

УДК 539.216.2

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $(\text{CuInSe}_2)_x-(2\text{ZnSe})_{1-x}$** 

И.Н. ЦЫРЕЛЬЧУК, В.В. ХОРОШКО, В.Ф. ГРЕМЕНОК\*, В.А. ИВАНОВ\*

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники  
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь**\*ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»  
П. Бровка, 19, Минск, 220072, Беларусь**Поступила в редакцию 15 октября 2013*

Проведено исследование зависимостей удельного сопротивления и термоэдс пленок  $\text{Cu}(\text{In,Zn})\text{Se}_2$  от элементного состава и температуры. Температурные зависимости удельного сопротивления были измерены в температурном интервале  $T = 80 \dots 420$  К. Термоэлектрические свойства пленок исследовались при комнатной температуре с разницей температур между «горячим» и «холодным» концами зондов  $\Delta T = 30$  К. Исследованы зависимости удельного сопротивления и коэффициентов термоэдс пленок от концентрации атомов Zn и взаимосвязь между коэффициентом термоэдс пленок и их удельным сопротивлением.

*Ключевые слова:* тонкие пленки, удельное сопротивление, термоэдс.

**Введение**

Фотовольтаический способ преобразования солнечного излучения признан одним из наиболее перспективных способов получения экологически чистой электроэнергии. Создание тонкопленочных фотовольтаических устройств в высокоразвитых странах Европы, США и Японии выделилось в самостоятельную отрасль электронной промышленности (PV-industry), развивающуюся ускоренными темпами. Экономически рентабельным в настоящее время является производство электроэнергии с помощью тонкопленочных фотопреобразователей. Развитие PV-отрасли промышленности непосредственно связано с поиском и исследованием новых материалов, позволяющих расширить и дополнить спектр свойств уже освоенных материалов. Многокомпонентные полупроводниковые соединения со структурой халькопирита (в особенности  $\text{CuInSe}_2$ ) вызывают особый интерес с точки зрения их использования в качестве поглощающего слоя в солнечном элементе (СЭ). Так, например, использование тройных  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  и более сложных фаз с халькопиритной структурой уже позволило получить в лабораторных условиях тонкопленочные солнечные элементы на основе  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) с рекордной эффективностью до 21 % [1]. Производимые промышленно СЭ на основе CIGS тонких пленок имеют гораздо меньшую эффективность (12–14 %), но необходимо учитывать, что кроме такого важного параметра, как эффективность фотопреобразования, для промышленных солнечных элементов более важным параметром будет являться соотношение долл. США/Вт мощности при покупке солнечной батареи. Наиболее привлекательные на данный момент, с точки зрения последнего соотношения, тонкопленочные модули СЭ [2] STN-125, STN-130, STN-135, STN-140 производства американской компании Stion с пиковым значением мощностей 125 Вт, 130 Вт, 135 Вт и 140 Вт соответственно [3] будут стоить от 0,814 до 0,9 долл. США/Вт.

Дальнейшему удешевлению тонкопленочных СЭ существенно препятствует использование дорогостоящих материалов при производстве тонких пленок, таких как галлий и

индий. И если в 2002 году стоимость 1 кг индия составляла всего порядка 90 долл. США, то в 2013 году, с развитием технологий сенсорных экранов, она колеблется в диапазоне от 600 до 800 долл. США в зависимости от производителя [4]. Стоимость галлия в 2013 году составляет приблизительно 300 долл. США за килограмм [5]. Таким образом актуальной является задача поиска новых материалов по своим физическим свойствам сходным с CIGS, но при этом дешевыми. Также для улучшения КПД СЭ ширина запрещенной зоны получаемых полупроводниковых соединений должна находиться в диапазоне 1,3–1,5 эВ. Замещение  $\text{CuInSe}_2$  на его четверной аналог  $(\text{CuInSe}_2)_x-(2\text{ZnSe})_{1-x}$  позволяет получить материал с физическими характеристиками, плавно изменяемыми в зависимости от химического состава. Ширина запрещенной зоны  $(\text{CuInSe}_2)_x-(2\text{ZnSe})_{1-x}$  в зависимости от состава ( $0 < x < 1$ ) меняется в пределах от 1,04 до 2,67 эВ [6], что совпадает с теоретическим оптимумом. В то же время на данный момент стоимость килограмма цинка составляет менее 12 долл. США [7], поэтому задача исследования характеристик системы  $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$  актуально для создания дешевых высокоэффективных фотопреобразователей.

