se-S. Враховано, що ділянка існування сполуки $CuInS_2$ відносно Cu та In дуже вузька та обмежується для $Cu_{1-x}In_{1+x}S_2$ інтервалом складів $0 < x < 0,05$ [8].

Аналіз результатів проведених фізичних досліджень відпалених плівок дозволив встановити дві закономірності зміни морфології поверхні плівки у результаті відпалу. Перша закономірність: поверхня плівки змінюється із покритою дендритами у щільно упаковану кристалітами діаметром 0,3–0,8 мкм, (рис.1-1). Друга закономірність: поверхня плівки змінюється із упакованої кристалітами у покрити блоками діаметром 2-6 мкм, (рис.1-2).

III. Оптичні властивості тонких плівок Cu-In-Se-S

Спектральні залежності оптичного пропускання плівок Cu-In-Se-S у видимій та ближній інфрачервоній області спектру наведені на рис.3. Для всіх одержаних кривих характерна селективність пропускання у діапазоні 350-650 нм. Край фундаментального поглинання є розмитим та розтягнутим, що характерно для полікристалічних плівок. Встановлено, що у результаті відпалу у всіх зразках відбувається незначний (0,05–0,15 eV) гіпсохромний зсув краю поглинання при одночасному збільшенні крутизни краю та значний ріст оптичного пропускання в межах 5–25 % у області $\lambda > 800$ нм.

Для ідентифікації напівпровідникових сполук у плівці побудовано криві поглинання $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, рис. 3.б. Лінійний характер залежності $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ в області 1,4-2,0 eV вказує, що цей край формується прямими міжзонними оптичними переходами. Визначено оптичну ширину забороненої зони плівок до та після відпалу, табл. 1.

На основі математичної обробки літературних

Таблиця 1

Результати досліджень оптичних властивостей, морфології поверхні та X-променевого мікроаналізу складу плівок $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$.

№ Зр.	E_g^* , eВ за $T=300\text{ K}$	Елементний склад, % атом.				Склад встановлено
		Cu	In	Se	S	
1av	1,49	2,318	0,572	2,477	2,124	Інтегрально по поверхні
		0,092	0,363	0	2,607	Локально в області без зерен
		7,145	0,275	6,660	2,877	Локально в зерні $\text{CuInS}_{0,24}\text{Se}_{1,76} + \text{CuSe}$
		2,636	0,600	3,591	2,056	Інтегрально по області зерен
10v	1,53	5,278	0,243	5,749	1,985	Інтегрально по поверхні
		8,905	0,247	10,419	1,524	Локально в блоці
		2,673	0,642	3,245	2,341	Локально між блоками

* – ширина забороненої зони визначена оптичним методом.

даних залежності ширини забороненої зони $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$ від вмісту селену у твердому розчині [6-9] нами одержано емпіричну залежність для ширини забороненої зони твердого розчину від вмісту селену:

$$E_g(\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}) = 1,55 \cdot x + 0,52 \quad (1).$$

Виходячи із фазових співвідношень утворення твердих розчинів у системі Cu-In-S-Se [6, 8, 9], на основі даних проведеного нами X-променевого мікроаналізу плівок та з використанням формули (1), оцінено склад осаджених плівок $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$, результати якого наведені в табл. 1.

Висновки

Розвинуто фізико-хімічні основи технології хімічного осадження плівок напівпровідникової сполуки $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$, альтернативної до $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, що є елементом програми створення ефективного фотоперетворюючого гетеропереходу на плівковій основі. Проведено комплексне дослідження фізичних властивостей осаджених плівок в залежності від технологічних умов їх одержання та термічного відпалу. Ідентифіковано одержані тонкі суцільні напівпровідникові плівки твердого розчину як $\text{CuInS}_{0,24}\text{Se}_{1,76}$ ($E_g \approx 1,50\text{ eВ}$). Одержані плівки $\text{CuInS}_{0,24}\text{Se}_{1,76}$ відповідають вимогам до поглинаючого шару тонкоплівкового сонячного елемента $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}/\text{CdS}$.

