

**МАТЕРИАЛЫ**

УДК 621.382

**ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  ПЛЕНОК  
ДЛЯ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ МНОГОКРИСТАЛЬНЫХ МОДУЛЕЙ**М.С. ТИВАНОВ<sup>1</sup>, Е.П. ЗАРЕЦКАЯ<sup>2</sup>, В.А. ИВАНОВ<sup>2</sup>, В.Ф. ГРЕМЕНОК<sup>2</sup>, В.Б. ЗАЛЕССКИЙ<sup>3</sup>,  
П.И. РОМАНОВ<sup>3</sup>, Н.А. ДРОЗДОВ<sup>1</sup>, А.К. ФЕДОТОВ<sup>1</sup>, А.И. БЕЛОУС<sup>4</sup>, С.В. ШВЕДОВ<sup>4</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный университет  
просп. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь,<sup>2</sup>Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси  
П. Бровки, 17, Минск, 220072, Беларусь,<sup>3</sup>Институт электроники НАН Беларуси  
Логойский тракт, 22, Минск, 220090, Беларусь,<sup>4</sup>НТЦ "Белмикросистемы УП "Завод полупроводниковых приборов" НПО "Интеграл"  
Корженевского, 12, 220108, Минск, Беларусь

Поступила в редакцию 3 ноября 2006

Представлены результаты исследований физических свойств тонких пленок  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , полученных методом сульфидизации/селенизации интерметаллических слоев  $\text{Cu-In-Ga}$ . Основное отличие предлагаемого метода от известных технологий — сульфидизация/селенизация проводится одним технологическим этапом и без использования высокотоксичных газов  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Предлагаемый метод перспективен для получения однофазных пленок твердых растворов  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  большой площади с заданными физическими характеристиками (ширина запрещенной зоны, распределение компонент по глубине, коэффициент оптического поглощения, удельное электрическое сопротивление и пр.), что обеспечивается контролем соотношения компонентов и технологических режимов синтеза.

**Ключевые слова:**  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , фотопреобразователь, сульфидизация/селенизация.

**Введение**

Особый интерес для микроэлектроники представляет совмещение в составе многокристального модуля кристалла микропроцессора и кристаллической структуры фотопреобразователя (ФП), обеспечивающей автономное питание вычислительного модуля. Применение подобных систем целесообразно для создания устройств наземного и космического назначения, работающих преимущественно при освещении. Ключевой проблемой при создании таких приборов является производство ФП с высоким КПД, низкой себестоимостью и высокой стабильностью характеристик. С этой точки зрения весьма привлекательны твердые растворы  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (CIGSS) с кристаллической структурой халькопирита. Прямозонные твердые растворы CIGSS обладают высоким коэффициентом поглощения, высокой термической и радиационной стойкостью [1]. Дополнительным преимуществом этих материалов является возможность варьирования ширины запрещенной зоны в диапазоне 1,0–2,4 эВ путем изменения

соотношения компонентов [1–5]. Использование поликристаллических пленок твердых растворов  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  позволило создать тонкопленочные ФП с рекордной эффективностью фотопреобразования свыше 19% [6].

Ожидается, что применение тонких пленок твердых растворов  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  (CIGSS) приведет к повышению эффективности фотопреобразования. Основанием для этого служит возможность управления зонной структурой материала посредством частичного замещения селена серой, что позволит создать ФП со спектральной чувствительностью, максимально соответствующей спектру излучения Солнца. В качестве основной технологии получения тонких однофазных пленок CIGSS до недавнего времени выступал метод вакуумного соиспарения  $\text{Cu}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{S}$  и  $\text{Se}$  [7]. Однако для промышленного производства тонких пленок CIGSS данный метод не пригоден ввиду его высокой стоимости и сложности контроля технологических параметров (особенно при получении пленок большой площади). Наиболее привлекательным с этой точки зрения считается метод селенизации интерметаллических пленок  $\text{Cu-In-Ga}$  в атмосфере  $\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$  с последующим этапом сульфидизации в атмосфере  $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$  [8]. Основная проблема этого метода заключается в высокой токсичности  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  газов, используемых в процессах селенизации и сульфидизации соответственно. Еще одним недостатком метода является сегрегация галлия у подложки, обусловленная различными реакционными коэффициентами образования бинарных селенидов металлов ( $\text{Cu}$ ,  $\text{In}$  и  $\text{Ga}$ ) [8] и затрудняющая получение структур с заданной по глубине шириной запрещенной зоны. Таким образом, сегрегация галлия не позволяет управлять зонной структурой материала в активной области ФП. Частично эта проблема решается на этапе сульфидизации, однако для процесса сульфидизации более характерно образование в приповерхностной области широкозонного соединения  $\text{CuInS}_2$ , чем выравнивание профиля концентрации галлия. Следовательно, с помощью такого метода затруднительно получение однофазных тонких пленок твердых растворов CIGSS.

