

УДК 537.221:537.221

О.М. Варцаб'юк, І.Г. Орлецький, А.Й. Савчук, П.М. Горлей,  
Ю.В. Воробйов \*, О.Ю. Салюк \*\*

## Оптичні та структурні властивості тонких плівок $\text{CuInS}_2$

*Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, Чернівці*

*\*Керетарське відділення CINVESTAV, Керетаро, Мексика*

*\*\*НТУУ "Київський політехнічний інститут", Київ*

Отримано тонкі плівки халькопіритних напівпровідникових матеріалів  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  з параметрами, що відповідають, а по значенню коефіцієнта поглинання, навіть переважають існуючі аналоги. Показано, що шляхом зміни молярних співвідношень  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  і  $[\text{S}]/[\text{Cu}]$  в розчині  $\text{CuInS}_2$  можна керувати типом провідності та величиною питомого опору досліджуваного матеріалу.

**Ключові слова:** коефіцієнт поглинання, халькопіритні напівпровідникові матеріали, тіомочевина.

*Стаття поступила до редакції 18.05.2001; прийнята до друку 4.09.2001.*

### I. Вступ

У даний час енергозабезпечення відноситься до ряду актуальних і найбільш гострих проблем сучасності. Перспектива застосування халькопіритних напівпровідникових матеріалів  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  в якості високоефективних сонячних елементів забезпечує необхідність проведення досліджень з технології створення тонких плівок сполуки  $\text{CuInS}_2$  та вивчення їх оптичних і електричних властивостей [1-3]. Частковому вирішенню цієї задачі присвячена дана робота.

### II. Технологічні аспекти

Тонкі плівки  $\text{CuInS}_2$  отримувалися методом пульверизації з наступним піролізом. Блок-схема установки для піролізу розпиленого розчину, яка використовувалася нами, представлена на рис. 1. Метод оснований на розпиленні на

нагріту підкладку водних розчинів солей  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  (тіомочевина), молярний склад яких відповідав 0,1М. Розпилення хімічного розчину здійснювалося за допомогою пульверизатора із використанням газу-носія азоту.

Після приготування розчинів їх змішували в посудині у різних молярних співвідношеннях  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  і  $[\text{S}]/[\text{Cu}]$ . Змішування розчинів проводилося у певній послідовності: розчин  $\text{CuCl}_2$  додавали до тіомочевини, а вже після цього добавляли розчин  $\text{InCl}_3$ , що пов'язано з можливістю випадання осаду.

Молярне співвідношення тіомочевини в розчині змінювалося в межах від 3,7 до 4,1 для  $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]/[\text{CuCl}_2]$  і від 0,8 до 1,2 для молярних пропорцій  $[\text{CuCl}_2]/[\text{InCl}_3]$ , відповідно.

Температура підкладки підтриму-

Таблиця. 1

Параметри плівок CuInS<sub>2</sub>.

	Cu:In:S	$\rho$ , Ом·см	$N_{\text{эф}}$ , м <sup>-3</sup>	$\mu$ , м <sup>2</sup> /В·с
Дані роботи [2]	0,9: 1: 3	6,3	$3,8 \cdot 10^{16}$	2,6
	1: 1: 3	2,0	$2,7 \cdot 10^{17}$	11,6
	1,1: 1: 3	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{19}$	5,8
Наші результати	1,1: 1: 3.7	1,02	$3,9 \cdot 10^{17}$	2,8
	1: 1: 3	0,24	$5,5 \cdot 10^{18}$	5,0

валася в діапазоні між 200-450<sup>0</sup>С на певному рівні за допомогою приладу із зворотнім зв'язком, що регулює підведення основного потоку теплової енергії.

Перед напленням підкладки обезжирювали в перекисно-аміачному розчині і після цього промивали дистильованою водою, висушуючи в потоці гарячого повітря.

В середньому товщина плівок становила 0,3 – 0,9 мкм в залежності від типу підкладки, температури проведення процесу і часу наплення, який становив 10-20 хвилин.

