

06;07;12

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ЛАЗЕРНО-ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

© Е.П.Зарецкая, В.Ф.Гременок, И.А.Викторов, И.В.Боднарь

Прямозонные полупроводники I-III-VI₂ со структурой халькопирита активно исследуются как перспективные материалы для нелинейной оптики и оптоэлектроники. Соединения этого класса CuInSe_2 , CuGaSe_2 , обладающие уникальным сочетанием физических свойств: коэффициентом поглощения свыше $5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, высокой скоростью поверхностной рекомбинации и радиационной стойкостью, — представляют наибольший интерес для создания высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов [1-3]. Использование твердых растворов $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) предоставляет более широкие возможности получения материалов с плавно изменяемыми физическими параметрами и шириной запрещенной зоны от 1.0 до 1.7 эВ. К настоящему времени уже созданы тонкопленочные солнечные элементы с активным слоем из CIGS с коэффициентом преобразования более 17%, не являющимся предельно достижимым [4-5].

Однако потенциальные возможности указанных материалов до сих пор не реализованы в связи с трудностями воспроизведения состава при использовании традиционных методов осаждения пленок CIGS. Применение импульсного лазерного испарения, обеспечивающего конгруэнтный массоперенос вещества, позволяет получать совершенные слои сложных полупроводниковых соединений контролируемого состава [6,7].

Целью настоящей работы являлось исследование взаимосвязи фазового состава и структурных свойств пленок CIGS с условиями лазерного осаждения. Для получения пленок использовался лазер ГОС-1001, работающий в режиме свободной генерации с длиной волны $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$. Осаждение пленок осуществлялось на стеклянные подложки при $T_n = 100-450^\circ\text{C}$ и давлении в камере $(1-5) \cdot 10^{-5}$ Тор серий импульсов с энергией в импульсе 150-200 Дж и плотностью потока на мишени $(3-5) \cdot 10^5 \text{ Дж/см}^2$ по методике, описанной ранее [6]. В качестве распыляемых мишеней использовались поликристаллические слитки CIGS ($0 \leq x \leq 1$), подвергнутые гомогенизирующему отжигу. Толщина осажденных слоев составляла 0.5-1.5 мкм.

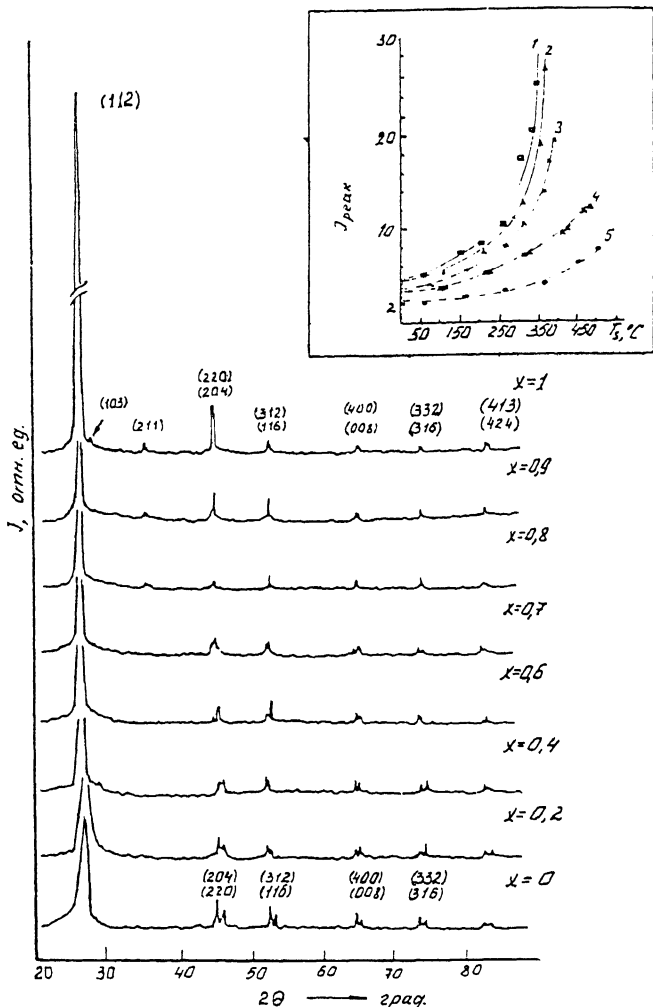


Рис. 1. Дифракционные спектры тонких пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ как функция состава x . На вставке соотношение интенсивностей рефлексов (112)/(220, 204) как функция температуры подложки T_s ; 1 — $x = 0$; 2 — $x = 0.9$; 3 — $x = 0.8$; 4 — $x = 0.2$; 5 — $x = 0$.