### Методика эксперимента

Для получения базовых слоев Cu-In-Zn использовался метод термического испарения. Осаждение слоев Cu-In-Zn методом термического испарения осуществлялось на подложки из боросиликатного стекла. Подложки предварительно очищались кипячением в перекисно-аммиачной среде и промывались деионизованной водой. Нанесение Cu-In-Zn осуществлялось на вакуумной установке УВН-71П-3. Давление остаточных газов в процессе осаждения металлов составляло  $8,7 \times 10^{-4}$  Па. Температура подложек поддерживалась на уровне 100–120 °С. Навески металлов чистоты В3 распрыскивались из молибденовой лодочки одновременно со средней скоростью 0,5 мкм. Для получения пленок различного элементного состава соотношение навесок Cu/In/Zn варьировалось в пределах (0,1÷0,5)/1/1. Толщина осажденных слоев составляла 600–750 нм. 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 селенида цинка  $\text{ZnSe}$ , который испаряется возгонкой с сохранением стехиометрии. Навеска селенида цинка рассчитывалась исходя из задаваемого состава получаемой пленки. Селенид цинка испарялся из отдельного танталового испарителя. Первая стадия селенизации осуществлялась при температуре 240–270 °С в течение 10–30 мин, вторая стадия – при температуре 460–540 °С в течение 10–50 мин.

Удельное сопротивление было измерено методом Ван-дер-Пау [8]. Для получения электрических контактов к пленкам при исследовании температурных зависимостей электропроводности применялся токопроводящий клей «Leit-C», с помощью которого к исследуемой пленке приклеивались медные проводники.

### Результаты и их обсуждение

Проведено исследование зависимостей удельного сопротивления и термоэдс пленок  $\text{Cu}(\text{In},\text{Zn})\text{Se}_2$  (CIZS) от фазового состава и температуры.

На рис. 1 приведены вольтамперные характеристики при различных температурах электрических контактов «пленка CIZS – медный проводник», приклеенный к пленке клеем «Leit-C». Линейность характеристик свидетельствует об омичности исследуемых контактов. Различные наклоны характеристик обусловлены температурной зависимостью электрического сопротивления пленок CIZS.

Температурные зависимости удельного сопротивления были измерены в температурном интервале  $T = 80 \dots 420$  К. Измерения температурных зависимостей удельного сопротивления проводились в вакуумной камере при повышении температуры пленок после их предварительного охлаждения жидким азотом до температуры 80 К.

Термоэлектрические свойства пленок исследовались при комнатной температуре с разницей температур между «горячим» и «холодным» концами зондов  $\Delta T = 30$  К [9]. Измерение величины термоэдс проводилось электронным вольтметром, имеющим высокий

входной импеданс. В связи с тем, что исследуемые пленки обладали некоторой неоднородностью распределения физических свойств по поверхности, измерения проводились в десяти точках и за результирующее значение термоэдс принималось среднеарифметическое значение. Были исследованы зависимости удельного сопротивления и коэффициентов термоэдс пленок от концентрации атомов Zn и взаимосвязь между коэффициентом термоэдс пленок и их удельным сопротивлением. Для построения всех графических зависимостей был применен метод аппроксимации полиномом второй степени.

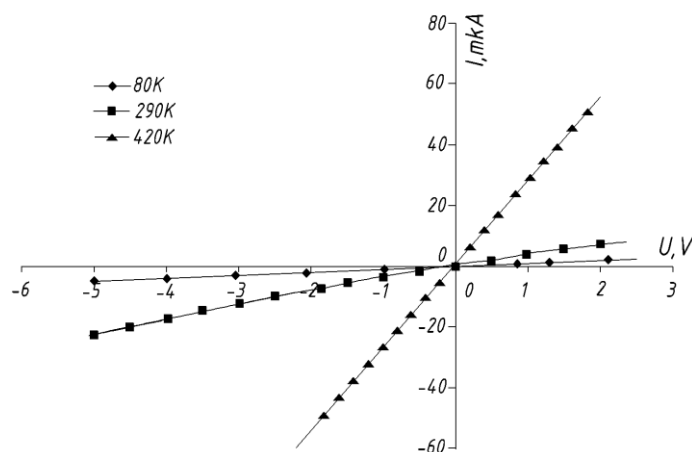


Рис. 1. Вольтамперные характеристики электрических контактов пленка CIZS – токопроводящий клей «Leit-C» при различных температурах