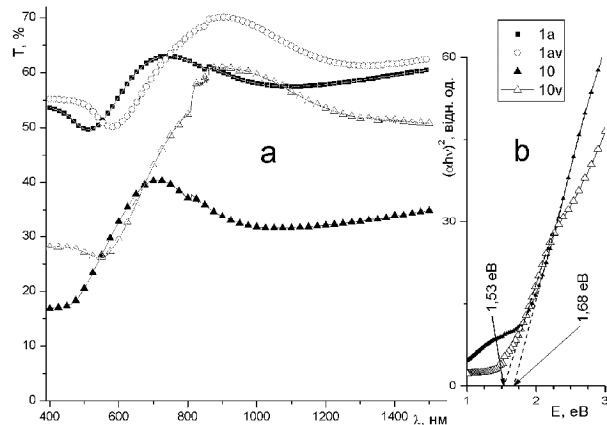


Рис. 3. Спектральні залежності пропускання плівок Cu-In-Se-S до відпалу (криві 1a, 10) та після відпалу (1av, 10v) – а; та поглинання $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$ до та після відпалу (криві 10, 10v, $E_g = 1,68, 1,53\text{ eВ}$) – б.

Ільчук Г.А. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики;
Кусьнеж В.В. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник кафедри фізики;
Шаповал П.Й. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії;
Петрусь Р.Ю. – молодший науковий співробітник кафедри фізики;
Українець Н.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;
Чекайло М.В. – молодший науковий співробітник кафедри органічної хімії;
Українець В.О. – кандидат фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник кафедри фізики, доцент.

- [1] L.L. Kazmerski. Renewable and sustainable energy reviews, 1 (1,2), 71 (1997).
- [2] A. Goetzberger, C. Hebling, H.W. Schock. MSE, R40,1 (2003).
- [3] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* / Ж. Панков. Мир, М. 451 с. (1973).
- [4] M.A. Green. Solar cell efficiency tables (Version 33) / M.A. Green, E. Keith, Yo. Hishikawa, W. Warta // *Progress in Photovoltaics: Research and Application*, (17), pp. 85-94 (2009).
- [5] I.M. Kotschau, M. Turcu, U. Rau, H.W. Schock. / *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 668, H4.5.1 (2001).

- [6] Vidyadharan Pillai P. K. Room temperature deposition of CuInSe_2 thin films by a chemical method / P. K. Vidyadharan Pillai, K. P. Vijayakumar and P. S. Mukherjee // *Journal of Materials Science Letters*, **13**(23), pp. 1725-1726 (1994).
- [7] Landolt-Börnstein. *Numerical data and functional relationship in science and technology*. – Berlin·Heidelberg·New York: Springer-Verlag. Group III, vol. 17b. (1982).
- [8] A.W. Verheijen. The region of existence of CuInS_2 / A.W. Verheijen, L.J. Giling // *Materials Research Bulletin*, – **14**, (2), pp. 237240 (1979).
- [9] Е.П. Зарецкая. Получение кристаллов и пленок $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ и исследование их свойств / Е.П. Зарецкая, И.А. Викторюк, В.Ф. Гременюк, А.В. Мудрый // *Письма в ЖТФ*, **27**(2), сс. 17-23 (2001).

G. Il'chuk¹, V. Kusnezh¹, P. Shapoval², R. Petrus¹, N. Ukrainets¹, M. Chekaylo³, V. Ukrainets¹

Chemical Deposition and Physical Properties of $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$ Semiconductor Films

Lviv Polytechnic National University, ¹physics department, ²analytic chemistry department, ³organic chemistry department, Bandera Street 12, 79013, Lviv, Ukraine, gilchuk@polynet.lviv.ua

The technology basis of chemical deposition of Cu-In-S-Se solid solutions thin films was developed. The surface morphology, composition, structural and optical properties of films was investigated. The formation of $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$ solid solution semiconductor film was confirmed. The composition of $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$ solid solution was estimated by band gap value dependence on selenium concentration.

Key words: chemical deposition, semiconductor films, $\text{CuInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$.