### III. Результати досліджень і їх обговорення

Якість плівок контролювалася X-променевими методами в залежності від типу підкладки, її температури і молярного складу вихідного розчину. Результати X-променевих досліджень приведено на рис. 2 для плівок CuInS<sub>2</sub>, вирощених на двох типах підкладок – сіталі (а) та кварцовому склі (в). Літературні дані представлені на рис. 2б [2]. Порівняння приведених діаграм свідчить про те, що вирощені нами плівки при співвідношенні компонентів у розчині [S:Cu:In] = 3,9:1:1

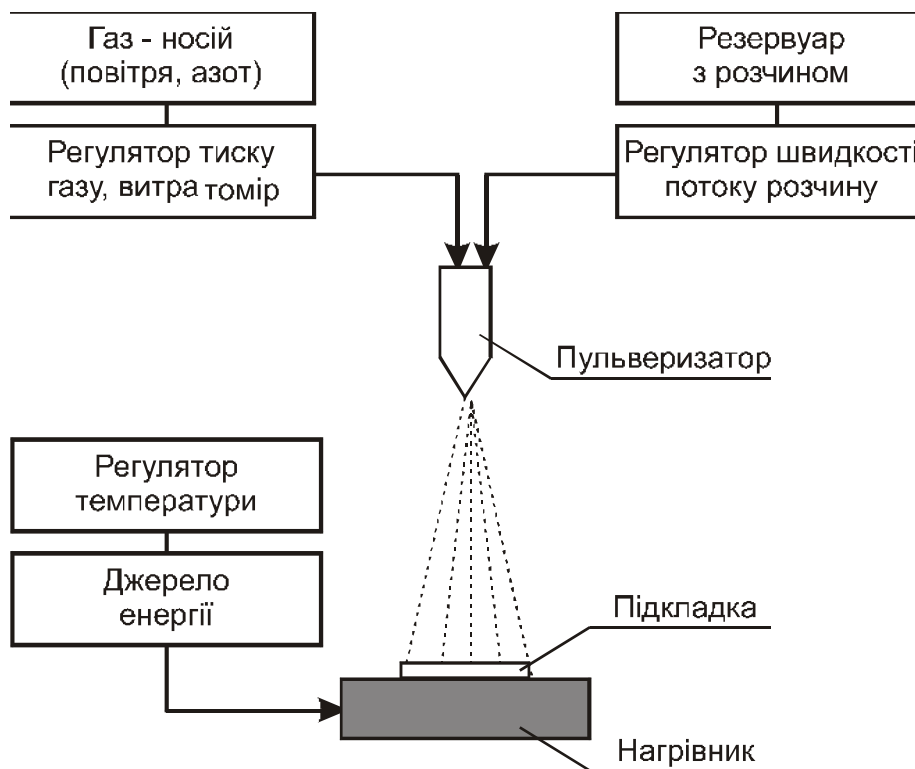


Рис. 1. Блок-схема установки для нанесення плівок методом пульверизації.