В данной работе представлены результаты исследований физических свойств тонких пленок CIGSS, полученных методом сульфидизации/селенизации интерметаллических слоев  $\text{Cu-In-Ga}$  в  $\text{S/Se}$ -содержащей атмосфере инертного газа  $\text{N}_2$ . Основное отличие использованного метода заключается в том, что сульфидизация и селенизация проводятся одновременно и без использования высокотоксичных газов  $\text{H}_2\text{Se}$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Предлагаемый метод перспективен для получения однофазных пленок  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  большой площади с заданными физическими характеристиками (ширина запрещенной зоны, распределение компонент по глубине, коэффициент оптического поглощения, удельное электрическое сопротивление и пр.), что обеспечивается контролем соотношения компонентов и технологических режимов производства.

### Синтез пленок CIGSS

Синтез тонких пленок CIGSS проводился в два технологических цикла: формирование базовых слоев  $\text{Cu-In-Ga}$  и сульфидизация/селенизация полученных слоев в  $\text{S/Se}$ -содержащей атмосфере азота.

В первом технологическом цикле методом ионно-плазменного распыления составной трехкомпонентной ( $\text{Cu}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ga}$ ) мишени на подложке формировался базовый слой (precursor)  $\text{Cu-In-Ga}$ . Процесс проводился в атмосфере аргона при давлении  $2,7 \cdot 10^{-2}$  Па. В качестве подложек использовалось стекло марки Corning-glass, температура подложек составляла  $100^\circ\text{C}$ . Состав распыляемой мишени рассчитывался исходя из атомного веса ее компонентов и стехиометрической формулы синтезируемого соединения.

Во втором цикле производился синтез твердого раствора CIGSS путем двухступенчатого отжига интерметаллической пленки  $\text{Cu-In-Ga}$  в  $\text{S/Se}$ -содержащей атмосфере инертного газа  $\text{N}_2$  в реакторной зоне промышленной диффузионной печи типа СДОМ. Давление паров халькогенов ( $\text{S}$  и  $\text{Se}$ ) определялось температурой и расстоянием от неограниченных на время реакции твердотельных источников серы и селена до поверхности образцов. Соотношение масс твердотельных источников рассчитывалось исходя из стехиометрической формулы синтезируемого соединения. Первая стадия сульфидизации/селенизации проводилась при температуре около  $250^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. Затем температура повышалась до  $400\text{--}550^\circ\text{C}$ , скорость повышения температуры составляла  $9^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Вторая стадия термообработки в парах  $\text{S}$  и  $\text{Se}$  (стадия рекристаллизации) проводилась в течение 20 мин.

## Методы исследования

Кристаллическая структура и фазовый состав пленок исследовались методом рентгеновского фазового анализа (РФА) с помощью "Siemens D-5000"-дифрактометра в области углов  $2\theta=15-100^\circ$  на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) с графитовым монохроматором. Идентификация фаз проводилась сравнением экспериментально установленных межплоскостных расстояний с данными таблиц JCPDS [9].

Микрорельеф поверхности, микроструктура и поперечный скол пленок исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе "H-800" (Hitachi, Япония) с разрешением 0,2 нм.

Элементный состав определялся методом рентгеновской дисперсионной спектроскопии (EDX) на аппарате "Stereoscan-360" (Великобритания) с EDX-спектрометром "АН 10000" (Link Analytic, Великобритания) с разрешением 1 мкм и чувствительностью 0,1 ат. %.

Качественный и количественный анализ элементного состава по глубине слоя выполнялся на сканирующем Оже-микронзонде "PHI-660" (Perkin Elmer, США) с локальностью 0,1 мкм и чувствительностью 0,1 ат. % на ионном микронзонде "IMS-4F" (Cameca). Количественный анализ проводился по методу чистых стандартов, где интенсивность токов Оже-электронов корректируется на коэффициент элементной чувствительности. Результаты анализа элементного состава по глубине слоя использовались для расчета  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ -профилей.

