

Фоточувствительность структур на пленках $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$, полученных термообработкой в парах S и Se

© В.Ю. Рудь[¶], М.С. Тиванов*, Ю.В. Рудь⁺, В.Ф. Гременок[§], Е.П. Зарецкая[§],
В.Б. Залесский[□], Т.Р. Леонова[□], П.И. Романов[□]

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

* Белорусский государственный университет,
220050 Минск, Белоруссия

⁺ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

[§] Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

[□] Институт электроники Национальной академии наук Белоруссии,
220090 Минск, Белоруссия

(Получена 7 ноября 2006 г. Принята к печати 28 февраля 2007 г.)

Методом одновременной сульфидизации и селенизации интерметаллических слоев Cu–In–Ga получены однофазные тонкие пленки твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGSS), на которых вакуумным термическим напылением чистого In созданы выпрямляющие фоточувствительные поверхностно-барьерные структуры In/p-CIGSS. Исследованы спектры фоточувствительности впервые полученных структур. Изучено влияние состава пленок твердых растворов и условий освещения на фотоэлектрические параметры новых структур In/p-CIGSS. Сделан вывод о перспективности полученных пленок CIGSS для создания тонкопленочных фотопреобразователей высокой эффективности.

PACS: 73.30.+y, 73.50.Pz, 81.40.Tv, 85.30.Hi

1. Введение

Исследования тройных соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ и их твердых растворов привели к получению высокоэффективных, радиационно стойких и дешевых тонкопленочных солнечных элементов (СЭ), что составляет основную задачу современной фотоэнергетики [1,2]. Создание тонких пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) позволило получить радиационно стабильные СЭ с эффективностью фотопреобразования свыше 19% и открыть пилотное производство на основе их модулей [3–6].

Главным ограничением технологии получения пленок CIGS считается сегрегация Ga у тыльного контакта, обусловленная различием реакционных коэффициентов образования бинарных селенидов [7], что в итоге препятствует созданию СЭ с требуемым градиентом ширины запрещенной зоны по толщине пленки. Эту проблему удалось решить термообработкой пленок CIGS в атмосфере H_2S , приводящей к замещению селена серой $\text{Se} \rightarrow \text{S}$ и синтезу более широкозонного твердого раствора $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGSS) в приповерхностной области. В качестве основной технологии получения тонких однофазных пленок CIGSS до недавнего времени выступал метод вакуумного соиспарения Cu, In, Ga, S и Se. Однако для промышленного производства тонких пленок CIGSS данный метод не пригоден ввиду его высокой стоимости и сложности контроля технологических параметров [6]. В настоящее время в качестве альтернативы изучаются возможности процессов термо-

обработки тонких металлических пленок Cu–In–Ga в атмосфере H_2S и H_2Se [6]. Серьезным препятствием для широкого распространения этой технологии является высокая токсичность газов H_2S и H_2Se .

Основной задачей данной работы явилась разработка метода синтеза тонких пленок CIGSS требуемого состава без использования высокотоксичных газов и создание на их основе поверхностно-барьерных структур с целью фотоэлектрического мониторинга процесса получения высокоэффективных СЭ.

2. Экспериментальная часть

Синтез тонких пленок CIGSS состоял из двух технологических этапов: формирование базовых слоев Cu–In–Ga, их последующая сульфидизация и селенизация в S- и Se-содержащей инертной атмосфере. На первом технологическом этапе на стеклянные подложки (при температуре 100°C) методом ионно-плазменного соиспарения в вакууме ($6.6 \cdot 10^{-4}$ Па) напылялись базовые слои Cu–In–Ga. На втором этапе производился синтез твердого раствора CIGSS путем двухступенчатой термообработки интерметаллической пленки Cu–In–Ga в парах серы и селена. Первая стадия термообработки проводилась в температурном диапазоне $220\text{--}240^\circ\text{C}$. Вторая стадия проводилась при температурах $500\text{--}550^\circ\text{C}$, являющихся оптимальными. Парциальное давление паров халькогенов (S и Se) контролировалось температурой их твердофазных источников. Реакционная диффузия S и Se проводилась в среде

