

Структурно-морфологические свойства слоев ZnSe/(Cu-In), полученных термическим испарением

И. Н. ЦЫРЕЛЬЧУК¹, В. Ф. ГРЕМЕНОК², В. В. ХОРОШКО¹

Получены тонкие пленки ZnSe/(Cu-In) последовательным термическим испарением соединения ZnSe и соиспарением Cu и In элементов. Исследование морфологии прекурсоров выявило поверхность, сформированную плотно упакованными мелкими кристаллитами с размерами 0.2–0.4 мкм и шероховатостью в пределах $R_A = 0.24–0.32$ мкм.

Ключевые слова: прекурсор, халькопирит, морфологические свойства.

Consecutive thermal evaporation of ZnSe combination and Cu and In elements evaporation provide ZnSe/(Cu-In) thin films. Studying the morphology of precursors we reveal the surface generated by densely packed small crystalline particles with the size of 0.2–0.4 microns and roughness within $RA = 0.24–0.32$ microns.

Keywords: precursor, thermal evaporation, morphological properties.

Введение

Прогресс современной полупроводниковой электроники во многом определяется как соответствующим выбором исходных материалов для изготовления приборов, так и технологическими методами их получения. И если в начальный период становления полупроводникового приборостроения в качестве исходных материалов использовались, в основном, элементарные полупроводники (Ge, Si) и бинарные соединения (GaAs и др.), то в настоящее время внимание исследователей привлекают многокомпонентные полупроводники. Это обусловлено возможностью изменять их физические свойства (а значит функциональный диапазон и характеристики получаемых приборов) в широких пределах за счет управления атомным составом веществ. Так, например, использование тройных $A^I B^{III} C^{VI}_2$ и более сложных фаз с халькопиритной структурой уже позволило получить тонкопленочные солнечные элементы (СЭ) на основе $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) с рекордной эффективностью до 21% [1]. Дальнейшее улучшение характеристик таких фотопреобразователей лежит на пути исследований взаимосвязи технологических процессов со свойствами конкретных типов структур, а также освоения новых систем на основе $A^I B^{III} C^{VI}_2$ полупроводников. В рамках этих исследований твердые растворы на основе тройных и $A^{II} B^{VI}$ (ZnSe, ZnS, ZnTe) соединений в последнее время привлекают внимание разработчиков приборов на их основе [2–5]. Полупроводники этой группы являются прямозонными материалами, имеют наибольший для известных полупроводников коэффициент оптического поглощения (до 10^5 см^{-1}) и обнаруживают повышенную радиационную стойкость. Кроме того, использование цинка позволяет заменить дорогостоящие материалы как индий и галлий. Показано, что в системе $Cu_{1-x}In_{1-x}Zn_{2x}Se_2$ существует непрерывный ряд твердых растворов, и ширина запрещенной зоны изменяется от 2.67 эВ (ZnSe) до 1.04 эВ ($CuInSe_2$) [3, 5–8], что соответствует теоретическому оптимуму для создания высокоэффективных СЭ [9].

Вместе с тем, широкому практическому применению этих материалов на сегодняшний день препятствует ряд факторов, одним из которых является технологические трудности получения структурно совершенных пленок этих соединений, а также неполная, а иногда и противоречивая информация об их физических свойствах. В последнее время приоритетным направлением в области получения пленок $A^I B^{III} C^{VI}_2$ соединений является использование двухступенчатого технологического цикла – напыление металлов или их бинарных халькогенидов (прекурсоры) с последующей их селенизацией [10–12]. Перспективность такого подхода обусловлена возможностью получения пленок большой площади с контролируемым составом посредством хорошо развитых методов как на первой стадии напыления, так и на второй – реак-

ции с галогеном. При этом актуальными остаются вопросы, связанные с исследованием процессов формирования прекурсоров и их структурно-фазовых характеристик.

Целью настоящей работы являлось исследование кристаллической структуры, атомного состава и морфологии поверхности ZnSe/(Cu-In) пленок, полученных методом термического испарения соединения ZnSe и соиспарения Cu и In элементов. Такая технология может быть использована для развития промышленного метода получения тонких пленок $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Zn}_{2x}\text{Se}_2$, пригодных для создания СЭ.