Исследование пленок методом рентгенофазового анализа показало, что они являются поликристаллическими и однофазными. На рис. 1 приведены полученные в одинаковых условиях дифракционные спектры пленок CIGS как функция состава x . Наблюдаемая на всех дифрактограммах серия линий соответствует структуре халькопирита и хорошо согласуется с известными данными для монокристаллов этих соединений [8]. Кроме дифракционных максимумов

(112), (220, 204) (312, 116) проявляются характеристические рефлексы сверхрешетки халькопирита (101) и (211). Рефлекс от плоскости (211), имеющий очень низкую интенсивность, наблюдается в пленках твердых растворов с содержанием галлия менее 30 ат.%. При увеличении содержания галлия положения дифракционных максимумов смещаются в область более высоких углов и снижается интенсивность рефлексов сверхрешетки халькопирита (101) и (211); в пленках с содержанием галлия более 30 ат.% они не проявляются. С другой стороны, для пленок с содержанием галлия свыше 60 ат.% характерно расщепление дублетов (220, 204) и (312, 116). Подобный тип дифрактограмм описан для пленок указанных соединений, полученных RF-распылением [9]. Некоторое отличие состоит в соотношении In/Ga, при котором наблюдается разрешение дублетов, что может быть обусловлено отклонениями составов от идеального стехиометрического.

Параметры решетки a и c пленок CIGS определялись из положения дифракционных пиков (112), (220) и (004). Значения a и c как функция состава следуют закону Вегарда и меняются согласно соотношению

$$a = 5.618 + 0.163x,$$

$$c = 11.013 + 0.517x.$$

Наиболее интенсивным на всех дифрактограммах является рефлекс от плоскости (112), что указывает на преимущественную ориентацию в направлении [112]. Количественно она определяется как фактор преимущественной ориентации f_{112} , метод расчета которого приведен авторами [10]. Однако f_{112} можно оценить из соотношения

$$f_{112} = \frac{I_{112}}{I_{220,204}},$$

поскольку сумму интенсивностей остальных рефлексов, присутствующих на дифрактограмме, существенно меньше $I_{220,204}$.

На рис. 1, а представлена зависимость фактора преимущественной ориентации $f_{112} = I_{112}/I_{220,204}$ от температуры подложки для пленок различных составов. Очевидно, что $T_{\text{п}} = 300-350^{\circ}\text{C}$ является оптимальной для формирования высокоориентированных слоев с содержанием галлия менее 30 ат.%. Размер зерна в таких пленках достигает 1 мкм, а разориентация оси текстуры, определенная по кривой качания [11], не превышает 1.57. Из приведенных зависимостей следует, что по мере увеличения содержания галлия

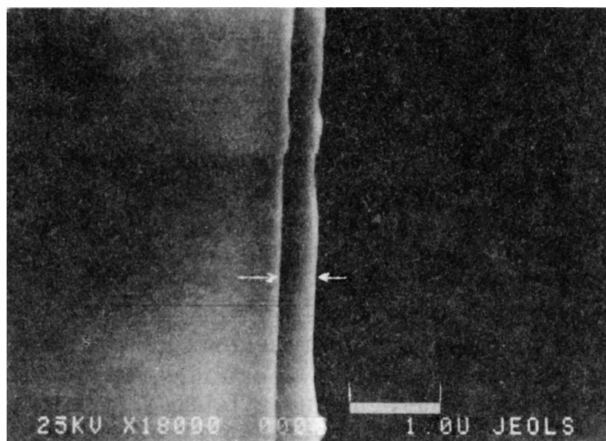


Рис. 2. Изображение поперечного сечения пленки $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$, осажденной при $T_s = 300^\circ\text{C}$, полученное на РЭМ-JEOL-35С.

существенно снижается структурное совершенство пленок и повышается оптимальная температура подложки. Пленки CuGaSe_2 с разориентацией оси текстуры $4-6^\circ$ и размером зерна не более $0.04\ \mu\text{м}$ удалось получить лишь при $T_n = 450^\circ\text{C}$. Наблюдаемые закономерности можно объяснить особенностями фазовых превращений в системе твердых растворов $\text{CuInSe}_2-\text{CuGaSe}_2$ [12].