[¶] E-mail: rudvas@spbstu.ru

Таблица 1. Состав пленок CIGSS

Номер образца	Состав пленок					
	Мольная доля элементов	ат%				
		Cu	In	Ga	S	Se
1X213S2	$Cu_{0.82}In_{1.22}Ga_{0.04}S_{1.29}Se_{0.63}$	20.49	30.45	0.95	32.27	15.83
1X213S	$Cu_{0.73}In_{1.18}Ga_{0.09}S_{0.87}Se_{1.13}$	18.34	29.44	2.19	21.79	28.24
1X214S	$Cu_{0.85}In_{1.19}Ga_{0.09}S_{1.45}Se_{0.43}$	21.17	29.71	2.15	36.25	10.71
2X214S	$Cu_{0.79}In_{1.22}Ga_{0.02}S_{1.66}Se_{0.31}$	19.68	30.53	0.54	41.55	7.70

Таблица 2. Физические свойства пленок CIGSS и структур In/p-CIGSS при $T = 300$ К

Номер образца	E_g^{opt} , эВ	d_l , мкм	ρ , Ом·см	$\hbar\omega^m$, эВ	$\delta_{1/2}$, эВ	$S_{\bar{U}}$, В/Вт	S , эВ ⁻¹	E_g^d , эВ	ϕ_b , эВ
1X213S2	~ 1.29	2.2	88	1.6–2.2	1.95	65	25	1.35	1.01
1X213S	~ 1.27	2.2	150	1.6–2.5	1.76	55	33	1.29	1.07
1X214S	~ 1.31	2.5	150	1.5	1.13	25	23	1.31	1.12
2X214S	~ 1.38	2.3	99	1.5	0.97	11	23	1.32	1.20

инертного газа N_2 в течение времени, обеспечивающем синтез пленок твердого раствора CIGSS требуемого состава и кристаллической структуры.

Структурные свойства и фазовый состав полученных пленок изучались с помощью рентгеновского фазового анализа. Идентификация фаз проводилась сравнением экспериментально определенных межплоскостных расстояний с таблицами JCPDS. Основным итог этих исследований сводится к заключению о том, что использованный технологический процесс обеспечил формирование тонких пленок ($d_l \approx 2-2.5$ мкм) с характерной для исследованного твердого раствора кристаллической решеткой халькопирита и шириной запрещенной зоны $E_g = 1.27-1.38$ эВ, отвечающей оптимальному значению для солнечных преобразователей [8].

Микрорельеф поверхности пленок, их микроструктура и поперечный скол исследованы методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе H-800 (Hitachi, Япония) с разрешением ~ 0.2 нм.

Элементный состав полученных пленок CIGSS изучался методом рентгеновской дисперсионной спектроскопии на аппарате „Stereoscan-360“ (Великобритания) с EDX-спектрометром AN 10000 (Link Analytic, Великобритания) с локальным разрешением ~ 1 мкм и чувствительностью 0.1 ат%. Качественный и количественный анализ элементного состава по глубине выращенных пленок осуществлялся сканирующим оже-микронзондом PHI-660 (Perkin Elmer, США) с локальным разрешением ~ 0.1 мкм и чувствительностью 0.1 ат% с применением ионного микронзонда IMS-4F (Cameca). Количественный анализ элементного состава выращенных пленок проводился по методу чистых стандартов, где ток оже-электронов корректируется на коэффициент элементной чувствительности.

3. Результаты и обсуждение

Исследование фазового состава слоев CIGSS, полученных при оптимальных условиях синтеза, показало, что они содержат только одну структурную фазу халькопирита, соответствующую твердому раствору $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$. Позиционное упорядочение атомов в катионной подрешетке подтверждается наличием сверхструктурных рефлексов (101), (103) и расщеплением дублетов (116/312), (008/400) и (228/424).

Исследование микроструктуры синтезированных слоев показывает, что увеличение температуры рекристаллизации (высокотемпературной стадии) приводит к повышению однородности поверхности без выраженной сегрегации отдельных фаз. Рост кристаллитов происходит в направлении, перпендикулярном плоскости подложки. Увеличение температуры до оптимальной (500–550°C) приводит к образованию пленок CIGSS с плотно упакованными кристаллитами, что является важным условием уменьшения диффузии атомов буферного слоя при создании барьерных структур. Такой тип морфологии обеспечивает электрическое сопряжение зерен, необходимое для эффективной работы гетероструктур на основе поликристаллических пленок этих твердых растворов. Типичные микрорельеф и поперечный скол синтезированных слоев представлены на рис. 1. Приведенное на рис. 2 распределение компонент по толщине слоя демонстрирует возможность получения описанным методом тонких пленок твердых растворов CIGSS с однородным распределением компонент.