Спектры пропускания исследовались в диапазоне длин волн 0,19–3,00 мкм на спектрофотометре "Cary-500 Scan" (UV-Vis-NIR Spectrometer, Varian, США) и использовались для оценки коэффициентов линейного поглощения и значений края поглощения.

Определялись тип проводимости (согласно знаку термоЭДС) и удельное электрическое сопротивление (методом Ван-дер-Пау) синтезированных пленок. В качестве омического контакта к пленкам использовался электропроводящий клей "Leit-C". Исследования температурных зависимостей электрического сопротивления исследуемых образцов проводились в вакуумной камере ( $1,3 \cdot 10^{-2}$  Па) в температурном диапазоне 80–400 К. Из температурной зависимости электрического сопротивления определены энергии активации энергетических уровней в запрещенной зоне, созданных собственными дефектами, образующимися в процессе синтеза пленок.

## Результаты и их обсуждение

Сегрегация галлия у тыльного контакта, как уже упоминалось выше, является одной из основных проблем создания высокоэффективных ФП на основе фоточувствительных пленок

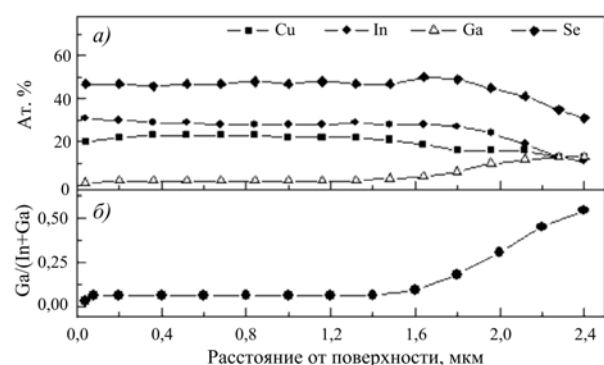


Рис. 1. Типичный профиль распределения элементов по глубине слоя для пленок CIGS, синтезированных при температуре рекристаллизации 400°C

пленок твердых растворов CIGS (синтез в Se-содержащей атмосфере  $\text{N}_2$ ) и CIGSS (синтез в S/Se-содержащей атмосфере  $\text{N}_2$ ) позволяет оценить влияние замещения селена серой на  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ -распределение.

Типичные для тонких пленок CIGS, синтезированных при температуре рекристаллизации 400 °C, распределение элементов по глубине слоя и SEM-изображение скола представлены на

CIGSS. Скопление галлия затрудняет получение тонких светопоглощающих пленок с заданной по глубине слоя зонной структурой (ширина запрещенной зоны, тянущие поля и пр.), что не позволяет в достаточной мере управлять их оптическими свойствами. Кроме того, формирование у тыльного контакта обогащенной галлием мелкокристаллической фазы отрицательно сказывается на электрических свойствах создаваемых ФП. Это обусловлено неоднородностью синтезируемых пленок и высокой электрической активностью границ раздела зерен.

Сравнение физических свойств синтезированных рассматриваемым методом тонких

рис. 1, а и рис. 2, а соответственно. О сегрегации Ga у подложки свидетельствует характерный высокий градиент Ga/(In+Ga)-распределения (рис. 1, б). Кроме того, на рис. 2, а четко видно образование у подложки мелкокристаллической фазы, приводящей к ухудшению адгезионных и электрических свойств.