Экспериментальная часть

Для получения базовых слоев ZnSe/(Cu-In) использовался метод термического испарения. В качестве подложек применялось боросиликатное стекло размером $75 \times 25 \text{ мм}^2$, которое предварительно очищалось кипячением в перекисно-аммиачной среде и промывалось деионизованной водой. Нанесение слоев осуществлялось на вакуумной установке УВН-71П-3, и давление остаточных газов в процессе осаждения составляло $7 \cdot 10^{-4}$ Па. Температура подложек поддерживалась на уровне $100\text{--}120^\circ\text{C}$. Введение цинка в осаждаемые металлические пленки этим способом приводит к сильному загрязнению вакуумной установки. В связи с этим, получение базового слоя, содержащего цинк, осуществлялось методом испарения ZnSe, который испаряется возгонкой с сохранением стехиометрии. Навеска селенида цинка рассчитывалась, исходя из задаваемого состава получаемой пленки, и испарялась из отдельного танталового источника. Ранее было показано [13], что послойное осаждение меди и индия в любой последовательности термическим испарением не приводит к формированию однофазных пленок и должно сопровождаться отжигом, в результате которого происходит диффузия и образование соединений Cu_xIn_y . Соиспарение металлов не требует дополнительной термообработки и позволяет получить прекурсоры с хорошей адгезией к подложке [11; 12]. В связи с этим Cu и In (чистота В3) испарялись из молибденовой лодочки одновременно со средней скоростью 0.05 мкм/мин , и соотношение металлов в пленке определялось величиной заранее подобранных навесок. Конечная толщина слоев ZnSe/(Cu-In) составляла $0.60\text{--}0.75 \text{ мкм}$ с содержанием цинка до 30 атом. %.

Структурные свойства и фазовый состав слоев исследовались методом рентгеновского фазового анализа (РФА) в области $2\theta = 15 \div 100^\circ$ на CuK_α излучении ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) с никелевым фильтром. Идентификация фаз в пленках проводилась сравнением экспериментально установленных межплоскостных расстояний d с данными таблиц JCPDS (карты 05-642, 26-523, 42-1476, 80-0021, 81-1936, 40-1487, 05-0522, 41-0883, 26-0523).

Микрорельеф поверхности, микроструктура и поперечный скол пленок исследовались методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Н-800 (Hitachi, Япония) с разрешением 0.2 нм . Элементный состав материала пленок определялся методом рентгеновской дисперсионной спектроскопии на аппарате "Stereoscan-360" (Великобритания) с EDX спектрометром АН 10000 (Link Analytic, Великобритания) с разрешением 1 мкм^3 и чувствительностью 0.1 атом. %. Качественный и количественный анализ элементного состава поверхности и по глубине выполнялся на сканирующем Оже-микроразонде РНІ-660 (Perkin Elmer) с локальностью 0.1 мкм и чувствительностью 0.1 атом. % на ионном микроразонде IMS-4F (Cameca). Профиль поверхности и среднеарифметическая шероховатость R_A определялась на профилометре UBM.

Результаты и их обсуждение

Исследования фазового состава прекурсоров ZnSe/(Cu-In), осажденных на стекло с различным содержанием компонент, показали, что в таких слоях формируется смесь фаз, состоящая из ZnSe и бинарных соединений типа Cu_xIn_y (рисунок 1, таблица 1). Как видно из данных РФА, в пленках присутствуют интерметаллические соединения $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$, CuIn и селенида цинка, соотношение между которыми зависит от массы испаряемых компонент. Известно, что фаза CuIn (рисунок 1, а) является нестабильной (при комнатной температуре), образованной посредством скоростного диффузионного механизма, согласно которому [14] слой Cu-

In представляет собой нестабильную конфигурацию, легко распадаемую на бинарные соединения типа Cu_xIn_y ($x > y$) с повышением температуры в процессе селенизации.

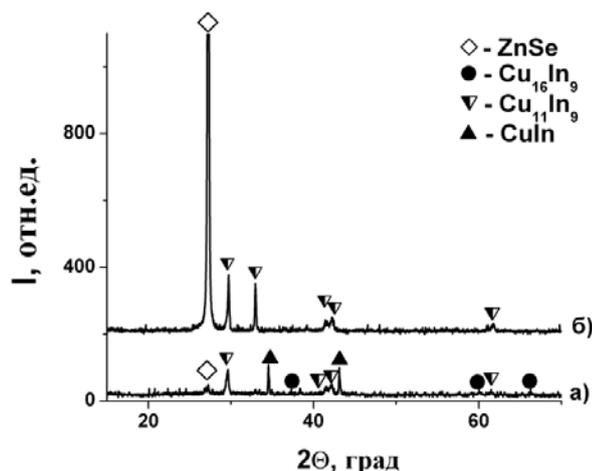


Рисунок 1 – Рентгенограммы базовых слоев ZnSe/(Cu-In) с разным содержанием Zn: а) 0.02; б) 0.69 ат. %

