

## **THERMISCHE ZERSETZUNG VON $\text{CuInSe}_2$ , $\text{LiInSe}_2$ UND $\text{LiInTe}_2$**

*W. Höhle und \*G. Kühn*

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR FESTKÖRPERFORSCHUNG, STUTTGART, B. R. D.;  
\*SEKTION CHEMIE DER KARL-MARX-UNIVERSITÄT, LEIPZIG, D. D. R.

(Eingegangen am 2. August, 1985)

The thermal decompositions of  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{LiInSe}_2$  and  $\text{LiInTe}_2$  in vacuum at high temperatures were studied by using TG/DTG coupled with mass spectrometry. For  $\text{CuInSe}_2$ , two steps were found to be significant. Up to 1000 °C  $\text{Se}_2$  and  $\text{In}_2\text{Se}$  evaporate, followed later by  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . The Li-containing compounds show similar behaviour. However,  $\text{Li}^+$  was already detected during the first step. Obviously,  $\text{Li}_2\text{Se}$  dissociates more readily than  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . No  $\text{Cu}^+$  species were detected up to the complete evaporation of  $\text{CuInSe}_2$ .

Die Verbindungen gehören zur Gruppe der tetraedrisch-koordinierten Halbleiter.  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{LiInTe}_2$  kristallisieren unter Normalbedingungen in der Chalkopyritstruktur [1, 2],  $\text{LiInSe}_2$  in der wurtzitähnlichen  $\beta\text{-NaFeO}_2$ -Struktur [3]. Für die Ermittlung grundlegender Materialeigenschaften und zur Herstellung von dünnen Schichten sind Informationen über die thermische Stabilität sowie über das Verdampfungsverhalten im Hochvakuum von Interesse. Bisher wird darüber in der Literatur nur von einigen Cu- und Ag-Verbindungen im Bereich unterhalb der Schmelztemperatur berichtet [4, 5].

### **Experimentelles**

Die Substanzen wurden durch Zusammenschmelzen der Elemente Cu 99,999% (Johnson Matthey/England), In 99,999%, Te 99,999% (VEB Spurenmetalle Freiberg/DDR), Li 99,99% und Se 99,999% (Fluka/Schweiz) hergestellt. Die Charge wurde in einen zylinderförmigen Tiegel aus Reinst-Graphit gegeben und dieser in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen, die auf einen Druck von  $10^{-2}$  Pa evakuiert wurde. Die Synthesevorschriften sind für  $\text{CuInSe}_2$  [6]  $\text{LiInSe}_2$  [3] und  $\text{LiInTe}_2$  [2] bereits ausführlich beschrieben worden. Um während der Bildungsreaktion abdampfendes Lithium zu kompensieren, wurde ein 10%iger Li-Überschuß verwendet.

Durch Röntgenpulveraufnahmen konnte in  $\text{CuInSe}_2$  und  $\text{LiInSe}_2$  keine Fremdphase nachgewiesen werden. Die untersuchte  $\text{LiInTe}_2$ -Probe zeigte zwar schwache Zusatzreflexe, Fremdphasen konnten jedoch bisher nicht identifiziert werden. DSC-Untersuchungen zeigen beim Aufheizen endotherme Effekte bei 417, 467 und 637°. Vergleicht man diese Peaktemperaturen mit dem In-Te-Schmelzdiagramm, so käme  $\text{In}_9\text{Te}_7$  als Verunreinigung in Frage [7].

Der thermische Abbau im Hochvakuum wurde mit der Gerätekombination STA 429 (Fa. Netzsch)/Quadrupol-Massenspektrometer QMG 511 (Fa. Balzers) verfolgt. Es wurden Korundtiegel mit Deckel und Pt/PtRh-Thermoelemente verwendet.

### Ergebnisse und diskussion

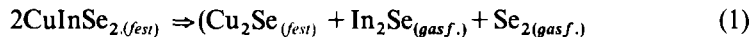
Figur 1a zeigt die TG/DTG-Kurven für  $\text{CuInSe}_2$ . Bis etwa 700° tritt ein geringer kontinuierlicher Masseverlust ein, der laut Massenspektrum vor allem auf das Ausdampfen von Selen als  $\text{Se}_2$  zurückzuführen ist und die *n*-Leitung des  $\text{CuInSe}_2$  beim Tempern im Vakuum bewirkt [8].