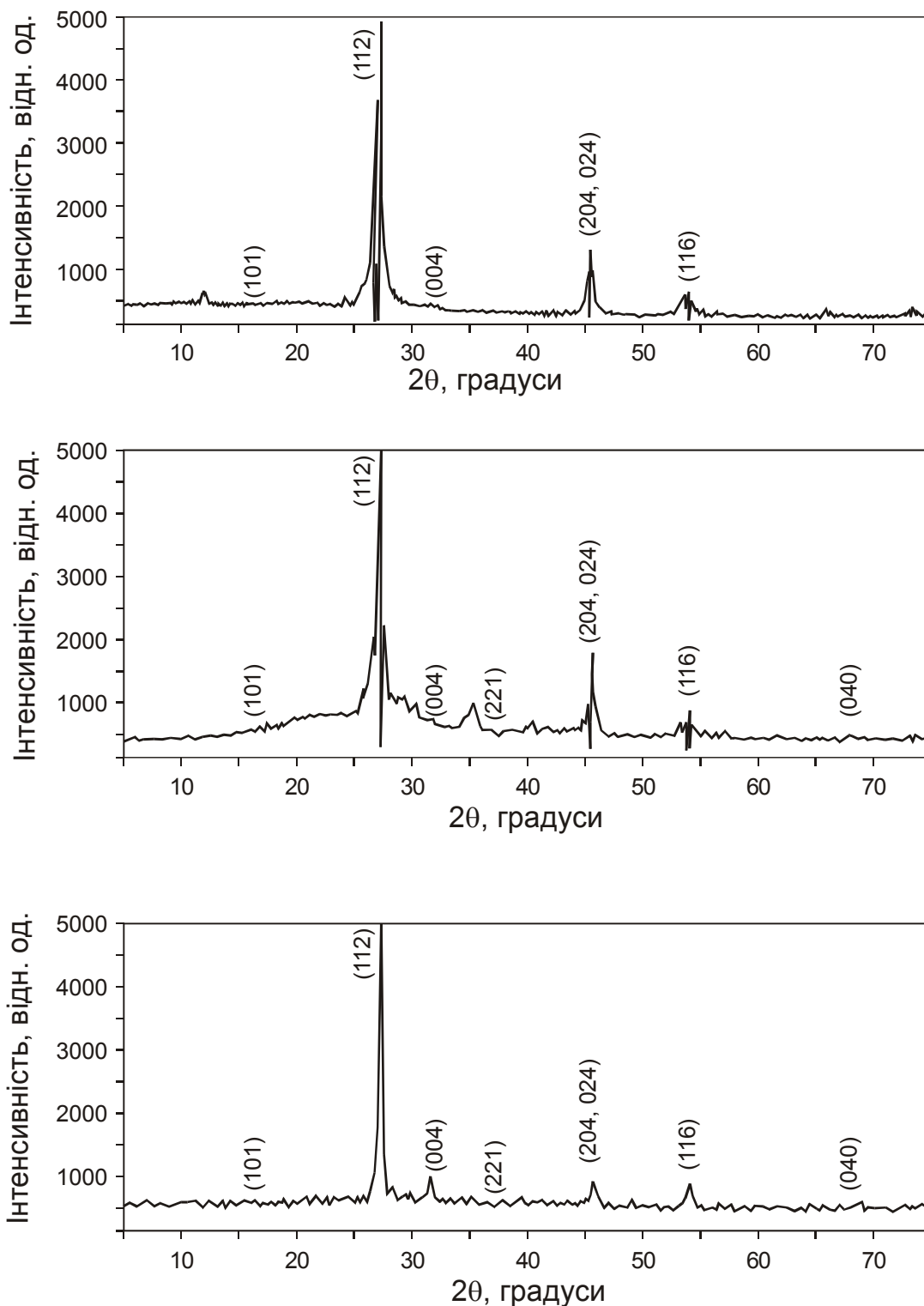


Рис. 2. Рентгеноструктурний дифракційний спектр плівок  $\text{CuInS}_2$ : а – для плівок на сіталі; б – дані [2], в – для плівок на склі.

відповідають халькопіритній структурі  $\text{CuInS}_2$ , що обґрунтовується наявністю головного піка в напрямку [112]. Нами було оцінено значення питомого опору ( $\rho$ ) дрейфової рухливості ( $\mu$ ), густини станів ( $N_{\text{ef}}$ ), які приведені в табл. 1. Видно, що параметри вирощених нами плівок за

порядком величини корелюють з літературними даними [2].

Результати дослідження спектральної залежності коефіцієнта пропускання для плівок  $\text{CuInS}_2$ , вирощених при різних технологічних умовах осадження, представлено на рис. 3. Спектр пропускання

плівки вимірювали за допомогою дифракційного монохроматора МДР-23 у діапазоні довжин хвиль від 0,5 до 1,0 мкм.

Видно, що шляхом зміни температури підкладки, часу наплення та молярного складу розчину можна цілеспрямовано керувати нахилом кривої коефіцієнта

пропускання.