Морфология поверхности пленок исследована на сканирующем электронном микроскопе JEOL-35С. Установлено, что лазерно-осажденные слои являются сплошными и обладают хорошей адгезией в отличие от пленок этих соединений, полученных селенизацией [13]. На рис. 2 представлено изображение поперечного сечения пленки $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$, осажденной при $T_n = 250^\circ\text{C}$. Видна однородная, очень плотная столбчатая микроструктура без пор и микротрещин, аналогичная микроструктуре пленок CuInSe_2 , полученных ХеСI лазером авторами [14].

Исследование концентрационного распределения компонент по поверхности пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ проведено по программе количественного анализа ZAF-4 на рентгеновском микроанализаторе "Самса-МВХ". Показано, что в лазерно-осажденных слоях преобладает равномерное распределение $\text{In}, \text{Ga}, \text{Se}$ с градиентом концентрации меди $4.5-5.0\ \text{ат.}\%$ в области поверхностных дефекто-"капель", обусловленных разбрызгиванием вещества. Оптимизация режимов осаждения и рекристаллизационный отжиг позволяют снизить колебания в распределении меди до $2.5-3.2\ \text{ат.}\%$.

Сравнительный рентгеновский микроанализ поэлементного состава пленок твердых растворов и исходных материалов подтверждает соответствие состава в пределах погрешности измерения.

Электрические свойства осажденных пленок, исследованные четырехзондовым и термоэдс методами, обнаружили воспроизводимость параметров от условий осаждения.

Проведенные исследования позволяют заключить, что метод импульсного лазерного осаждения является перспективной технологией для получения пленок сложных полупроводников, содержащих легколетучий компонент.

Исследования частично поддержаны программой INTAS-94 3998.

Список литературы

- [1] *Zunger A., Wagner S., Petroff P.M.* // J. of Electr. Mater. 1993. V. 22. N 1. P. 3-16.
- [2] *Devaney W.E., Chen W.S., Stewart J.M., Stanbary B.J.* // AIC Conference Proc. 1992. N 262. P. 157-163.
- [3] *Rockett A., Abou-Elfotouth F., Albin D., Bode M., Ermer J., Klenk R., Lommanson T., Russell T.W.F., Tomlinson R.D., Tuttle J., Stolt L., Walter T., Peterson T.M.* // Thin Solid Films. 1994. N 237. P. 1-11.
- [4] *Hedstrom J., Olsen H., Bodegard M., Kylner A., Stolt L., Harisskos D., Ruckh M., Shock H.W.* // Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Louisville, k4, 1993. IEEE. New York, 1993. P. 364.
- [5] *Green M.A., Emery K., Bucher K., King D.L.* // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 1995. V. 3. P. 229.
- [6] *Gremenok V.F., Zaretskaya E.P., Victorov I.A., Bodnar I.V.* // Jap. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. Sup. 32-3. P. 90-91.
- [7] *Ahmed A., Hill A.E., Pilkington R.D., Tomlinson R.D.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 1993. N 26. P. 1787-1792.
- [8] *Bodnar I.V., Bologa A.P., Korsun B.V.* // Phys. Stat. Sol. B. 1982. N 109. K31.
- [9] *Yamaguchi T., Matsufura J., Yoshida A.* // J. Appl. Phys. 1992. V. 72 (12). P. 5657-5662.
- [10] *Pern F.Z., Noufi R., Mason A., Franz A.* // Thin Solid Films. 1991. V. 202. P. 299.
- [11] *Хейкер Д.М., Зевин Л.С.* // Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматгиз, 1963. 306 с.
- [12] *Bodnar I.V., Bologa A.P., Korsun B.V., Makovetskaya L.A.* // Themo. Chim. Acta. 1988. V. 93. P. 685-688.
- [13] *Tinoco T., Rincon C., Guantero M., Sanchez-Perez G.* // Phys. Stat. Sol. A. 1992. A 124. P. 427.
- [14] *Yamamoto Y., Yamaguchi T., Tanaka T., Dimizu J., Ganjo., Yoshida A.* // Books of Abstracts 10th Intern. Conf. on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-10). Stuttgart, 1995. 9 A1.

Институт физики
твёрдого тела
и полупроводников
АН Беларуси
Минск

Поступило в Редакцию
3 апреля 1996 г.