В табл. 1 и 2 представлены соответственно элементный состав и физические свойства некоторых полученных пленок. Данные табл. 1 и 2 подтверждают перспективность данного метода для синтеза тонких пленок CIGSS заданного состава твердого раствора с

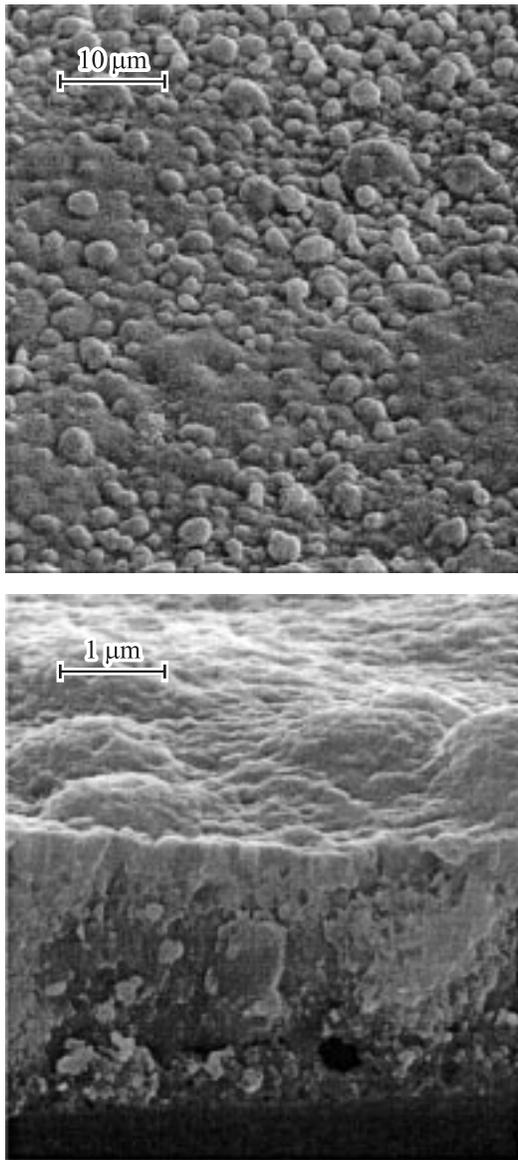


Рис. 1. Типичный микрорельеф поверхности и поперечное сечение пленок CIGSS, при увеличении, указанном на рисунках.

физическими характеристиками и шириной запрещенной зоны $E_g^{\text{opt}} \approx 1.27\text{--}1.38$ эВ, требуемыми для высокоэффективного фотопреобразования солнечного излучения.

Следует также отметить, что представленное в табл. 1 изменение концентрации элементов в выращенных пленках относительно слабо влияет на их удельное сопротивление, составляющее $\rho \approx 10^2$ Ом·см при $T = 300$ К, и не приводит к инверсии типа проводимости (все синтезированные слои имеют p -тип проводимости). Это обстоятельство позволяет предположить, что в полученных пленках ансамбль доминирующих дефектов решетки не претерпевает существенных изменений при наблюдаемом изменении в составе пленок (табл. 1) и его можно предположительно связать с наличием вакансий в подрешетке меди. Очевидно, что дальнейшие исследо-

вания по выявлению влияния увеличения концентрации атомов Cu на сопротивление пленок могут способствовать уточнению природы доминирующих собственных дефектов решетки в пленках CIGSS.

Для исследований фотоэлектрических свойств полученных пленок CIGSS были созданы поверхностно-барьерные структуры. В качестве материала для барьера использовался чистый индий, который наносился на поверхность полученных пленок p -CIGSS вакуумным термическим напылением, как в работах [9,10].