Neben  $\text{Se}^+$  und  $\text{Se}_2^+$  erscheinen, jedoch mit zwei Größenordnungen geringerer Intensität, noch  $\text{CuSe}^+$  und  $\text{CuInSe}^+$ .

Anschließend erfolgt der Abbau in zwei Stufen. Die erste Stufe beginnt merklich bei 800°, unmittelbar bei der Phasenumwandlung Chalcopyrit-Zinkblende [9]. Sie ist bei Erreichen der Schmelztemperatur (986° [9]) abgeschlossen. Die simultan registrierten Massenspektren zeigen in diesem Bereich  $\text{Se}^+$ ,  $\text{Se}_2^+$ ,  $\text{In}^+$ ,  $\text{In}_2^+$ ,  $\text{InSe}^+$ ,  $\text{In}_2\text{Se}^+$ ,  $\text{InSe}_2^+$  und  $\text{In}_2\text{Se}_2^+$  sowie ebenfalls geringe Mengen  $\text{CuSe}^+$  und  $\text{CuInSe}^+$ .

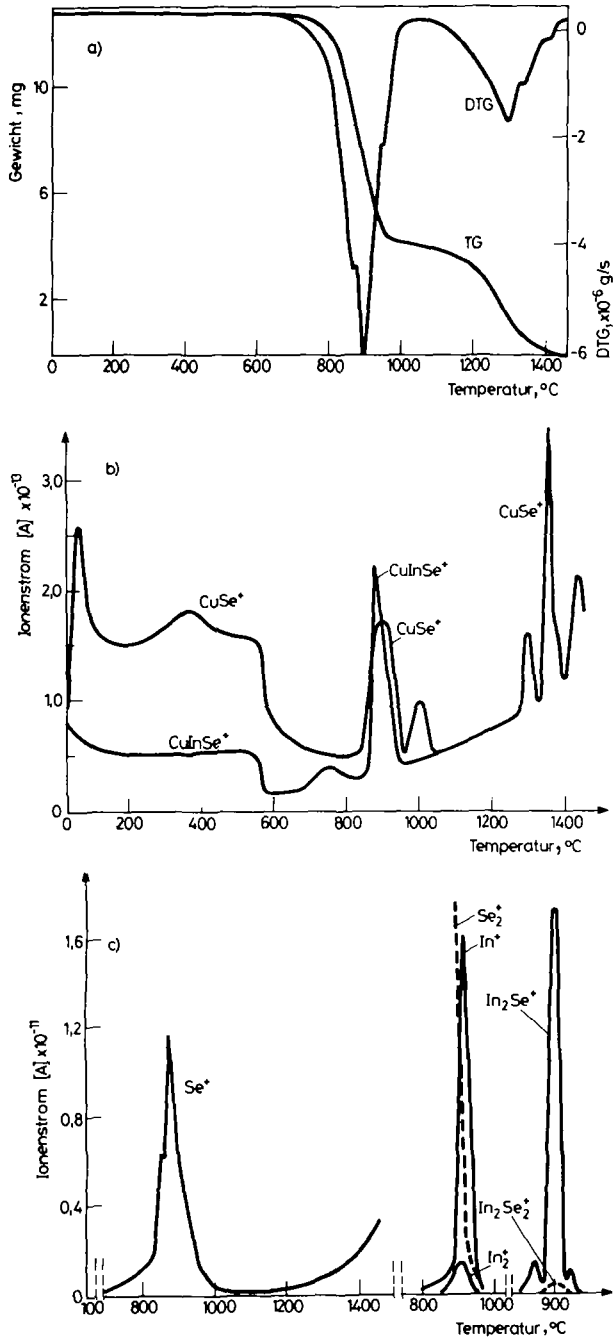
Die zweite Abbaustufe setzt bei ca. 1100° (Schmelzpunkt von  $\text{Cu}_2\text{Se}$  1148° [10]) ein. Im Massenspektrum treten  $\text{Se}^+$  und  $\text{CuSe}^+$  auf, In ist kaum nachweisbar.