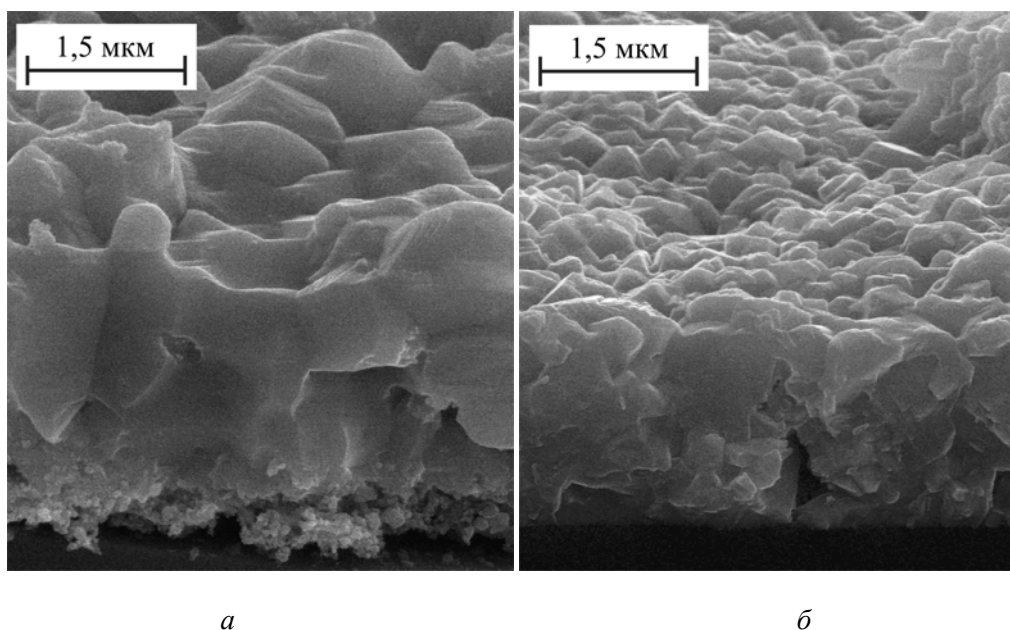


Рис. 2. Типичные SEM-изображения скола пленок CIGS (а) и CIGSS (б)

Для сравнения, на рис. 3 приведены распределение элементов по глубине слоя и Ga/(In+Ga)-распределение для тонких пленок твердых растворов CIGSS, синтезированных при тех же технологических режимах (в том числе при температуре рекристаллизации 400°C), что и твердые растворы CIGS, но в комбинированной атмосфере S/Se. Видно, что частичное замещение серой селена ведет к уменьшению сегрегации Ga (рис. 3, б) и у подложки не образуется мелкокристаллическая фаза (рис. 2, б). Температура рекристаллизации также оказывает существенное влияние на градиент Ga/(In+Ga)-распределения в пленках CIGS и CIGSS. Сопоставление рис. 3 и рис. 4 свидетельствует о выравнивании профиля распределения галлия с ростом температуры рекристаллизации. Уменьшение градиента Ga/(In+Ga)-распределения в пленках CIGS, представленного на рис. 1, б, наблюдалось при температурах рекристаллизации свыше 500°C.

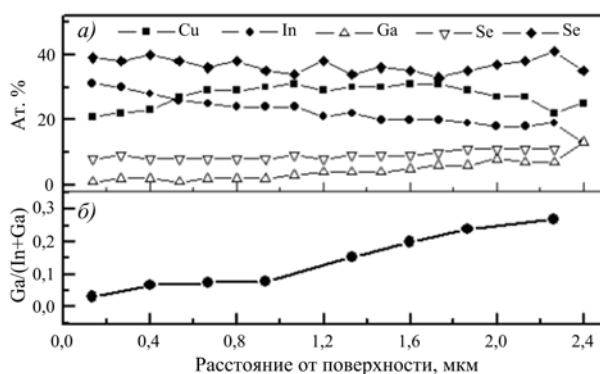


Рис. 3. Типичный профиль распределения элементов по глубине слоя для пленок CIGSS, синтезированных при температуре рекристаллизации 400°C

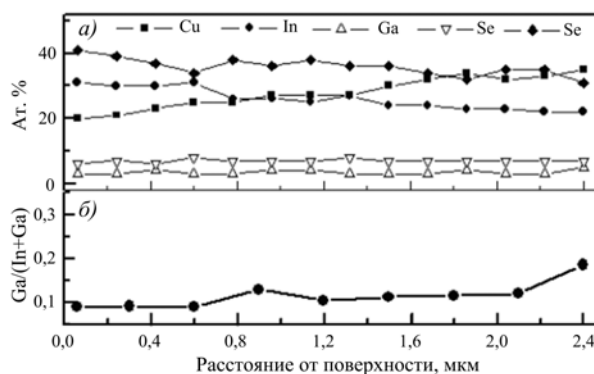


Рис. 4. Типичный профиль распределения элементов по глубине слоя для пленок CIGSS, синтезированных при температуре рекристаллизации 540°C

Таким образом, повышение температуры стадии рекристаллизации, так же как и частичное замещение серой селена, приводит к выравниванию профиля концентрации галлия. Особенно отметим, что получение пленок CIGSS с заданным профилем распределения галлия воз-

можно при более низких температурах синтеза, чем пленок CIGS. Это упрощает технологию производства и позволяет синтезировать пленки CIGSS на гибких подложках.