Отримані результати для коефіцієнта пропускання дали можливість вирахувати коефіцієнт поглинання матеріалу, спектральна залежність якого представлена на рис. 4. Розрахунок коефіцієнта поглинання здійснювався за формулою [2]:

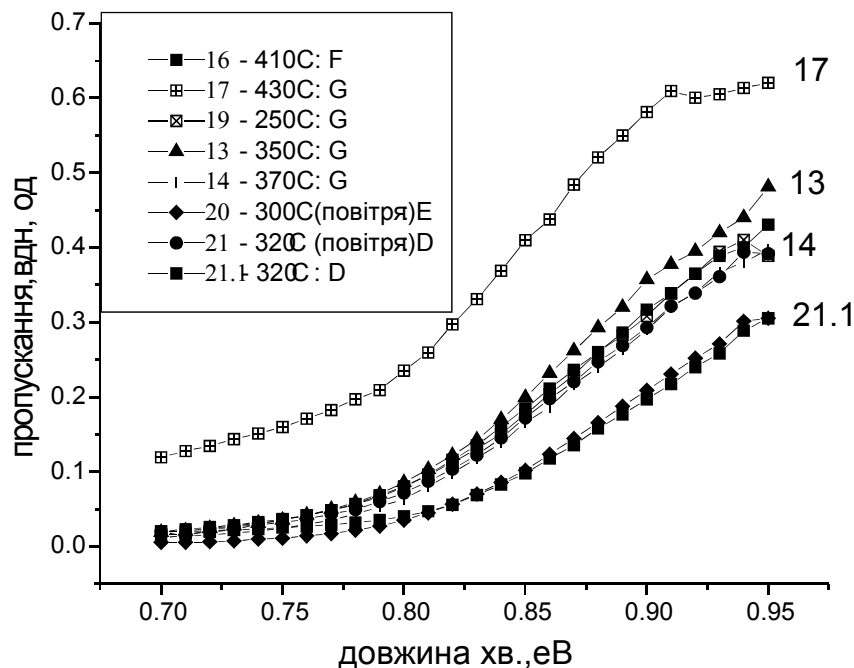
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[ \frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (1)$$

де  $R=(n-1)^2/(n+1)^2$  – коефіцієнт відбивання, а  $n$  – показник заломлення, який для сполуки  $\text{CuInS}_2$  приймався рівним 2,8 [3],  $T$  – коефіцієнт пропускання,  $d$  – товщина зразка.

Як видно з рис. 4, поглинальна здатність матеріалу суттєво залежить від технологічних умов нанесення плівок і, зокрема, часу наплення. На вставці цього рисунку приведено дані для коефіцієнта поглинання роботи [3] (крива 1), та наші результати (крива 2). Видно, що в області енергій  $1,42 \leq h\nu \leq 1,58 \text{ eV}$  спостерігається досить добра узгодженість наших результатів з літературними. Розбіжність

приведених даних з результатами [3] при  $h\nu > 1,58 \text{ eV}$  пояснюється меншою товщиною вирощених нами плівок, внаслідок чого зменшується поглинання.

Ширина забороненої зони напівпровідникової сполуки  $\text{CuInS}_2$ , визначена із нахилу прямолінійної ділянки залежності  $\alpha^2 = f(h\nu)$ , для плівок, вирощених при різних технологічних умовах, становила  $1,43 \pm 0,02 \text{ eV}$  (рис. 4), що є майже оптимальною для перетворення сонячної енергії в електричну [1].



**Рис. 3.** Спектральна залежність коефіцієнту пропускання плівок  $\text{CuInS}_2$  при різних технологічних умовах осадження:  $[\text{Cu}]/[\text{In}]=1$  і  $[\text{S}]/[\text{Cu}]=3,9$ .