Berechnet man den Gewichtsverlust der beiden TG Stufen (Tab. 1) und vergleicht man ihn mit den nach Gleichung



zu erwartenden Werten, so stellt man eine gute Übereinstimmung fest. Diese Reaktionsgleichung folgt unmittelbar aus dem quasibinären Schnitt  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  des Cu—In—Se-Systems. Für die Zersetzung von  $\text{In}_2\text{Se}_3$  selbst ist die Bildung von  $\text{In}_2\text{Se}$  typisch [11]. Die Spezies  $\text{In}_2\text{Se}_2^+$  und  $\text{InSe}_2^+$  deuten auf geringe Verunreinigungen von  $\text{InSe}$  hin. Schwer zu erklären ist das Auftreten von  $\text{CuSe}^+$  und  $\text{CuInSe}^+$ -Fragmenten bei Temperaturen bis zur zweiten Zersetzungsstufe. Offenbar hängt dies mit der Nichtstöchiometrie sowohl von  $\text{Cu}_2\text{Se}$  als auch von  $\text{CuInSe}_2$  zusammen.

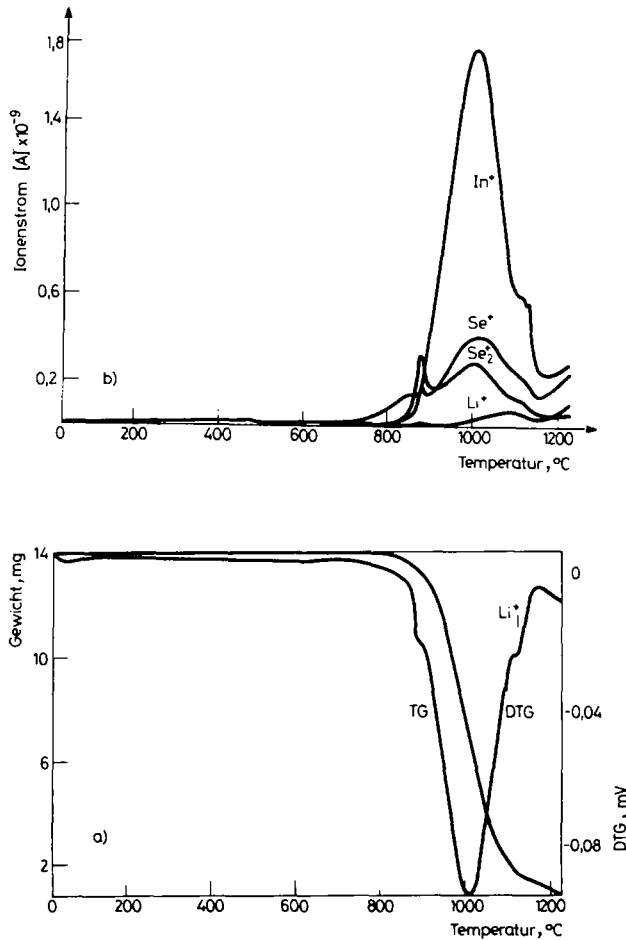
Diese Ergebnisse bestätigen die Aussagen von Berger et al. [12] nicht, daß im



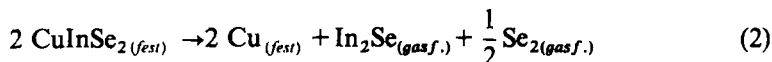
**Fig. 1** Thermischer Abbau von  $\text{CuInSe}_2$  (Einwaage 12,93 mg, Heizrate 5 K/min). a) TG/DTG-Kurven; b) Massenspektren als Funktion der Temperatur

**Tabelle 1** TG von  $\text{CuInSe}_2$  (Heizrate 5 K/min)

Temperatur, °C	Gewicht, mg	Verlust exp.	%, ber.	Druck · 10 <sup>4</sup> , Pa
38	12,93			2,32
358	12,77	1,3	—	2,56
392	12,77			2,58
893	7,11	66,9	69,4	8,65
1046	4,11			12,1
1293	1,44			15,7
1434	0,01	31,8	30,6	21,2

**Fig. 2** Thermischer Abbau von  $\text{LiInSe}_2$  (Einwaage 14,0 mg, Heizrate von 23—700° 20 K/min und von 700—1300° 5 K/min). a) TG/DTG-Kurven; b) Massenspektren als Funktion der Temperatur

Temperaturbereich von 630—710° nur  $\text{In}_2\text{Se}$  und kein Se in der Gasphase nachweisbar ist. Ebenso muß die von ihnen vorgeschlagene Reaktionsgleichung



genauer überprüft werden, da hier im Massenspektrum  $\text{Cu}^+$  zu erwarten wäre.