Оптимальная температура рекристаллизации для синтеза однофазных тонких пленок CIGSS предложенным методом составила 500 – 550 °С. Исследование фазового состава слоев CIGSS, полученных при оптимальных условиях синтеза, показало, что они содержат только одну структурную фазу халькопирита, соответствующую твердому раствору  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , о чем свидетельствует наличие сверхструктурных рефлексов (101) и (103). Позиционное упорядочение атомов в катионной подрешетке подтверждается расщеплением дублетов (116/312), (008/400) и (228/424).

Исследования микроструктуры синтезированных пленок свидетельствуют о том, что увеличение температуры рекристаллизации до оптимальной приводит к образованию пленок CIGSS с плотно упакованными кристаллитами и однородной поверхностью без выраженной сегрегации отдельных фаз (рис. 2, б). Направление роста кристаллитов перпендикулярно плоскости подложки. Такой тип морфологии удовлетворяет необходимым требованиям создания эффективных ФП на основе поликристаллических пленок этих твердых растворов.

Основное внимание при изучении электрических свойств было сосредоточено на пленках с соотношением  $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) < 1$ , являющимся одним из критериев качества пленок CIGSS, используемых в фотовольтаике [10]. Согласно знаку термоЭДС, все синтезированные пленки имеют *p*-тип электрической проводимости. Из измерений температурной зависимости электрического сопротивления определены энергии активации энергетических уровней в запрещенной зоне, созданных собственными дефектами, образующимися в процессе синтеза пленок. Для температурного интервала 80–400 К можно выделить три диапазона значений энергий активации: 110–120 мэВ, 140–160 мэВ и 180–200 мэВ. Предположительная интерпретация этих значений связана с анализом отклонения элементного состава синтезированных пленок от стехиометрии (таблица). Видно, что изучаемые пленки достаточно сильно обеднены медью и обогащены индием. В то же время соотношение металлы/халькогены близко к стехиометрии. На этом основании энергии активации 110–120 мэВ мы предположительно связываем с вакансиями меди ( $V_{\text{Cu}}$ ), образующими акцепторные уровни; энергии активации 140–160 мэВ — с дефектами замещения  $\text{In}_{\text{Cu}}$ , образующими донорные уровни; энергии активации 180–200 мэВ — с дефектами внедрения  $\text{In}_i$ , также образующими донорные уровни. Сделанные предположения соответствуют данным других работ, согласно которым энергия активации  $V_{\text{Cu}}$  составляет порядка 100 мэВ [11–13], энергия активации  $\text{In}_{\text{Cu}}$  — 150–160 мэВ [13, 14], энергия активации  $\text{In}_i$  — 180–200 мэВ [12, 15].

Следует отметить, что представленное в таблице изменение концентрации элементов в выращенных пленках относительно слабо влияет на их удельное сопротивление, составляющее порядка  $10^2$  Ом·см при температуре 300 К. Таким образом, изменение соотношения халькогенов  $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$  в достаточно широком диапазоне (0,44–0,88) не приводит к заметному изменению удельного электрического сопротивления. Это обстоятельство позволяет предположить, что при частичном замещении селена серой в полученных пленках ансамбль доминирующих дефектов решетки не претерпевает существенных изменений.

Состав пленок CIGSS

№ образца	Состав пленок					
	Мольная доля элементов	ат. %				
		Cu	In	Ga	S	Se
1X213S	$\text{Cu}_{0,73}\text{In}_{1,18}\text{Ga}_{0,09}\text{S}_{0,87}\text{Se}_{1,13}$	18,34	29,44	2,19	21,79	28,24
1X213S2	$\text{Cu}_{0,82}\text{In}_{1,22}\text{Ga}_{0,04}\text{S}_{1,29}\text{Se}_{0,63}$	20,50	30,46	0,95	32,27	15,83
1X214S	$\text{Cu}_{0,85}\text{In}_{1,19}\text{Ga}_{0,09}\text{S}_{1,45}\text{Se}_{0,43}$	21,18	29,71	2,16	36,25	10,71
2X214S	$\text{Cu}_{0,79}\text{In}_{1,22}\text{Ga}_{0,02}\text{S}_{1,66}\text{Se}_{0,31}$	19,68	30,53	0,54	41,55	7,70
2X215S	$\text{Cu}_{0,80}\text{In}_{1,21}\text{Ga}_{0,06}\text{S}_{1,54}\text{Se}_{0,38}$	20,09	30,27	1,59	38,62	9,44
2X215S2	$\text{Cu}_{0,81}\text{In}_{1,21}\text{Ga}_{0,06}\text{S}_{1,68}\text{Se}_{0,24}$	20,15	30,29	1,57	42,05	5,94