Измерения стационарных вольт-амперных характеристик полученных пленочных структур In/ p -CIGSS показали, что они обладают выпрямляющими свойствами и фотовольтаическим эффектом. Отношение прямого тока к обратному для них находилось на уровне 2–5 при напряжениях смещения $U \approx 2$ В, что предположительно связывается с несовершенствами интерфейса барьера In/ p -CIGSS и его периферической области. Пропускное направление реализуется при отрицательной полярности внешнего смещения на барьерном контакте. При освещении таких структур возникает фотонапряжение, которое преобладает при попадании на них излучения со стороны барьерного контакта, причем его знак всегда соответствует направлению выпрямления. Знак фотонапряжения во всех полученных структурах In/ p -CIGSS не зависит от энергии фотонов, интенсивности излучения и положения светового зонда (диаметр ~ 0.3 мм) на фотоприемной плоскости таких структур. Эти закономерности служат основанием для вывода о том, что обнаруженный фотовольтаический эффект определяется единственной в структуре активной областью, возникающей при термическом осаждении пленки In на поверхность пленок твердого раствора CIGSS. Максимальная вольтовая фоточувствительность S_U^m полученных структур (табл. 2) меняется в достаточно широком диапазоне, однако четкой взаимосвязи ее значения с атомным составом пленок выявить не удалось.

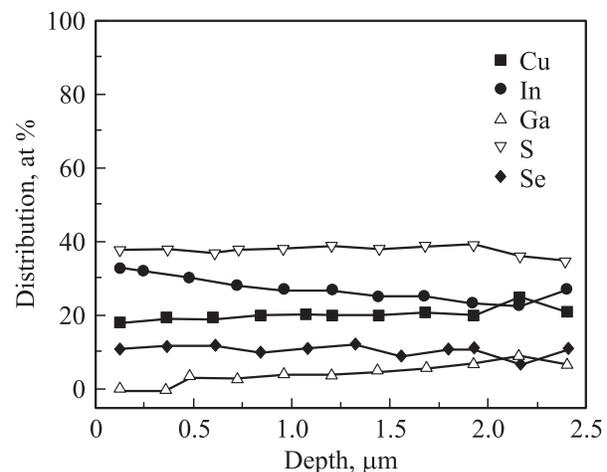


Рис. 2. Распределение компонентов твердого раствора (образец № 1X213S2) по глубине слоя.

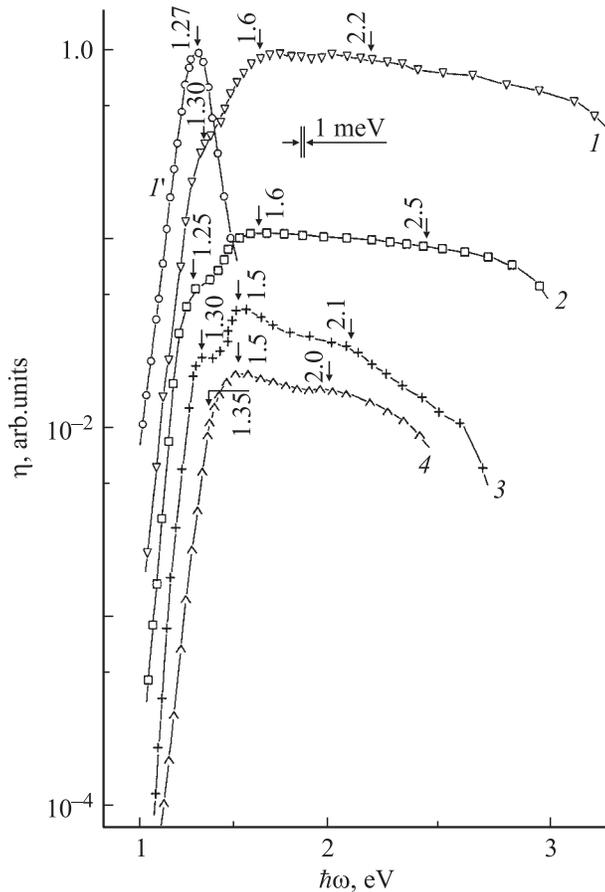


Рис. 3. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур $\text{In}/p\text{-Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ при $T = 300 \text{ K}$. Номера образцов: 1, 1' — 1X213S2, 2 — 1X213S, 3 — 1X214S, 4 — 1X214S. 1–4 — освещение со стороны барьерного контакта, 1' — со стороны пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$.