Bei  $\text{LiInSe}_2$  (Fig. 2) besteht die Gasphase bis 750° aus In und Se. Eine merkliche Zersetzung beginnt ab 750°. Die erste Stufe setzt im Gegensatz zum  $\text{CuInSe}_2$  direkt am Schmelzpunkt (904° [2]) ein und ist bei etwa 1130° abgeschlossen. In diesem Bereich werden im Massenspektrum  $\text{In}^+$ ,  $\text{Se}^+$ ,  $\text{Se}_2^+$  und  $\text{Li}^+$  gefunden. Die zweite Zersetzungstufe ist weniger scharf ausgeprägt. Die Berechnung der TG-Kurven unter Zugrundelegung von Gleichungen wie (1) und (2) liefert bis 1130° einen

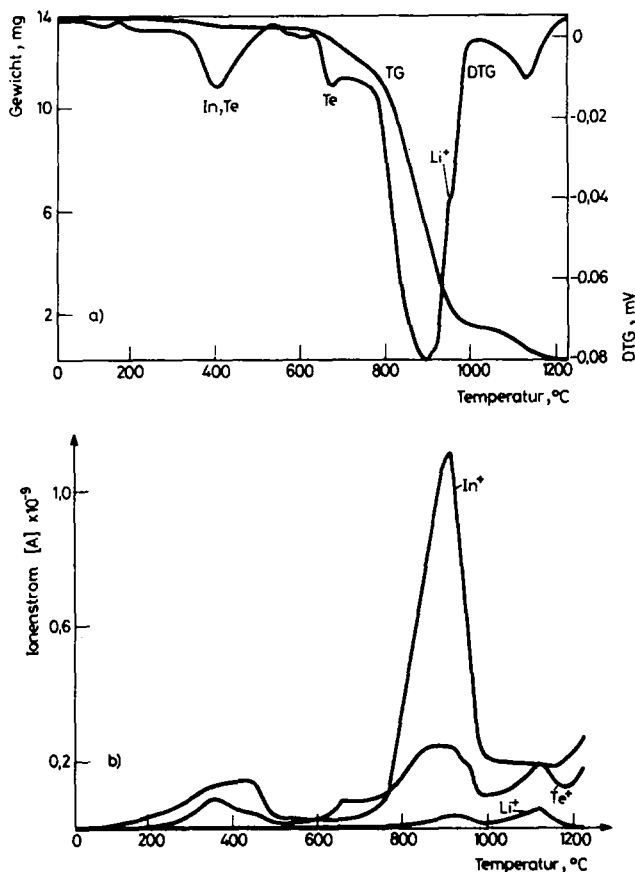


Fig. 3 Thermischer Abbau von  $\text{LiInTe}_2$  (Einwaage 13,50 mg, Heizrate wie Fig. 2). a) TG/DTG-Kurven; b) Massenspektren als Funktion der Temperatur

Gewichtsverlust von 83,6% und 97,6%. Der gefundene Wert beträgt rund 91%. Da  $\text{Li}^+$  im Massenspektrum nachgewiesen wird, ist eine teilweise Dissoziation von  $\text{Li}_2\text{Se}$  wahrscheinlich, da  $\text{Li}_2\text{Se}$  selbst erst bei  $1302^\circ$  schmilzt [13] und die gesamte Substanz bei dieser Temperatur verdampft ist.

$\text{LiInTe}_2$  zeigt, abgesehen von den Effekten bis zum Schmelzpunkt bei  $662^\circ$  [2], die von Verunreinigungen stammen können, das gleiche Verhalten [Fig. 3).

