

06:09

## Технология получения и оптическое поглощение пленок полупроводниковых растворов $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$

© М.А. Алиев<sup>1</sup>, С.Н. Каллаев<sup>1</sup>, Т.М. Гаджиев<sup>1</sup>,  
Р.М. Гаджиева<sup>1</sup>, А.М. Исмаилов<sup>2</sup>, Б.А. Билалов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

<sup>2</sup> Дагестанский государственный университет, Махачкала

<sup>3</sup> Дагестанский государственный технический университет, Махачкала

E-mail: aliev\_marat@mail.ru

Поступило в Редакцию 4 января 2016 г.

Разработана технология получения тонких пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  методом двухстадийной селенизации в потоке газа-носителя (азот) реакционной компоненты (селен). Посредством электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа изучена морфология, структура пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ . Исследованы спектральные характеристики коэффициента поглощения.

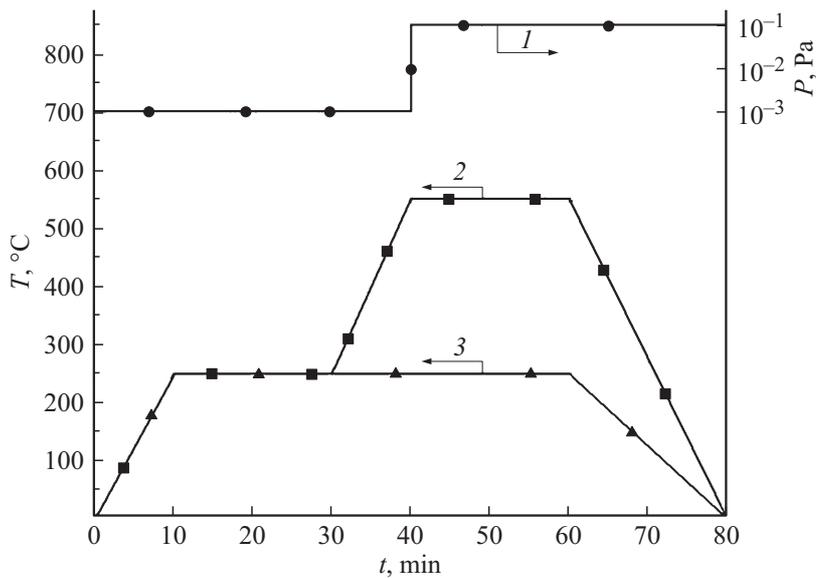
Мелкодисперсные материалы, в том числе и тонкие пленки, интенсивно изучаются как основа эффективной аппаратуры микроэлектроники [1]. Соединения  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  (CIGS) признаны наиболее перспективными материалами для использования в качестве оптически активного слоя в тонкопленочных солнечных элементах нового поколения [2]. CIGS являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны, меняющейся в зависимости от состава от 1.04 до 1.68 eV [3]. К настоящему времени эффективность преобразования тонкопленочных солнечных элементов на основе CIGS превышает 21.7%, а КПД модулей

с размерами  $30 \times 30 \text{ см}^2$  с поглощающим слоем соединения CIGS составляет 11.6% [4–5]. Однако вопросы, связанные с развитием технологии в аспекте получения пленок на больших площадях с воспроизводимыми физико-химическими параметрами, остаются открытыми. Это связано в первую очередь с резко различающимися давлениями паров как исходных химических элементов, так и бинарных селенидов металлов, образующихся в процессе синтеза тонких пленок [6]. С целью решения данной проблемы был разработан метод получения тонких пленок [7,8].

Целью настоящей работы является разработка технологии получения тонких пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  методом управляемой селенизации, изучение морфологии, химического состава и рентгеноструктурный анализ.

Для осаждения предварительных интерметаллических прекурсоров пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$  использовали метод магнетронного распыления на постоянном токе. Безмасляная система откачки на основе криогенного насоса позволяла достигать остаточного вакуума в камере до  $0.5 \cdot 10^{-7} \text{ мм Нг}$ . Нагрев подложки осуществлялся резистивным нагревателем. В качестве мишени использовали проводящий диск диаметром 40 мм и толщиной 4 мм. Изготовление мишени осуществляли сплавлением исходных элементов, помещенных в графитовый контейнер в вакуумной печи СШВЭ-1.3-1/16 при давлении в пределах 10 Па и температуре  $T = 1100^\circ\text{C}$  в течение 30 min.