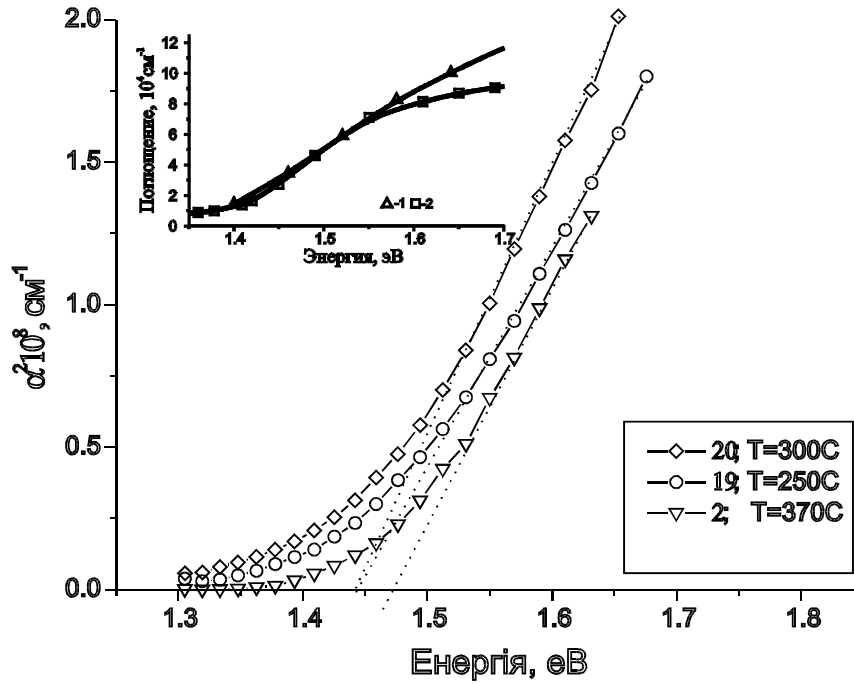


Рис. 4. Залежність  $\alpha^2$  від енергії.

#### IV. Висновки

У роботі за допомогою напилення з наступним піролізом отримані тонкі плівки сполуки  $\text{CuInS}_2$  з параметрами, що відповідають, а по значенню коефіцієнта поглинання, навіть переважають існуючі аналоги. Показано, що шляхом зміни

молярних співвідношень  $[\text{Cu}]/[\text{In}]$  і  $[\text{S}]/[\text{Cu}]$  в розчині можна керувати типом провідності та величиною питомого опору досліджуваного матеріалу. Встановлено температурні інтервали процесу вирощування і молярний склад розчину, які дозволяють отримати плівки з оптимальною для фотоперетворення шириною забороненої зони.

- [1] К. Чопра, С. Дас. *Тонкопленочные солнечные элементы*. Мир, М. 321 с. (1986).
- [2] Н. Binri, С. Messaoudi, D. Sayan. Properties of  $\text{CuInS}_2$  Thin Films Prepared dy Spray Pyrolysis // *Phys. stat. sol. A*, **129**, pp.193-200. (1992).
- [3] М. Ortega-Lopez, А. Morales-Acevedo. Characterzation of  $\text{CuInS}_2$  thin films for solar cells prepared by spreu pyrolis // *Thin Solid Films.*, **330**, pp. 96-101 (1998).
- [4] А.N. Tiwari, D.K. Pandya, K.L. Chopra. Electrical and optical properties of single-phase  $\text{CuInS}_2$  films prepared using spray pyrolysis // *Thin Solid Films.*, **130**, pp. 217-230, (1985).

O.M. Vartsabjyuk, I.G. Orletskiy, A.J. Savchuk, P.M. Gorley,  
Y.V. Vorobjyov\*, O.Y. Salyuk\*\*

## **Optical and Structural Properties of CuInS<sub>2</sub> Thin Films**

*Yuriy Fedkovych National University, Chernivtsy*

*\*Keretar Deprt CINVESTAV, Keretaro, Mexico*

*\*\*NTUU "Kyiv Polytechnical Institute", Kyiv*

It is receive thin films of chalkopirit semiconductor materials  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  with better parameters of absorption efficient to present analogue. It is shown, that change of mole ratio [Cu]/[In] and [S]/[Cu] on solution CuInS<sub>2</sub> we are may be control by types of conductivity and value of specific resistance of research materials.