Таблица 1 – Значения межплоскостных расстояний (d) и интенсивности (I) пиков для слоев ZnSe/(Cu-In), рассчитанные из рентгеновских спектров (рисунок 1) и данные для наблюдаемых пиков, согласно таблицам JCPDS

Эксперимент						Данные таблиц JCPDS			
а)			б)			ZnSe	Cu ₁₁ In ₉	Cu ₁₆ In ₉	CuIn
d , Å	2θ , град	I	d , Å	2θ , град	I				
3.2698	27.25	47	3.2686	27.26	2294	3.2729(100)	3.0340(80)		
3.0113	29.64	57	3.0024	29.73	162)	3.0160(80)		
			2.7144	32.97	139		2.7160(80)		
2.5923	34.57	110						2.5960(110)	
2.3987	37.46	27						2.4010(60)	
2.3415	38.41	31						2.3500(20)	
2.1756	41.47	30	2.1701	41.58	32		2.1770(100)		
2.1435	42.12	42	2.1386	42.22	48		2.1450(100)		
2.0951	43.14	98							2.0990(55)
1.5388	60.07	28						1.5390(10)	
1.5033	61.52	8					1.5090(80)		
			1.5008	61.76	29		1.4970(20)		
1.3478	66.27	15						1.4110(60)	

При температурах выше 100 °С стабильна фаза Cu₁₁In₉ и в целом любые другие фазы Cu_xIn_y имеют тенденцию преобразовываться в Cu₁₁In₉ [16]. Ряд авторов [17–19], исследовавших процессы селенизации слоев Cu-In, подчеркивают необходимость наличия в прекурсорах фазы Cu₁₁In₉ для формирования селенизированных стехиометричных пленок высокого структурного качества. В наших исследованиях фаза CuIn распадается с образованием Cu₁₁In₉ при уменьшении концентрации Cu на 3.8 атом. % (соотношение Cu/In = 1.11) (рису-

нок 1, б), таблица 2). Вероятно, это является следствием более полного перемешивания потоков элементов в процессе термического испарения.

Таблица 2 – Результаты исследования элементного состава прекурсоров ZnSe/(Cu-In)

Номер образца	Cu, ат. %	In, ат. %	Zn, ат. %	Se, ат. %
а	55.25	44.30	0.02	0.43
б	59.91	39.43	0.16	0.50
в	53.45	44.86	0.36	1.33
г	51.43	46.29	0.69	1.59
д	51.08	46.26	1.25	1.41

Элементный состав материала пленок определялся методом рентгеновской дисперсионной спектроскопии с разрешением 1 \AA и чувствительностью 0.1 атом. %.

Каких-либо дополнительных рефлексов от Zn-содержащих фаз с иной стехиометрией на рентгенограммах не обнаружено. Это указывает на то, что ZnSe не взаимодействует с Cu и In на стадии формирования базовых слоев.