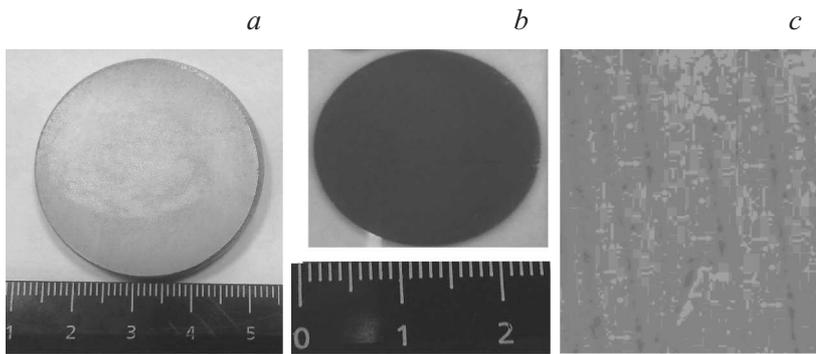
Тонкие пленки  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  получали управляемой селенизацией медно-индиево-галлиевых слоев двухэтапным методом, в экспериментальной двухзонной термодиффузионной установке с участием газоносителя (азот) реакционной компоненты (селен). На рис. 1 представлен технологический режим получения тонкой пленки  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ . На рис. 2 представлены фотографии  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$  мишени, тонкой пленки и микрофотография поверхности пленки  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ . Морфологию поверхности и химический состав поликристаллических пленок определяли с помощью микроскопа-микроанализатора LEO-1450. Итоговое увеличение в плоскости образца составляло  $\times 7000$ . Толщина полученных пленок равна  $1 \mu\text{м}$ . Поверхность пленок была зеркально-гладкой. Полученные пленки обнаруживали достаточно хорошую адгезию по отношению к поверхности использованных подложек из стекла. Химический анализ тонких пленок показал, что: 1) состав пленок является квазистехиометрическим, 2) распределение компонент по поверхности пленок неравномерно ( $\pm 3\%$ ).



**Рис. 1.** Технологический режим получения тонкой пленки  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ . 1 — график изменения давления реакционной смеси  $\text{Se} + \text{N}_2$  по времени, 2, 3 — график изменения температуры зоны селенизации и зоны испарения селена соответственно по времени.

Исследования структурных свойств тонких пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$  были проведены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0, методом рентгеновского фазового анализа на излучении  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) с использованием никелевого фильтра в диапазоне углов  $2\theta = 10\text{--}90^\circ$ . Идентификация фаз проводилась сравнением экспериментально полученных межплоскостных расстояний с данными картотеки JCPDS и расчетными методами. На рентгенограммах присутствует характерная для халькопирита серия дифракционных линий (112), (013), (121), (220/024), (116/132), (008/040), (136/332), (228/224), а линия (112) имеет высокую интенсивность, что свидетельствует о преимущественной ориентации (текстуре) в направлении (112).

Спектры оптического пропускания были исследованы с помощью сканирующего двухлучевого спектрофотометра UV 3600 (Shimadzu



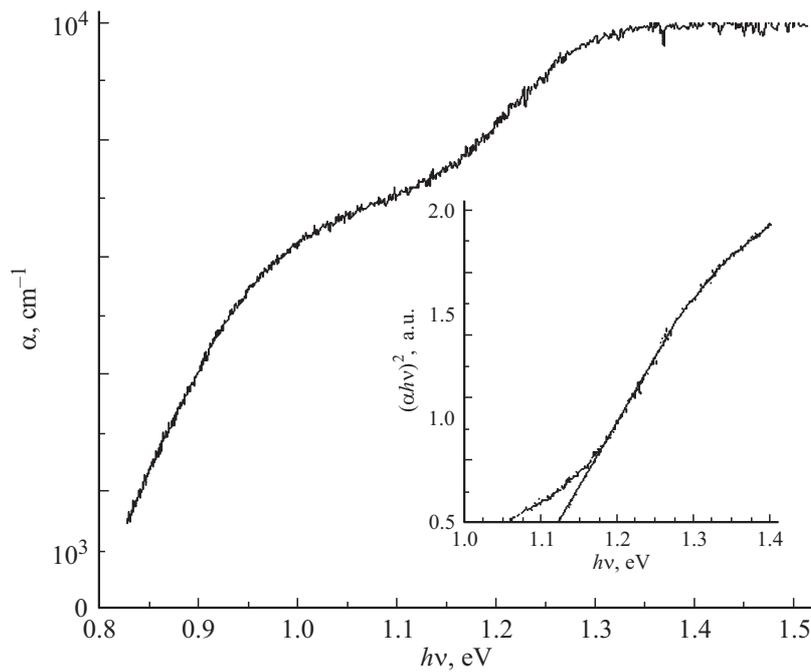
**Рис. 2.** Фотография мишени (а) и тонкой пленки (b)  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$  и микрофотография поверхности пленки  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  (c).

