

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Зарецкая Е.П.¹, Гременок В.Ф.¹, Залесский В.Б.², Т.Р. Леонова Т.Б.², Романов П.И.²

¹ Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,
220072 Минск, П.Бровки 17

² Институт электроники НАН Беларуси, 220090 Минск, Логойский тракт 22

Соединения $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) признаны наиболее перспективными материалами для использования в качестве оптически активного слоя в тонкопленочных солнечных элементах нового поколения. CIGS являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны, меняющейся в зависимости от состава от 1.04 до 1.68 эВ. [1]. К настоящему времени эффективность преобразования тонкопленочных СЭ на основе CIGS превышает 19.2% [2], а КПД модулей с размерами 30×30 см² с поглощающим слоем соединения $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ составляет 11.6 % [3]. Приборы с рекордной эффективностью преобразования получены на пленках CIGS с содержанием Ga \approx 30 ат.% осажденных методом согласованного испарения [2-5]. Однако для массового производства этот метод мало пригоден в связи с его высокой стоимостью. Из ряда технологий, обеспечивающих высокое качество поглощающего CIGS слоя, наиболее перспективным для промышленного освоения является метод двухступенчатого отжига базовых слоев Cu-In-Ga в селенсодержащей атмосфере (селенизация), предоставляющий возможность получать пленки большой площади с воспроизводимыми характеристиками промышленными методами. Однако, процесс получения широкозонного CIGS слоя путем увеличения концентрации Ga методом селенизации является достаточно сложной технологической задачей, что обусловлено различными скоростями реакции формирования CuInSe_2 и CuGaSe_2 фаз [6].

Основной проблемой метода селенизации является отсутствие детальных сведений о кинетике формирования фаз при отжиге базового слоя в парах халькогена. Фазовый состав, кристаллическая структура и морфология синтезируемого CIGS слоя зависят от ряда факторов: температурного профиля и времени отжига на каждой стадии процесса селенизации; от последовательности осаждения отдельных металлических слоев и от соотношения Ga/(Ga+In) в базовом слое. В данной работе представлены результаты исследования фазового состава, распределения элементов по толщине и микроструктурных характеристик пленок CIGS полученных методом селенизации слоев Cu-In-Ga с различным соотношением компонент.

Базовые слои металлов Cu-In-Ga напылялись на подложки из боросиликатного стекла и на стекло со слоем молибдена ($0.5 \div 1.0$ мкм) методом ионно-плазменного распыления специально сконструированной мишени в атмосфере Ar:H₂. Мишень представляла собой диск из сплава In – Ga (диаметр 120 мм и толщиной 3 мм), на поверхности которого равномерно располагались медные пластины размером 5×5 мм². Соотношение компонент в базовых слоях задавалось весовыми соотношениями In/Ga/Cu в мишени. Напыление осуществлялось при давлении в камере 2×10^{-4} мм рт. ст. и температуре подложки 100 °С. Скорость ионно-плазменного напыления составляла 0.014 мкм/мин при расстоянии от мишени до подложки 50 мм, что позволяло получать слои толщиной 0.7 – 0.8 мкм.

Селенизация базовых слоев осуществлялась путем диффузии элементарного селена из твердотельного источника Se в проточной атмосфере инертного газа N₂ с использованием двухступенчатого температурного профиля [7]. Первая стадия селенизации проводилась при температуре 240-270 °С в течение 10-30 минут, вторая – при температурах 400 – 540 °С в течение 10-50 минут. Общая длительность процесса получения пленок варьировалась от 120 до 160 мин.

Структурные свойства и фазовый состав слоев до и после селенизации исследовались методом рентгеновского фазового анализа на $\text{CuK}\alpha$ излучении ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), отфильтрованном графитовым монохроматором. Микрорельеф поверхности, микроструктура и поперечный скол пленок исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе H-800 (Hitachi, Япония). Элементный состав материала пленок определялся методом рентгеновской дисперсионной спектроскопии (EDX) на аппарате "Stereoscan-360" (Великобритания) с EDX спектрометром АН 10000 (Link Analytic, Великобритания). Количественный анализ элементного состава поверхности и по глубине выполнялся на сканирующем Оже-микронзонде PHI-660 (Perkin Elmer, США) на ионном микронзонде IMS-4F (Cameca).