Так как пленки CIZS являются высокодефектными полупроводниками с большим числом собственных дефектов, образующихся при формировании пленки в указанном выше технологическом процессе, то данные полупроводники относятся к компенсированным полупроводникам и их степень компенсации определяет в значительной мере величину удельного сопротивления. Величина коэффициента термоэдс для полупроводников, в которых присутствуют одновременно донорные и акцепторные энергетические уровни, образованные соответствующими собственными дефектами может быть определена из выражения 1 [10]:

$$\alpha = -\frac{k}{\sigma} \left[ \mu_n n \left( S + \frac{5}{2} - \ln \frac{n}{N_c} \right) - \mu_p p \left( S + \frac{5}{2} - \ln \frac{p}{N_v} \right) \right], \quad (1)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $\sigma$  – проводимость,  $\mu$  – подвижность носителей заряда,  $n, p$  – концентрации носителей заряда,  $S$  – механизм рассеяния носителей заряда,  $N_c, N_v$  – эффективная плотность состояний в зонах проводимости и валентной.

Согласно (1), величина  $\alpha$  увеличивается с уменьшением проводимости (с ростом удельного сопротивления). Рост удельного сопротивления обусловлен повышением степени компенсации, что связано с ростом концентраций собственных дефектов, образующих донорные и акцепторные энергетические уровни в запрещенной зоне.

Все исследованные пленки CIZS имели  $p$ -тип проводимости, т.е. преимущественная концентрация дефектов носила акцепторный характер. Значения коэффициентов термоэдс находились в интервале  $\alpha = 6 \dots 180$  мкВ/К, а величина удельного сопротивления в интервале  $\rho = 2 \cdot 10^0 \dots 2 \cdot 10^{+2}$  Ом/см в зависимости от концентрации атомов цинка. На рис. 2 приведена зависимость удельного сопротивления пленок CIS от концентрации атомов цинка.

При повышении концентрации атомов цинка удельное сопротивление слабо уменьшается. Следует отметить, что пленки CIZS имеют большее удельное сопротивление, чем пленки CIS. Это обусловлено тем, что атомы цинка образуют в кристаллической решетке дефекты замещения типа атом цинка на месте атома меди ( $Zn_{Cu}$ ) и (или) атом цинка на месте атома индия ( $Zn_{In}$ ). Удельное сопротивление пленок зависит от соотношения между концентрациями этих дефектов (не учитывая остальные типы дефектов).

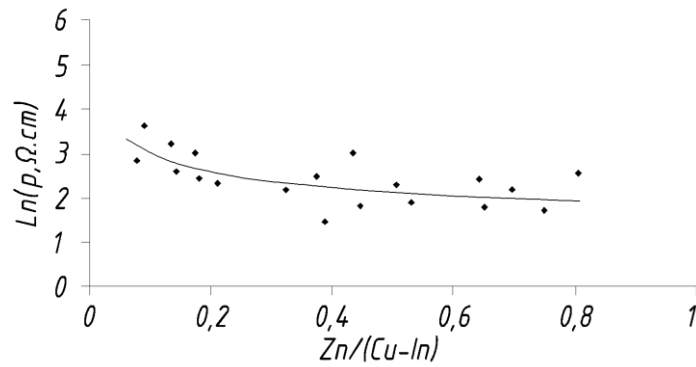


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления пленок CIZS при комнатной температуре от концентрации атомов цинка

На рис. 3 приведена зависимость коэффициента термоэдс  $\alpha$  от концентрации атомов Zn в пленке.

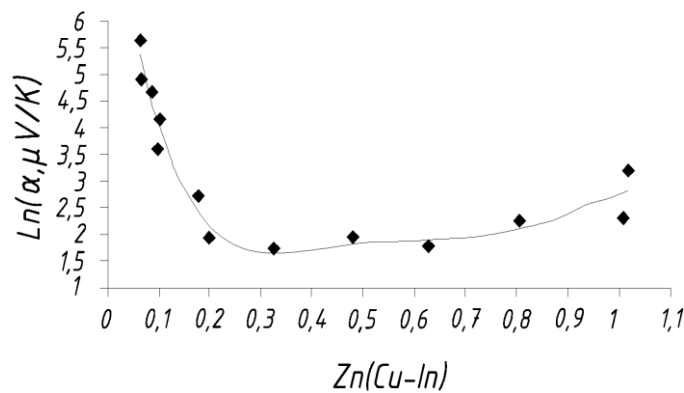


Рис. 3. Зависимость коэффициента термоэдс  $\alpha$  пленок p-CIZS при комнатной температуре от концентрации атомов цинка

Из рисунка видно, что с ростом концентрации Zn величина  $\alpha$  сначала резко уменьшается, а затем медленно растет. Минимальное значение величины термоэдс соответствует концентрации атомов Zn ~13 ат. %. Так как подвижности  $\mu_n$  и  $\mu_p$  для данных пленок имеют очень малую величину, то, согласно выражению (1), уменьшению величины  $\alpha$  должен соответствовать либо рост проводимости пленок (уменьшение удельного сопротивления), либо уменьшению разности между концентрациями электронов и дырок, пропорциональных концентрациям донорных и акцепторных уровней, создаваемых в пленках соответствующими собственными дефектами.