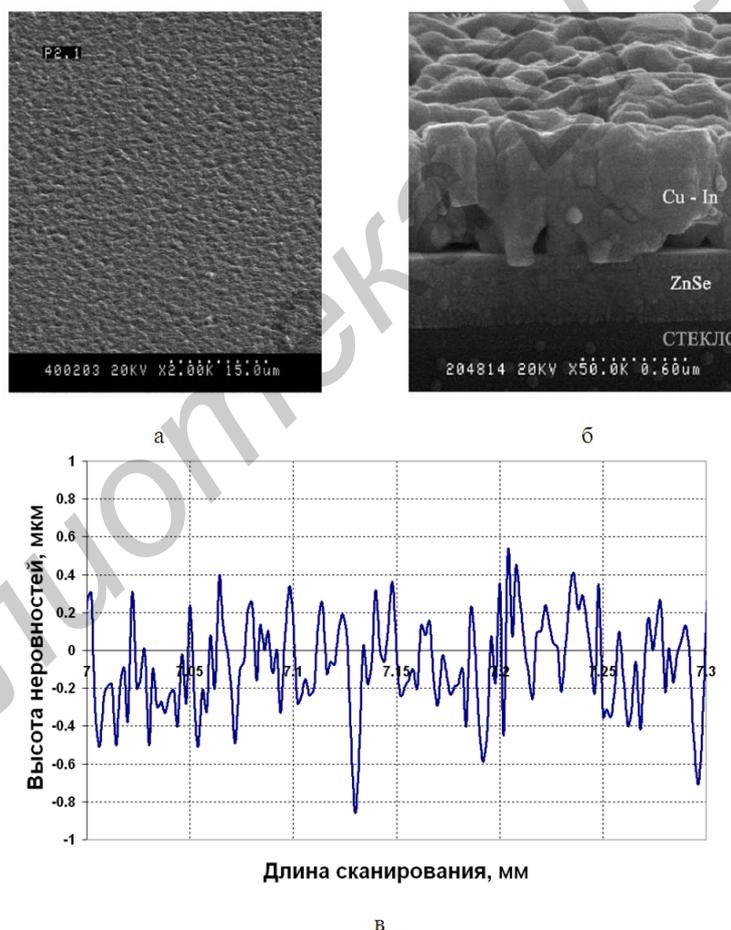


Рисунок 2 – Типичная микрофотография поверхности (а), поперечного скола (б) и профиль поверхности (в) пленки ZnSe/(Cu-In)

Следует отметить, что при использовании пленок $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Zn}_{2x}\text{Se}_2$ для создания солнечных элементов их морфология как на стадии формирования прекурсоров, так и после селенизации, является аспектом первостепенной важности, т.к. оптическая длина пути падающего света, рассеянного на текстурированной поверхности поглощающих слоев, увеличивается [20], а следовательно, возрастает время жизни носителей заряда. Показано [16], что для создания тонкопленочных СЭ на основе CuInSe_2 с эффективностью фотопреобразования бо-

лее 15% пленки тройного соединения должны обладать низкими значениями среднеарифметической шероховатости в пределах 0.20–1.00 мкм. Это показывает, что высокая эффективность гладких пленок является следствием низкой плотности границ раздела и однородного распределения размеров зерен. Значения шероховатости, полученные нами на профилометре UBM, для прекурсоров ZnSe/(Cu-In) находились в пределах $R_A = 0.24\text{--}0.32$ мкм (рисунок 2, а)), что удовлетворяет литературным данным.

Исследование морфологии и поперечного скола слоев ZnSe/(Cu-In) выявило поверхность, сформированную плотно упакованными мелкими кристаллитами со средними размерами 0.2–0.4 мкм. Кристаллиты Cu-In не имели четкой огранки, однако их направление роста сильно ориентировано перпендикулярно плоскости подложки, что четко видно на поперечном сечении (рисунок 2, б)). Видимых изменений морфологии поверхности при изменении соотношения компонент в пленках (толщины слоя ZnSe) не обнаружено (рисунок 2, в)). На профиле распределения элементов по толщине слоя наблюдали неравномерное распределение элементов по глубине и наличие повышенной концентрации индия на поверхности, что, возможно, обусловлено процессами конденсации паров In на подложке в процессе напыления.

Содержание Cu и In уменьшается в области, соответствующей переходному слою ZnSe/(Cu-In) (рисунок 3), а концентрация Zn и Se в области подложки возрастает. Такой характер распределения элементов свидетельствует о том, что ZnSe не растворяется в металлических составляющих.

Предварительные исследования селенизированных базовых слоев показали возможность получения пленок $Zn_{2-2x}Cu_xIn_xSe_2$ со структурой халькопирита или сфалерита, размерами кристаллитов более 3 мкм и однородным распределением компонент по толщине слоев [15].

Выводы

Тонкие пленки ZnSe/(Cu-In) получены последовательным термическим испарением соединения ZnSe и соиспарением Cu и In элементов. Исследование морфологии прекурсоров выявило поверхность, сформированную плотно упакованными мелкими кристаллитами с размерами 0.2–0.4 мкм и шероховатостью в пределах $R_A = 0.24\text{--}0.32$ мкм. Установлено, что фазовый состав базовых слоев ZnSe/(Cu-In) формируется смесью фаз, состоящих из ZnSe и бинарных соединений типа Cu_xIn_y , и зависит от массы испаренных материалов.