Осажденные базовые слои Cu-In-Ga с содержанием Ga = 1.5 ÷ 10.5 атом.% обладали высокой адгезией к подложке, имели гладкую однородную поверхность без сегрегации фаз и состояли из смеси интерметаллических соединений $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ и $\text{Cu}_{16}\text{In}_9$ с доминирующей фазой $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$. Образование бинарных соединений типа Cu_xGa или In_xGa в виде самостоятельных фаз в таких слоях не выявлено, что может быть обусловлено преимущественным размещением Ga по междоузлиям при его низких концентрациях. Такие характеристики базовых слоев упрощают цикл химических реакций при селенизации, в результате которых формируется и кристаллизуется соединение CIS [8].

В результате селенизации получены слои CIGS ряда составов, приведенных в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

Ga, at. %	In, at. %	Cu, at. %	Se, at. %	Cu/(In+Ga)
1.60	17.71	34.63	46.06	1.79
2.08	21.18	26.52	50.21	1.14
2.21	20.68	25.68	51.51	1.12
5.17	23.47	22.84	48.50	0.79

При исследовании зависимости структурных характеристик пленок от температуры рекристаллизации (высокотемпературной стадии) установлено, что процесс формирования CIGS соединения полностью завершается при относительно низких температурах $\approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Синтезированные слои являются однофазными и имеют структуру халькопирита с преимущественной ориентацией в направлении [112], причем, при увеличении температуры рекристаллизации от 400 до 540 $^\circ\text{C}$, степень преимущественной ориентации ($I_{112}/I_{(220/204)}$) возрастает от 2 до 10. Высокие значения $I_{112}/I_{(220/204)}$ для слоев, синтезированных при $T_s = 500 - 540 \text{ }^\circ\text{C}$ являются показателем формирования CIGS соединения с позиционно упорядоченной структурой халькопирита. Оценка гомогенности этих слоев проведена по расщеплению дублета 220/204. Сдвиг дифракционного угла между CuInSe_2 и CuGaSe_2 для этих рефлексов значительно больше, чем для отражения 112 и вариация соотношения Ga/(Ga+In) по глубине слоя CIGS более очевидна по разрешению дублета 220/204. Для гомогенных слоев CIGS и для слоев с градиентом концентрации Ga дублет 220/204 имеет различные угловые положения. Для соединения CuGaSe_2 угловое положение от плоскости 204 имеет величину $2\theta = 45.7^\circ$. Поскольку разрешение дублета 220/204 не превышает $\Delta\theta < 0.10^\circ$ (Рис. 1), это указывает на высокую степень смешивания индия и галлия по всей толщине слоя.

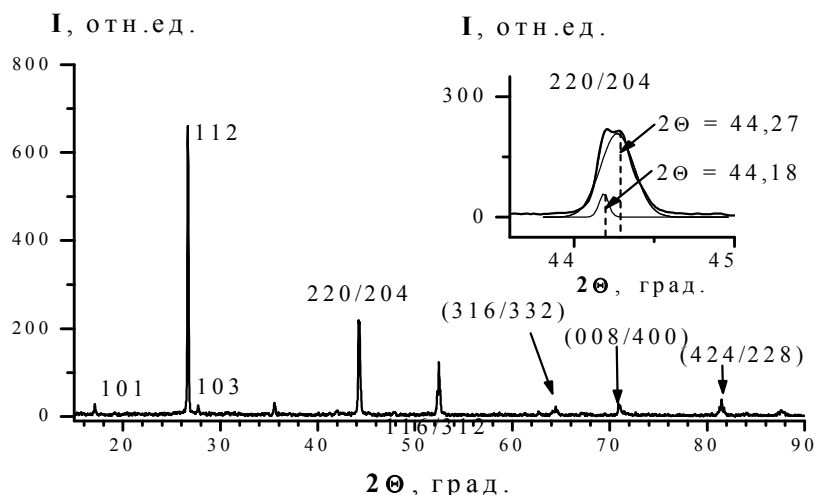


Рис. 1. Рентгенограмма слоя CIGS, полученного при 540 °С; на вставке приведено разрешение дублета 220/204.