Ширина запрещенной зоны синтезированных пленок, рассчитанная из спектров оптического пропускания, варьируется в диапазоне 1,27 – 1,41 эВ, что соответствует требованиям высокоэффективного фотопреобразования солнечного излучения [16].

## Заклучение

Совокупность полученных результатов свидетельствует о перспективности предложенного метода синтеза тонких пленок CIGSS, используемых для создания высокоэффективных тонкопленочных ФП. В первую очередь это обусловлено возможностью синтеза однофазных пленок CIGSS с заданными физическими характеристиками (ширина запрещенной зоны, распределение компонентов по глубине, коэффициент оптического поглощения, удельное электрическое сопротивление и пр.) посредством контроля соотношения компонентов и технологических режимов производства. Внедрение данного метода позволяет упростить технологию производства тонких пленок CIGSS с одновременным повышением экологической безопасности процесса.

## PREPARATION AND PHYSICAL PROPERTIES OF Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> FILMS FOR PHOTOVOLTAIC DEVICES OF MULTICRISTAL MODULES

M.S. TIVANOV, E.P. ZARETSKAYA, V.A. IVANOV, V.F. GREMENOK, V.B. ZALESSKI,  
P.I. ROMANOV, N.A. DROZDOV, A.K. FEDOTOV, A.I. BELOUS, S.V. SHVEDOV

### Abstract

The study of physical properties of Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> thin films obtained by sulfurization/selenization of Cu–In–Ga metallic alloys is presented. The main difference between the proposed method and well-known technologies is the using of one-step sulfurization/selenization process without toxic H<sub>2</sub>Se and H<sub>2</sub>S gases. The proposed method is promising for the preparation of single-phase Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> thin films of desired properties with large area. The desired properties (band gap value, optical absorption, distribution of elements through the depth, the resistivity et.c.) are determined by the elements ratio and the growth regimes.

### Литература

1. Lexi Shao, Kun-hui Chang, Huey-liang Hwang // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2003. Vol. 6. P. 397–400.
2. Hollingsworth J.A., Banger K.K., Jin M.H.-C. et al. // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 63-67. P. 431–432.
3. Moudakir T., Djessas K., Masse G. // *Journal of Crystal Growth*. 2004. Vol. 270. P. 517–526.
4. Alberts V. // *Materials Science and Engineering*. 2004. Vol. B107. P. 139–147.
5. Susanne Siebentritt // *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 403-404. P. 1–8.
6. Ramanathan K., Contreras M.A., Perkins C.L. et al. // *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2003. Vol. 11. P. 225.
7. Kotschau I.M., Turcu M., Rau U., Schock H.W. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 2001. Vol. 668. P. H4.5.1.
8. Alberts V., Titus J., Birkmire R.W. // *Thin Solin Films*. 2004. Vol. 451-452. P. 207–211.
9. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM (Philadelphia, PA, 1998).
10. Rau U., Schock H.W. // *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*. 1999. Vol. A 69. P. 131–147.
11. Rogacheva E.I. // *Inst.Phys.Conf.* 1998. No. 152. P. 1–14.
12. Binsma J.J.M., Giling L.J. and Bloem J. // *Journal of Luminescence*. 1982. Vol. 27. P. 35.
13. Ueng H.Y. and Hwang H.L. // *J.Phys.Chem.Solids*. 1989. Vol. 50. No. 12. P. 1297.
14. Rachel Reena Philip, Pradeep B., Okram G.S. and Ganesan V. // *Semicond. Sci. Technol.* 2004. Vol. 19. P. 798–806.
15. Lewerenz H.J. and Dietz N. // *Applied Physics Letters*. 1991. Vol. 59. No. 12. P. 1470.
16. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М., 1973.