Согр.). На рис. 3 приведена спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  при комнатной температуре.

Спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  обнаруживает коротковолновую границу  $h\nu < 0.8 \text{ eV}$ , что отвечает значению ширины запрещенной зоны. С увеличением энергии фотонов при  $h\nu > 0.8 \text{ eV}$  коэффициент поглощения резко возрастает по экспоненциальному закону. Экспоненциальный рост завершается вблизи  $h\nu \approx 1.0 \text{ eV}$ . Максимум спектральной зависимости коэффициента поглощения пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  наблюдается при  $h\nu \geq 1.25 \text{ eV}$ .

Характер зависимости края поглощения типичен для большинства полупроводников [9]. Коэффициент оптического поглощения  $\alpha$  рассчитывался по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце. Коэффициент отражения принимался  $R = 0.25$  во всем спектральном диапазоне, что является характерным для пленок полупроводников с халькопиритной структурой [10]. Вычисленный коэффициент поглощения составлял величину  $\alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$  в области излучения  $1.25 \leq h\nu \leq 1.5 \text{ eV}$ . Крутизна длинноволнового края  $\delta \approx 25 \text{ eV}^{-1}$ .

Ширина запрещенной зоны исследуемых пленок  $\Delta E_g$  определялась экстраполяцией прямолинейного участка зависимости  $(\alpha h\nu)^2$  от энергии фотона ( $h\nu$ ) до пересечения с осью абсцисс (рис. 3, вставка).



**Рис. 3.** Спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  при комнатной температуре. На вставке — определение ширины запрещенной зоны пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  при комнатной температуре.

Согласно рассчитанным значениям,  $\Delta E_g \approx 1.125$  eV при комнатной температуре. Высокие значения крутизны длинноволнового края отвечают прямым межзонным переходам в  $\text{CuInGaSe}_2$ . Ширина запрещенной зоны и экспоненциальный рост коэффициента поглощения согласуются со значением энергии прямых межзонных переходов в диселениде меди, индия и галлия.

Таким образом, разработана технология получения тонких пленок  $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$  методом двухстадийной селенизации в потоке газ-носителя (азот) реакционной компоненты (селен). На стеклянных подложках получены кристаллические пленки толщиной  $\approx 1 \mu\text{m}$ , с концентрацией атомов галлия 5 at.%. На рентгенограммах наблюдаются

пики, характерные для структуры халькопирита как основной фазы материала. Исследования спектральных зависимостей коэффициента поглощения указывают на возможность получения данной технологией рабочего тела высокоэффективных пленочных преобразователей солнечной энергии.

## Список литературы

- [1] *Асеев А.Л.* Нанотехнологии в полупроводниковой электронике. Новосибирск: СО РАН, 2007. 368 с.
- [2] *Djelal L., Bouguelia A., Trali M.* // Mater. Chem. Phys. 2008. V. 109. N 1. P. 99.
- [3] *Рудь Ю.В., Гременок В.Ф., Теруков Е.И., Байрамов Б.Х., Song Y.W.* // ФТП. 2012. Т. 46. В. 2. С. 231.
- [4] *Philip J., Dimitrios H., Roland W., Oliver K., Andreas B., Theresa M. F., Michael P.* // Phys. Status Solidi. RRL 9. 2015. V. 1. P. 28–31.
- [5] *Пиванов М.С., Зарецкая Е.П., Гременок В.Ф., Залесский В.Б., Романов П.И.* и др. // Доклады БГУИР. 2007. № 3 (19). С. 62.
- [6] *Calixto M.E., Sebastian P.J.* // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 339–345.
- [7] *Билалов Б.А., Гаджиев Т.М., Сафаралиев Г.К.* Патент № 2354006 РФ, МПК H01L31/18 // БИ. 2009. № 12.
- [8] *Гаджиев Т.М., Гаджиева Р.М., Арсланов Р.К., Куруцов М.Г., Зубашлов И.Г.* Патент № 116614 РФ, МПК F27B5/04 // БИ. 2012. № 15.
- [9] *Pankove J.I.* Optical processes in Semiconductors. New Jersey: Prentice-Hall, 1971. 422 p.
- [10] *Coutts T.J., Meakin J.D.* // Current Topics in Photovoltaics. N.Y.: Acad. Press. Inc., 1985. 307 p.