На рис. 3 представлены спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ для ряда полученных структур. При их освещении со стороны барьерного контакта (рис. 3, кривые 1–4) всегда реализуется широкополосный режим. Максимальное значение полной ширины спектров $\eta(\hbar\omega)$ на их полувысоте $\delta_{1/2}$ (табл. 2) для рассматриваемых структур оказалось достаточно высоким и достигает в лучших структурах почти 2 эВ, что свидетельствует о создании в таких структурах достаточно эффективного барьера. Длинноволновый экспоненциальный рост фоточувствительности в исследованных структурах начинается при энергиях фотонов $\hbar\omega \gtrsim 1 \text{ эВ}$ (рис. 3, кривые 1–4). Спектральные зависимости фоточувствительности созданных структур имеют сходный характер. Экспоненциальный рост фоточувствительности этих структур описывается достаточно высоким значением крутизны $S = \delta(\ln \eta) / \delta(\hbar\omega) \approx 23\text{--}25 \text{ эВ}^{-1}$, что позволяет отнести его к прямым межзонным переходам. Экспоненциальный рост η в полученных структурах за-

вершается в окрестности энергий фотонов 1.25–1.35 эВ (рис. 3, кривые 1–4).

При освещении полученных структур $\text{In}/p\text{-CIGSS}$ со стороны тонкой пленки полупроводника спектры $\eta(\hbar\omega)$ становятся узкополосными (рис. 3, кривая 1') и при $\hbar\omega > 1.27 \text{ эВ}$ возникает четкий коротковолновый спад фоточувствительности, который связан с резким ростом оптического поглощения и удалением слоя фотогенерированных пар от активной области. На этом основании четкая особенность спектров $\eta(\hbar\omega)$ в области $\hbar\omega \approx 1.3 \text{ эВ}$ при освещении со стороны барьера (рис. 3, кривые 1–4) может быть приписана наступлению прямых межзонных переходов в пленках твердого раствора, что согласуется с оценкой E_g^{opt} из спектров оптического поглощения этих же пленок (табл. 2).

Из рис. 3 (кривые 1–4) также видно, что с дальнейшим ростом энергии фотонов при $\hbar\omega > 1.3 \text{ эВ}$ фоточувствительность структур $\text{In}/p\text{-CIGSS}$ продолжает возрастать и при $\hbar\omega \approx 1.5\text{--}1.6 \text{ эВ}$ достигает абсолютного максимума. Важно подчеркнуть, что с ростом $\hbar\omega > 1.6 \text{ эВ}$ в лучших структурах в широкой области энергий фотонов $\hbar\omega^m$ (табл. 2) фоточувствительность не снижается (рис. 3, кривые 1 и 2), тогда как в случае других структур при $\hbar\omega > 1.5 \text{ эВ}$ в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ возникает коротковолновый спад. Следовательно, есть основания считать, что первые измерения спектров фоточувствительности структур $\text{In}/p\text{-CIGSS}$ демонстрируют возможности этого барьера подавить влияние поверхностной рекомбинации. Однако прямые основания для возможности приписать этот факт только изменениям атомного состава твердых растворов CIGSS пока отсутствуют.

Анализ спектров фоточувствительности полученных структур на основе теории межзонного поглощения в полупроводниках [11] позволил установить прямолинейные участки в зависимостях $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$, а посред-

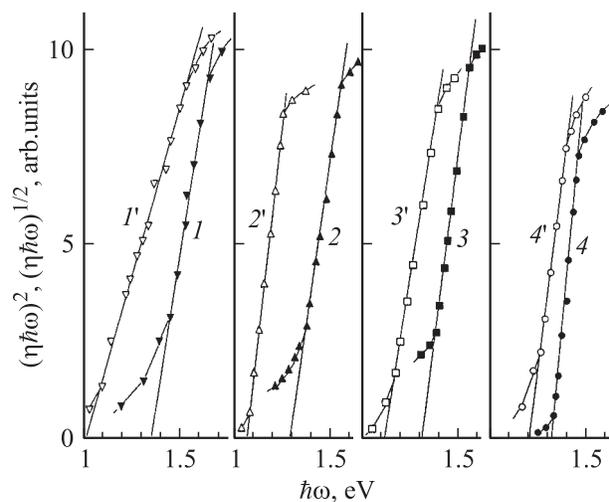


Рис. 4. Зависимости $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (кривые 1–4) и $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (кривые 1'–4'). Номера образцов: 1, 1' — 1X213S2; 2, 2' — 1X213S; 3, 3' — 1X214S и 4, 4' — 1X214S.