На рис. 4 приведена зависимость коэффициента термоэдс от удельного сопротивления пленок ( $\rho$ ).

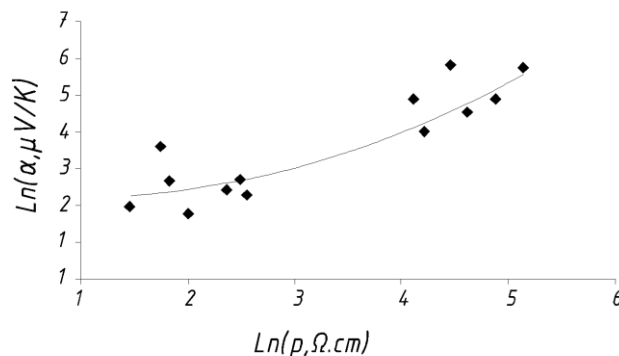


Рис. 4. Зависимость коэффициента термоэдс пленок p-CIZS от их удельного сопротивления при комнатной температуре

Из рисунка видно, что с ростом удельного сопротивления величина коэффициента термоэдс монотонно увеличивается.

Из приведенного выше обсуждения можно сделать вывод, что уменьшение коэффициента термоэдс, приведенное на рис. 3 связано с уменьшением разности между концентрациями свободных электронов и дырок, создаваемых соответствующими собственными дефектами. Поэтому повышение концентрации атомов Zn в пленках CIZS приводит к образованию наиболее вероятных дефектов замещения типа атом цинка на месте атома меди ( $Zn_{Cu}$ ) или атом цинка на месте атома индия ( $Zn_{In}$ ). Если основываться на неизоэлектронном характере замещения атомов, то дефекты типа  $Zn_{Cu}$  вероятнее всего образуют донорные уровни в запрещенной зоне, а дефекты типа  $Zn_{In}$  – акцепторные уровни. Тогда при малых концентрациях атомов цинка образуются преимущественно дефекты типа  $Zn_{Cu}$ , что приводит к росту числа свободных электронов и как следствие к уменьшению коэффициента термоэдс. При концентрации атомов цинка  $> 13$  ат. % он все в большей степени начинает замещать в кристаллической решетке атомы индия, что приводит к росту концентрации дефектов типа  $Zn_{In}$ . При этом повышается концентрация дырок и величина  $\alpha$  начинает медленно увеличиваться с ростом концентрации атомов цинка.

Для определения энергий активации энергетических уровней, созданных в запрещенной зоне собственными дефектами, были исследованы температурные зависимости электропроводности пленок CIZS в температурном интервале  $\Delta T = 80 \dots 380$  К. Температурные зависимости регистрировались при повышении температуры образцов после предварительного охлаждения их до температуры жидкого азота. Расчет энергии активации энергетических уровней, создаваемых в запрещенной зоне собственными дефектами проводился по формуле (2) для примесной электропроводности:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{kT}\right), \quad (2)$$

где  $\Delta E_a$  – энергия активации энергетического уровня, являющегося преобладающим источником свободных носителей заряда при данной температуре. Роль примеси играют собственные дефекты замещения типа  $Zn_{Cu}$  и  $Zn_{In}$ . Были исследованы температурные зависимости пленок с различной концентрацией атомов цинка. Значения энергий активации определялись по наклону прямолинейных участков в построенных зависимостях  $\ln \sigma = f(1000/T)$ .

На рис. 5 приведены типичные температурные зависимости электропроводности для пленок CIZS с различными концентрациями атомов цинка. Было установлено, что в области температур  $80 \dots 160$  К электропроводность слабо зависела от температуры и только при температуре, большей  $170$  К электропроводность начинала сильно увеличиваться. Поэтому на рис. 5 приведены зависимости электропроводности в соответствующем интервале температур. Рассчитанные значения энергий активации для исследованных пленок позволили сделать вывод, что дефекты типа  $Zn_{Cu}$  образуют в запрещенной зоне донорные энергетические уровни с энергией активации  $\Delta E_a = 0,18$  эВ, а дефекты типа  $Zn_{In}$  образуют акцепторные уровни с энергией активации  $\Delta E_a = 0,23$  эВ.