Zusammenfassend ergibt sich, daß sich  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{LiInSe}_2$  und  $\text{LiInTe}_2$  thermisch in einen zweistufenprozeß dissoziieren, der besonders beim  $\text{CuInSe}_2$  ausgeprägt ist. Elementares Kupfer spielt im Reaktionsgeschehen keine Rolle.

Wegen der inkongruenten Zersetzung dieser Verbindungen ist die Einquellenverdampfung zur Herstellung von annähernd stöchiometrischen Schichten ungeeignet. Eine Alternative bietet daher die Flash-Technik [14].

\* \* \*

Herrn Ing. grad. Chr. Mensing, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, danken wir für die Durchführung der Messungen.

## Literatur

1. J. Parkes, R. D. Tomlinson und M. J. Hampshire, *J. Appl. Cryst.*, 6 (1973) 414.
2. W. Höhle, G. Kühn und H. Neumann, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, im Druck.
3. F. Kamijoh und K. Kuriyama, *J. Cryst. Growth*, 51 (1981) 6.
4. S. S. Strelchenko, S. A. Bondar, A. D. Molodyk, A. E. Balanevskaya und L. I. Berger, *Zh. Fiz. Khim.*, 41 (1967) 3118.
5. S. S. Strelchenko, S. A. Bondar, A. D. Molodyk, L. I. Berger und A. E. Balanevskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 5 (1969) 593.
6. J. Parkes, R. D. Tomlinson und M. J. Hampshire, *J. Cryst. Growth*, 20 (1973) 215.
7. E. G. Grochowski, D. K. Mason, G. A. Schmidt und P. H. Smith, *J. Phys. Chem. Solids*, 25 (1964) 551.
8. H. Neumann, E. Nowak und G. Kühn, *Crystal Res. Technol.*, 16 (1981) 1369.
9. L. S. Palatnik und E. L. Rogacheva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 174 (1967) 80.
10. M. Hansen und K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill Book Co., New York, 1958.
11. O. M. Uy, D. W. Mucno, P. J. Ficalora und J. L. Margrave, *Trans. Faraday Soc.*, 64 (1968) 2998.
12. L. I. Berger, S. A. Bondar, V. V. Lebedev, A. S. Molodyk und S. S. Strelchenko, in *Chemical Bond in Semiconductor and Semimetal Crystals* (Ed. N. N. Sirota), *Izd. Nauka i Technika*, Minsk 1973 S. 248.
13. P. T. Cunningham, S. A. Johnson und E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 1941.
14. L. I. Meissel und R. Glang, *Handbook of Thin Films in Physical Investigations*, McGraw Hill, New York, 1970.

**Zusammenfassung** — Die thermische Zersetzung von  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{LiInSe}_2$  und  $\text{LiInTe}_2$  wurde mit TG/DTG - MS - Kopplung bei hohen Temperaturen im Vakuum untersucht. Für  $\text{CuInSe}_2$  wurden zwei deutlich getrennte Stufen registriert. Bis  $1000^\circ$  verdampft Se und  $\text{In}_2\text{Se}$ , später  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Die Li-Verbindungen zeigen ähnliches Verhalten, jedoch wurde  $\text{Li}^+$  auch während der ersten Stufe nachgewiesen. Offenbar dissoziiert  $\text{Li}_2\text{Se}$  eher als  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Bis zur vollständigen Verdampfung von  $\text{CuInSe}_2$  erscheinen keine  $\text{Cu}^+$ -Spezies in der Gasphase.

**Резюме** — Используя ТГ/ДТГ, сопряженные с масс-спектрометрией, изучено термическое разложение  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{LiInSe}_2$  и  $\text{LiInTe}_2$  в вакууме при высоких температурах. Первое соединение разлагается в две стадии: до температуры  $1000^\circ$  испаряется  $\text{Se}_2$  и  $\text{In}_2\text{Se}$ , а затем  $\text{Cu}$  и  $\text{Se}$ . Литий содержащие соединения показали подобное поведение. Однако, уже на первой стадии разложения был обнаружен литий ион. Вероятно это обусловлено тем, что селенид лития диссоциирует более легко, чем селенид меди. Даже при полном разложении  $\text{CuInSe}_2$  не было найдено ионов меди в продуктах распада.