Приведенные результаты полностью подтверждаются данными AES распределения элементов по толщине. Поперечный срез и распределение компонент в пленках CIGS, полученных при температуре рекристаллизации 400 °С и 540 °С представлены на Рис. 2 и 3, соответственно. Как видно из рис. 2,а слои, синтезированные при 400 °С имеют сложную микроструктуру: в области, прилегающей к подложке они состоят из мелких кристаллитов, разрастающиеся в более крупные к фронтальной поверхности. Наблюдаемое явление объясняется особенностями кристаллизации Ga-обогащенных CIGS слоев, формируемых на глубине 0.7 - 0.8 мкм. Характерной особенностью CIGS слоев является снижение размеров зерна при возрастании концентрации Ga. В связи с сегрегацией Ga к тыльному контакту (Рис. 2,б) в области его максимальной концентрации образующиеся кристаллиты имеют размеры 250 - 300 нм

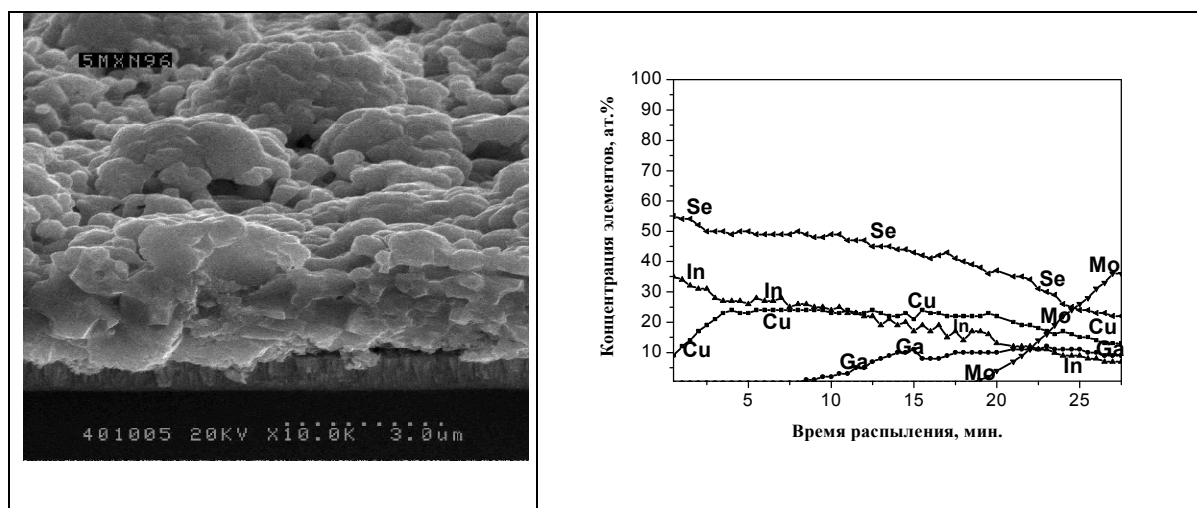


Рис. 2. а)-микрофотография поперечного среза, б)-распределение компонент по глубине пленки CIGS синтезированной при $T_s \approx 400$ °С.