ством их экстраполяции к $\hbar\omega \rightarrow 0$ определить значения ширины запрещенной зоны в электронном спектре твердых растворов для прямых E_g^d межзонных переходов (рис. 4 и табл. 2). Необходимо отметить, что данные оценки ширины запрещенной зоны из оптического (E_g^{opt}) и фотоактивного (E_g^d) поглощения (табл. 2) оказались весьма близкими между собой и соответствуют известному условию получения максимальной эффективности фотопреобразования [8].

Из рис. 4 также следует, что для барьеров In/p-CIGSS длинноволновая часть фоточувствительности следует закону Фаулера, что свидетельствует о фотоэмиссии неравновесных носителей заряда [11,12]. Экстраполяция зависимости $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ позволила оценить высоту энергетического барьера ϕ_b , возникающего на контакте индия с пленкой твердого раствора (рис. 4 и табл. 2). Видно, что полученные значения ϕ_b лежат в интервале $\phi_b \approx 1-1.2$ эВ, а наблюдаемые изменения, по-видимому, связаны с вариацией состава твердого раствора CIGSS.

4. Заключение

Разработаны основы технологии получения пленок твердых растворов CIGSS методом одновременной сульфидизации/селенизации интерметаллических слоев Cu-In-Ga без использования высокотоксичных соединений. Синтезированы однофазные пленки твердых растворов CIGSS толщиной ~ 2.5 мкм с однородным распределением компонент по глубине слоя, на которых получены новые структуры In/p-CIGSS. Выполненные исследования продемонстрировали возможности управления свойствами фоточувствительных структур посредством контроля параметров технологического процесса. Предложенная технология пригодна для промышленного производства тонких пленок CIGSS больших площадей, которые могут использоваться в высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементах.

Работа профинансирована программой ГКПНИ Республики Белоруссия „Энергобезопасность 2006–2010“, частично поддержана Фондом фундаментальных исследований Республики Белоруссия и программой Российской академии наук „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“.

Список литературы

- [1] L.L. Kazmerski. Renewable and sustainable energy reviews, **1** (1,2), 71 (1997).
- [2] A. Goetzberger, C. Hebling, H.W. Schock. MSE, **R40**, 1 (2003).
- [3] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda. Progr. Photovolt.: Res. Appl., **11**, 225 (2003).
- [4] M. Powalla, B. Dimmler. Sol. Energy Mater. Solar Cells, **75**, 27 (2003).

- [5] J. Palm, V. Probst, F.H. Karg. Sol. Energy, **77**, 757 (2004).
- [6] V. Alberts, J. Titus, R.W. Birkmire. Thin Sol. Films, **451–452**, 207 (2004).
- [7] I.M. Kotschau, M. Turcu, U. Rau, H.W. Schock. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **668**, H4.5.1 (2001).
- [8] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).
- [9] И.В. Боднар, Т.А. Кушнер, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ЖПС, **69**, 520 (2002).
- [10] V.Yu. Rud, Yu.V. Rud, V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, D.D. Krivolap, I.V. Bodnar, S.I. Sergeev-Nekrasov. Sol. St. Phenomena, **67–68**, 415 (1999).
- [11] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).
- [12] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1975).

Редактор Т.А. Полянская

Photosensitivity of structures on the Cu(In,Ga)(S,Se)₂ films prepared by thermal treatment using S and Se vapors

V.Yu. Rud, M.S. Tivanov*, Yu.V. Rud⁺,
V.F. Gremenok[§], E.P. Zaretskaya[§], V.B. Zaleski[□],
T.R. Leonova[□], P.I. Romanov[□]

St. Petersburg State Politechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

* Belorussian State University,
220050 Minsk, Belorussia

⁺ Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

[§] Joint Institute of Solid State
and Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Belorussia,
220072 Minsk, Belorussia

[□] Institute of Electronics,
National Academy of Sciences of Belorussia,
220090 Minsk, Belorussia

Abstract Single-phase thin films of CIGSS solid solutions were prepared by simultaneous sulfurization and selenization of Cu-In-Ga intermetallic layers. Photosensitive In/p-CIGSS surface-barrier rectifying structures were created by thermal deposition or pure In contacts onto the surface of the CIGSS as grown films. The photosensitivity spectra of the first In/p-CIGSS prepared structures were investigated. The influences of the thin films chemical composition and the illumination conditions on the photo-electric parameters of new In/p-CIGSS structures were studied. Analyses of the results showed the availability of the prepared CIGSS films for creation of high efficiency thin films photovoltaic devices.