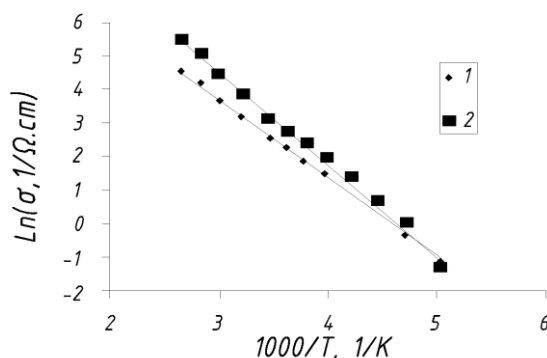


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности для пленок с концентрацией цинка: 1 – 2,68 ат. %, 2 – 18,51 ат. %.

## Заклучение

В результате проведенных исследований было установлено, что введение в исходную пленку  $\text{CuInSe}_2$  атомов цинка приводит к образованию собственных дефектов замещения типа  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  и  $\text{Zn}_{\text{In}}$ , создающих в запрещенной зоне соответственно донорные и акцепторные энергетические уровни. При небольших концентрациях атомов цинка ( $< 13$  ат. %) образуются донорные уровни с энергией активации  $\Delta E_a = 0,18$  эВ, а при концентрации атомов цинка более 13 ат.% образуются акцепторные уровни с энергией активации  $\Delta E_a = 0,23$  эВ. Образование этих уровней приводит к увеличению степени компенсации и, как следствие, к росту удельного сопротивления пленок CZTS. Исходя из этого можно сделать вывод, что добавление к исходному соединению CIS атомов цинка приводит к увеличению ширины запрещенной зоны и коэффициента оптического поглощения, что в целом приводит к повышению эффективности создаваемых фотоэлектрических преобразователей.

## ELECTRICAL PROPERTIES OF THIN FILMS OF SEMICONDUCTOR SOLID SOLUTIONS $(\text{CuInSe}_2)_x\text{-(2ZnSe)}_{1-x}$

I.N. TSYRELCHUK, V.V. KHOROSHKO, V.F. GREMENOK, V.A. IVANOV

### Abstract

Dependences of resistivity and thermal e.m.f. of the  $\text{Cu(In,Zn)Se}_2$  films on the phase composition and temperature were studied. The temperature dependence of the resistivity in the temperature range of  $T = 8...420$  K were measured. The dependence of films resistivity and their thermal e.m.f. coefficient on the concentration of Zn atoms and the correlation between films thermal e.m.f. coefficient and their resistivity were investigated.

### Список литературы

1. Ward J.S., Ramanathan K., Hasoon F.S. et. al. // Prog. Photovolt. Res. Appl. 2002. Vol. 10. P. 41–46.
2. Free Solar Panel Price Survey//Civicsolar Corpotation [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.civicsolar.com/products/solar-panels/?solrsort=fs\\_price\\_watt\\_break\\_1\\_0%20asc](http://www.civicsolar.com/products/solar-panels/?solrsort=fs_price_watt_break_1_0%20asc). – Дата доступа: 02.10.2013
3. Datasheet // Stion Corporation [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.stion.com/wp-content/uploads/2013/02/300-003-000-Rev-B\\_Product-Data-Sheet-STN-Module-125-140-1.pdf](http://www.stion.com/wp-content/uploads/2013/02/300-003-000-Rev-B_Product-Data-Sheet-STN-Module-125-140-1.pdf). Дата доступа: 02.10.2013.
4. MetallMarket// Metall Pages [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.metalpages.com/metalprices/indium/>. – Дата доступа: 02.10.2013.
5. MetallMarket// Metall Pages [Электронный ресурс]. –Режим доступа: <http://www.metalpages.com/metalprices/gallium/>. – Дата доступа: 02.10.2013.
6. Цырельчук И.Н., Хорошко В.В., Гременок В.Ф. и др. // Проблемы физики, математики и техники. 2013. №1 (14) С. 33–36.
7. Уральский промышленный форум// Pulscenp [Электронный ресурс] – Режим доступа: [http://msk.pulscen.ru/products/tsink\\_zn\\_khimicheski\\_chisty\\_khch\\_12418364](http://msk.pulscen.ru/products/tsink_zn_khimicheski_chisty_khch_12418364). – Дата доступа: 02.10.2013.
8. Поклонский Н.А. Четырехзондовый метод измерения электрического сопротивления полупроводниковых материалов. Минск, 1998.
9. Иванов В.А., Гременок В.Ф., Зарецкая Е.П. и др. // Труды междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела». Минск, 23–26 октября 2007 г. С. 24–26.
10. Schaffler R., Klose M., Brieder M. et.al // Material Science Forum. 1995. Vols. 173–174. P. 135–140.