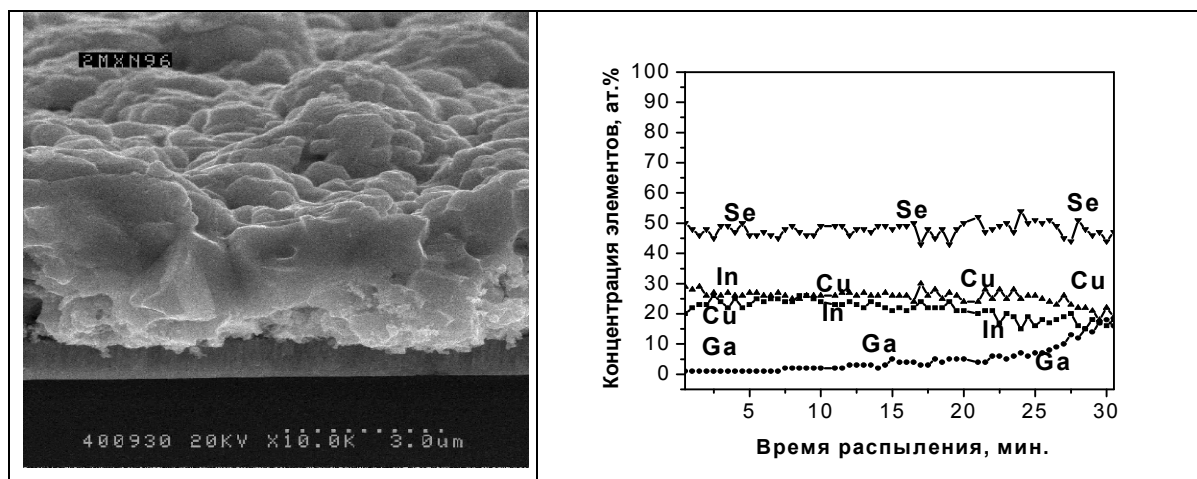


Рис. 3. а)-микрофотография поперечного скола, б)-распределение компонент по глубине пленки CIGS синтезированной при $T_s \approx 510^\circ\text{C}$.

Сегрегация Ga в переходную область обусловлена более высокой реакционной способностью Cu и In к Se при низких температурах (в сравнении с Ga) и их высокой диффузией к поверхности в процессе селенизации. С увеличением температуры синтеза до 510°C скорость интердиффузии компонент возрастает, что приводит к выравниванию концентрации Ga (Рис. 3,б). Дальнейшее повышение температуры рекристаллизации до 540°C обеспечивает формирование CIGS слоя с однородным распределением компонент и размером кристаллитов до $2 - 4 \mu\text{m}$ (Рис. 3,а).

Проведенные исследования показывают, что в процессе селенизации кинетика формирования CIGS слоев с требуемым профилем распределения элементов контролируется температурой рекристаллизации (высокотемпературной стадии), и оптимальной температурой получения однофазных CIGS слоев с содержанием Ga < 10 ат.% является температура $510 - 540^\circ\text{C}$.

Исследования финансировались проектом МНТЦ В-1029 и поддержаны БРФФИ.

Список литературы

- [1] K. Ramanathan, M.A. Conreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward. *Prog. Photovolt.: Res.Appl.* **11**, 225 (2003).
- [2] K. Kyshia, T. Tachiyuki, Y. Nagoya, A. Fujimaki, B. Sang, D. Okumura, M. Satoh, O. Yamase, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **67**, 11 (2001).
- [3] M.A. Kontreras, B. Egaas, K. . Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, F. Noufi. *Progr. Photovoltaics* **7**, 311 (1999).
- [4] J.L. Shay, H. M. Kasper, *Phys. Rev. Letters* **29**, 1162 (1972).
- [5] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors* New York: Growth, Electronic Properties and Applications, Pergamon Press, New York (1975).
- [6] M. Marudachalam, R.W. Birkmire, H. Hichri, J.M. Schultz, a. Swartzlander, M.M. Al-Jassim. *J. Appl. Phys.* **82**, 6, 2896 (1997).
- [7] Е. П. Зарецкая, В. Ф. Гременок, В. Б.Залесский, В. А. Иванов, И. А. Викторов, В. И. Ковалевский, О. В. Ермаков, Т. Р. Леонова. *ЖТФ* **70**, 10, 141 (2000).
- [8] F.O. Adurodija, J. Song, S.D. Kim, S.H. Kim, S.H. Kwon, K.H. Yoon, B.T. Ahn. *Thin Solid Films* **338**, 13 (1999).