Литература

- 1 Ward, J.S. A 21.5% Efficient Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Concentrator Solar Cell / J.S. Ward, K. Ramanathan, F.S. Hasoon [et. al] // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2002. – V. 10. – P. 41–46.
- 2 Rud', V.Yu. Photosensitivity of Thin-Film Structures Based on (CuInSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x} Solid Solutions / V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', R.N. Bekimbetov [et. al] // Semiconductors. – 2000. – V. 34. – № 5. – P. 558–562.
- 3 Rud', Yu.V. Formation and Investigation of Photosensitive Structures Based on Laser-Deposited CuInSe₂ – 2ZnSe Films / Yu.V. Rud', V.F. Gremenok, V.Yu. Rud' [et. al] // Phys. Stat. Sol (a). – 2001. – V. 188. – № 3. – P. 1077–1085.
- 4 Nishiwaki, S. Preparation of Zn doped Cu(In,Ga)Se₂ thin films by physical vapor deposition for solar cells / S. Nishiwaki, T. Saton, Y. Hashimoto, S. Shimakawa [et. al] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2003. – V. 77. – P. 359–368.
- 5 Durante, C.A. Lattice Parameters and Optical Energy Gap of Pure and Doped (Cu-InSe₂)_x(ZnSe)_{1-x} / C.A. Durante, S.M. Wasim, E. Hernandez // Cryst. Res. Technol. – 1996. – V. 31. – Special Issue 2. – P. 241–246.
- 6 Gremenok, V.F. Crystals and Thin Films of Zn_{2-2x}Cu_xIn_xSe₂ Solid Solutions: Structural and Physical Properties / V.F. Gremenok, W. Schmitz, I.V. Bodnar [et. al] // Jap. J. Appl. Phys. – 2000. – V. 39. – Sup. 39–1. – P. 277–278.
- 7 Bodnar, I.V. Optical Properties of the (CuInSe₂)_x 2(ZnSe)_{1-x} and (CuInTe₂)_x 2(ZnTe)_{1-x} Solid Solutions / I.V. Bodnar, V.F. Gremenok // Journal of Applied Spectroscopy. – 2003. – V. 70 – № 3. – P. 427–430.

- 8 Bodnar, I.V. Preparation and Investigation of $(\text{CuInSe}_2)_x(\text{ZnSe})_{1-x}$ and $(\text{CuInTe}_2)_x(\text{ZnTe})_{1-x}$ Solid Solution Crystals / I.V. Bodnar, V.F. Gremenok, W. Schmitz [et. al] // *Journal of Crystal Research and Technology*. – 2004. – V. 39. – № 4. – P. 301–307.
- 9 Goetzberger, A. Photovoltaic materials, history, status and outlook / A. Goetzberger, C. Hebling, H.W. Schock // *Material Science and engineering*. – 2003. – V. 40. – P. 1–46.
- 10 Kazmerski, L.L. Photovoltaics: a review of cell and module technologies / L.L. Kazmerski // *Renewable and sustainable energy reviews*. – 1997. – V. 1. – № 1, 2. – P. 71–170.
- 11 Rau, U. Properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ heterojunction solar cells – recent achievements, current understanding, and future challenges / U. Rau, H.W. Schock // *Appl. Phys. A*. – 1999. – V. 69. – № 131–147. – P. 32–147.
- 12 Rau, U. $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells / U. Rau, H.W. Schock // *Series of Photoconversion of Solar Energy*. – 2001. – V. 1. – P. 277–345.
- 13 Gossila, M. Investigation of thin films of the Cu-In and CuInS_2 system / M. Gossila, H.-E. Mahnke, H. Metzner // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 361–362. – P. 56–60.
- 14 Guillen, C. Structure, morphology and photoelectrochemical activity of CuInSe_2 thin films as determined by the characteristics of evaporated metallic precursors / C. Guillen, J. Herrero // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2002. – V. 73. – P. 141–149.
- 15 Гременок, В.Ф. Анализ структуры и состава пленок $\text{Zn}_{2x}\text{Cu}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$, полученных методом селенизации / В.Ф. Гременок, Е.П. Зарецкая, О.Н. Сергеева // *Поверхность*. – 2004. – № 7. – С. 45–50.
- 16 Guillen, C. Semiconductour CuInSe_2 formation by close-spaced selenization processes in vacuum / C. Guillen, J. Herrero // *Vacuum*. – 2002. – V. 67. – № 3–4. – P. 659–664.
- 17 Brattacharyya, D. Formation of CuInSe_2 by the selenization of sputtered Cu/In layers / D. Brattacharyya, I. Forbes, F.O. Adurodija [et. al] // *Journal of Materials Science*. – 1997. – V. 32. – P. 1889–1894.
- 18 Caballero, R. CuInSe_2 Formation by selenization of sequentially evaporated metallic layers / R. Caballero, C. Guillen // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2005. – V. 86. – № 1. – P. 1–10.
- 19 Hermann, A.M. Deposition of smooth $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ films from binary multilayers / A.M. Hermann, M. Mansour, V. Badri [et. al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 361–362. – P. 74–78.
- 20 Бутиков, Е.И. Оптика: учеб. пособие для вузов / под ред. Н.И. Калитеевского. – М.: Высшая школа, 1986. – 512 с.

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

Поступило 08.11.11

²НПЦ Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси