**Физические свойства плёнок Cu для тонкопленочных фотопреобразователей**

В данной работе представлены результаты исследования физических свойств тонких плёнок Cu, полученных методом отжига интерметаллических слоёв Cu-In-Ga в комбинированной атмосфере паров серы и селена в потоке инертного газа. Преимущества метода заключаются в возможности получения плёнок твёрдых растворов Cu (In, Ga) (S, Se)2 с шириной запрещенной зоны 1.5 эВ близкой к оптимуму солнечного излучения.

Прямозонный полупроводник CuInSe2 (CIS) и твердые растворы на его основе признаны наиболее перспективными материалами для создания солнечных элементов (CЭ) нового поколения – высокоэффективных тонкопленочных фотопреобразователей большой площади. К настоящему времени эффективность преобразования СЭ с использованием поликристаллической пленки Cu (In, Ga) Se2 (CIGS) в качестве поглощающего слоя достигла 19,2% [1]. CЭ с наиболее высокой эффективностью и промышленные модули созданы на основе этих материалов с соотношением [Ga]/([Ga]+[In]) порядка 25–30%, имеющих ширину запрещенной зоны не более 1.2 эВ [2]. С целью оптимизации свойств CIGS поглощающего слоя ведутся исследования по получению пленок этих материалов с шириной запрещенной зоны 1.5 эВ, близкой к оптимуму солнечного излучения. Однако, решение этой задачи путем увеличения концентрации Ga в CIGS слое сопряжено с ухудшением микроструктурных характеристик оптически активного слоя. Кроме того, при использовании метода селенизации металлических слоев Cu-In-Ga образование однофазного соединения CuInxGa1-xSe2 протекает через сложные химические взаимодействия бинарных фаз с различными скоростями реакции, приводящими к сегрегации галлия у подложки и разделению CuGaSe2 и CuInSe2 фаз [3]. Следствием этих процессов является формирование поглощающего слоя с нежелательным профилем ширины запрещенной зоны по глубине и снижение эффективности преобразования СЭ. Частично эта проблема решается сульфиризацией синтезированных CIGS слоев. Однако для процесса сульфиризации более характерно образование в приповерхностной области широкозонного соединения CuInS2, чем выравнивание профиля концентрации галлия.

Возможным решением этой технологической проблемы является проведение отжига в комбинированной атмосфере, содержащей серу и селен, в результате которого синтезируется слой твердых растворов Cu (In, Ga) (S, Se)2. Ширина запрещенной зоны этого материала в зависимости от состава меняется в пределах 1.02.4 эВ, что предоставляет дополнительные преимущества варьирования физических характеристик поглощающего слоя. Пленки соединений CIGSS могут быть получены достаточно простым методом отжига слоев Cu/In/Ga в парах халькогенов S/Se.

В данной работе представлены результаты исследований физических свойств тонких плёнок CIGSS, полученных отжигом интерметаллических слоёв Cu-In-Ga в комбинированной атмосфере паров серы и селена в потоке инертного газа N2 (селенизацией / сульфиризацией). Метод перспективен для получения однофазных плёнок Cu (In, Ga) (S, Se)2 большой площади с заданными свойствами.

Изучение механизма формирования Cu (In, Ga) Se2 пленок при селенизации базовых слоев показано, что движущей силой этого процесса, приводящего к образованию однофазного соединения (как Cu – так и In-обогащенного) при достаточно высоком давлении селена является CuxSe фаза. Следует предполагать, что механизм роста соединения Cu (In, Ga) S2 должен быть подобен механизму роста соединения Cu (In, Ga) Se2, и движущей силой этого процесса является фаза CuxS. Учитывая более высокое парциальное давление паров серы по сравнению с парциальным давлением селена при одинаковых температурах (примерно на два порядка), процесс формирования пленки сложного соединения Cu (In, Ga) (S, Se)2 с доминирующими фазами на основе сульфидов должен происходить при относительно низких температурах 400–450 0С. Низкотемпературный тип процесса позволяет уменьшить взаимодиффузию компонент и обеспечить образование однофазного соединения с контролируемым профилем распределения составляющих компонент.

Синтез тонких плёнок CIGSS проводился в два технологическихэтапа: формирование базовых слоёв Cu-In-Ga и их сульфиризация / селенизация в S/Se-содержащей атмосфере азота.

На первом технологическом этапе методом ионно-плазменного распыления мишени на стеклянной подложке (марки Corning-glass) формировался базовый слой (precursor) Cu-In-Ga. Процесс проводился в атмосфере аргона при давлении 2,7⋅10–2 Па. Температура подложек составляла 100 0С. Состав составной трехкомпонентной (Cu, In, Ga) мишени рассчитывался исходя из атомного веса её компонентов и стехиометрической формулы синтезируемого соединения.

Селенизация/сульфиризация металлических слоев Cu-In-Ga проводилась в кварцевом реакторе, в промышленной диффузионной печи СДО 125/3–15 в атмосфере инертного газа (азота), подаваемого по технологической магистрали. Соотношение масс серы и селена Se/S варьировалось в пределах 0.1 – 0.4. В целях достижения однородности соединения Cu (In, Ga) (S, Se)2 на всей площади подложки, зависящей от плотности и давления паров халькогенов, варьировались расположение твердотельных источников в пазах лодочки, а также использовались лодочки разных конструкций. Первая стадия проводилась при температуре около 250 °С в течение 10 мин. Затем температура повышалась до 400 – 550 °С, скорость повышения температуры составляла 9 °С∙мин-1. Вторая стадия (рекристаллизация) проводилась в течение 20 мин.

Кристаллическая структура и фазовый состав плёнок исследовались методом рентгеновского фазового анализа (РФА) с в области углов 2*θ* = 15−100º на Cu*Kα*-излучении (*λ* = 1,5418 Å) с графитовым монохроматором. Идентификация фаз проводилась сравнением экспериментально установленных межплоскостных расстояний *d* c данными таблиц JCPDS [4].Микрорельеф поверхности, микроструктура и поперечный скол плёнок исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе «H-800» (Hitachi) с разрешением 0,2 нм. Элементный состав определялся методом рентгеновской дисперсионной спектроскопии (EDX) на аппарате «Stereoscan-360» с EDX-спектрометром «AH 10000» (Link Analitic,) с разрешением 1 мкм и чувствительностью 0,1 ат.%. Качественный и количественный анализ элементного состава по глубине слоя выполнялся на сканирующем Оже-микрозонде «PHI-660» (Perkin Elmer) с локальностью 0,1 мкм и чувствительностью 0,1 ат.% на ионном микрозонде «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 расчёта Ga/(In+Ga) – профилей. Спектры пропускания исследовались в диапазоне длин волн 0,19 – 3,00 мкм на спектрофотометре «Cary-500 Scan» (UV-Vis-NiR Spectrometer, Varian) и использовались для оценки коэффициентов линейного поглощения и значений края поглощения.

Для исследования процесса селенизации / сульфиризации от момента получения базовых металлических слоев до формирования пленок Cu (In, Ga) (S, Se)2 были выбраны базовые слои c составом Cu/(In + Ga) = 0.80 – 0.88, близким к оптимальному для формирования на их основе солнечных элементов

Исследования фазового состава пленок Cu (In, Ga) (S, Se)2 показало, что слои, синтезированные при температурах 340–450 0С, сформированы твердыми растворами на основе тройных соединений CuInSe2-CuInS2 и бинарными фазами, с нечеткой идентификацией в связи с перекрывающимися углами отражения (Рис. 1, а).

С увеличением температуры рекристаллизации наблюдается взаимное растворение основных компонент, что проявляется в смещении углов отражения рефлексов (112), (220/204) и т.д. соединений CuInSe2 и CuInS2, а также снижении интенсивностей линий бинарных фаз

а)б)

Рисунок 1. Рентгенограмма слоя CIGSS: а) – синтезированного при 4000С; б) – синтезированного при 520 0С.

При оптимальных условиях селенизации / сульфиризации (Т = 480 – 540 0С) проявляются равновесные условия роста и формируются поликристаллические пленки твердых растворов CuInХGa1-Х(SySe1-y)2, содержащие только одну структурную фазу халькопирита. Это подтверждается наличием в рентгеновских спектрах (Рис. 1, б) типичных рефлексов (112), (220/204), (116/312) и рефлексов сверхрешетки халькопирита (101), (103) и (201). Тетрагональное расщепление дублетов (116/312), (008/400) и (228/424) подтверждает формирование структуры халькопирита с позиционно – упорядоченной катионной подрешеткой. Следует отметить, что однофазные слои этого материала образуются при относительно низких температурах рекристаллизации T2= 450–500 0С, причем ее повышение приводит к структурному упорядочению кристаллической решетки с формированием структуры халькопирита при T2 ≥500 0С.

Типичные для тонких плёнок CIGS, синтезированных при температуре рекристаллизации 400 °С, SEM-изображение скола и распределение элементов по глубине слоя и представлены на рисунках. 2 (а) и 2 (б), соответственно. О сегрегации Ga к подложке свидетельствует характерный градиент соотношения Ga/(In+Ga) – (Рис. 2 (б).

|  |  |
| --- | --- |
| а) | б) |

Рисунок 2.Типичное SEM-изображение скола (а) и распределение компонент по глубине слоя CIGSS синтезированного при 4000С.

Кроме того, для этих слоев характерно образование у подложки мелкокристаллической фазы обогащенной галлием, приводящей к ухудшению адгезии и электрических свойств.

Увеличение температуры рекристаллизации до оптимальной приводит к образованию плёнок CIGSS с плотно упакованными кристаллитами и однородной поверхностью без выраженной сегрегации отдельных фаз (Рис. 3 а). Направление роста кристаллитов перпендикулярно плоскости подложки. Такой тип морфологии удовлетворяет необходимым требованиям создания эффективных ФП на основе поликристаллических плёнок этих твёрдых растворов. Распределение компонент в этих слоях является достаточно однородным. Наблюдаемые отклонения могут быть обусловлены неравновесностью процесса стравливания. Видно, что частичное замещение серой селена ведёт к уменьшению сегрегации Ga (Рис. 3, б).

а) б)

Рисунок 3.Типичное SEM-изображение скола (а) и распределение компонент по глубине слоя CIGSS синтезированного при 5200С.

Температура рекристаллизации также оказывает существенное влияние на градиент Ga/(In+Ga) – распределения в плёнках CIGS и CIGSS. Уменьшение градиента Ga/(In+Ga) – распределения в плёнках CIGSS, наблюдалось при температурах рекристаллизации свыше 500 °С.

Энергии активации энергетических уровней в запрещённой зоне синтезированных CIGSS слоев определены из измерений температурной зависимости электрического сопротивления. Для температурного интервала 80 – 400 К можно выделить три диапазона значений энергий активации: 110 – 120 мэВ, 140 – 160 мэВ и 180 –200 мэВ. Энергии активации 110 – 120 мэВ предположительно связаны с вакансиями меди (VCu), образующими акцепторные уровни; энергии активации 140 – 160 мэВ – с дефектами замещения InCu, образующими донорные уровни; энергии активации 180 –200 мэВ – с дефектами внедрения Ini, также образующими донорные уровни.

Следует отметить, что изменение концентрации элементов в синтезированных CIGSS пленках относительно слабо влияет на их удельное сопротивление, составляющее порядка 102 Ом∙см при комнатной температуре. Таким образом, изменение соотношения халькогенов S/(S+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.

Исследуя термодинамику процесса кристаллизации сплавов на основе теллура, одним из следствий можно получить кинетические кривые кристаллизации. Моделируя процесс кристаллизации при разных значениях переохлаждения, в конечном результате получают так называемые кривые температура – время – преобразование. Именно эти кривые являются важными для нахождения критической скорости охлаждения *v*кр конкретного сплава с целью переведения его в аморфное состояние. Т.е., охлаждая сплав со скоростью большей за *v*кр, мы получим его в аморфном состоянии. Относительно обеспечения скоростей охлаждения больших за *v*кр, то известно целый ряд дискретных и квазинепрерывних методов закалки. В частности, метод спиннингирования расплава дает возможность охлаждать со скоростями ~ 106К/с, но его применение требует задействования целого ряда технологических процедур. Поэтому экономически удобно применить подход, который предусматривает расчет критической скорости охлаждения для определенного сплава и только после этого проводить эксперимент по получению аморфного состояния этого сплава. В одной из моделей, которая есть наиболее близкой к реальным условиям [1], за *v*кр принимается скорость, при которой кристаллическая фаза образовывается в количестве, которое не подвергается выявлению (~ 10-6 от общего количества сплава). В этом случае необходимо учитывать как кинетику частоты образования зародышей, так и кинетику их роста. С учетом кинетики гомогенного зародышеобразования количество кристаллической фазы Х, которая образуется за время , при малых значениях Х будет определяться соотношением Джонса – Мела – Авраама:

 (1)

где  – скорость роста кристаллу. Частота гомогенного зародышеобразования в стационарных условиях при температуре Т может быть описана следующем выражением:

 (2)

где  – свободная энергия Гиббса;  – средний атомный диаметр; - объемная концентрация атомов; - среднее значение коэффициента диффузии атомов через границу жидкость – зародыш.

Энергию  можно рассчитать по методике [2], которая предусматривает использование энергии связи атомов Те-Те и Те-Si, а коэффициент диффузии можно рассчитать за формулой:

 (3)

где  – коэффициент вязкости. При расчете энергии связи атомов исследуемой системы мы получили: ЕSi-Te = 186 ± 3 кДж\*моль-1, ETe-Te = 168 ± 3 кДж\*моль-1.

На пути к созданию предельно миниатюрных кремниевых приборов и устройств с деталями нанометровых размеров все более высокие требования предъявляются к структурному совершенству поверхности и объёма монокристаллов кремния. Известно, что в наиболее совершенных бездислокационных монокристаллах кремния содержатся собственные и примесные «микродефекты» (МД) с размерами от нано – до микрометров. Они влияют на электронные, оптические и механические свойства кремниевых приборов. Выявление таких дефектов и изучение их свойств является одной из важных задач при совершенствовании технологии выращивания кристаллов и изготовления перспективных кремниевых приборов [1, 2].

Среди современных методов выявления тонкой структуры кристаллов, таких как оптические, электронные, рентгеновские варианты микроскопии, спектроскопии и томографии, рассматриваемый здесь металлографический метод выделяется высокой чувствительностью, широкой распространенностью и кажущейся простотой реализации [3, 4]. Сущность этого метода заключается в формировании дефектно-контрастного рельефа поверхности кристалла в результате растворения в специальных селективных (дефектно-контрастных) травителях с последующим микроскопическим анализом особенностей рельефа травленой поверхности. Дефектно-контрастный рельеф представляет собой совокупность следов в виде холмиков и ямок от микродефектов, бывших в стравленном слое или на его внешней поверхности. Детали процесса дефектно-контрастного растворения изучены недостаточно и не находят адекватного объяснения в современных теориях растворения кристаллов. В частности, нет полного понимания природы «эффекта памяти» травления – сохранения оптического контраста индивидуального следа микродефекта при большой толщине стравленного слоя, а также «эффекта увеличения» – увеличения размера следа (до десятков микрон) от дефекта малого размера (единицы и десятки нанометров). Эти особенности процесса растворения определяют чувствительность и избирательность рассматриваемого метода в целом. Основные объекты исследования – отдельные следы МД и дефектовыявляющие растворы. Определялась зависимость формы и геометрических параметров МД (высота, диаметр) от состава травителя (тип и концентрация окислителя), от времени травления (толщина стравленного слоя), а также от предполагаемого сорта дефекта-инициатора. Изучались бездислокационные монокристаллы кремния типа БКДБ, выращенные методом Чохральского в различных условиях, с различной концентрацией легирующей примеси, подвергнутые различной термообработке после выращивания. Одна из особенностей эксперимента – реализация поэтапного растворения и изучения образцов. Детали дефектно-контрастного рельефа изучали с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и металлографического микроскопа ММР-2Р, дооснащённых системой цифровой регистрации изображений. Условия эксперимента и предварительные результаты исследования содержатся в работе [5].

Экспериментальные данные показали существенные отличия дефектовыявляющих свойств изученных травителей: от полного отсутствия таких свойств до проявления известных и новых их особенностей при изменении окислителя и относительной концентрации компонентов раствора. В частности, установлено, что при растворении исследуемых поверхностей в некоторых травителях системы HF – CrO3 – H2O наблюдалось образование следов МД в виде холмиков округлой и тетрагональной формы, которая давала хороший контраст при микрооптическом наблюдении. Форма следов существенно не изменялась при травлении на глубину в десятки микрометров («эффект памяти формы»). Показано, что одной из особенностей растворов с данным окислителем, включая известные «травители Сиртла», является увеличение размера следов при увеличении толщины стравленного слоя («эффект увеличения»). Следует отметить различия в форме следов МД при растворении поверхностей различных марок кремния в идентичных травителях данной системы. Например, при травлении на глубину до 160 мкм на поверхности БКДБ – 4,5 формируются следы МД исключительно округлой формы и небольшого диаметра (до 20 мкм), а на поверхности БКДБ-12 развиваются следы как округлой, так и тетрагональной формы, причем диаметр последних достигает 80 мкм. Наблюдаемые отличия в составе следов различной формы на поверхности изучаемых марок кремния обусловлены различием атомных структур дефектов-прародителей и различием условий их формирования в процессе выращивания кристаллов. Дефектовыявляющие травители с окислителем K2Cr2O7, включая известный «травитель Секко», также формируют различный дефектно-контрастный рельеф на поверхности различных образцов кремния. Однако, в отличие от травителей HF – CrO3 – H2O данные растворы формируют следы МД другой формы, геометрические параметры которых (высота и диаметр) почти не изменяются с увеличением толщины стравленного слоя, т.е. «эффект увеличения» в данных растворах выражен слабее.

Отметим, что этот эффект определяет недостаточную адекватность распространенного способа классификации микродефектов по размеру их следов [3, 4], т. к. он ответственен за образование больших и малых следов от микродефектов одного сорта, если последние были расположены на различной глубине стравленного слоя.

Полученные экспериментальные данные позволили выделить перспективные составы дефектно-контрастных травителей и предложить новые методики качественного и количественного анализа содержания микродефектов в монокристаллах кремния, основанные на комбинированном использовании новых растворов в сочетании с подробным анализом формы следов микродефектов на травленой поверхности.

Ширина запрещённой зоны синтезированных плёнок, рассчитанная из спектров оптического пропускания, варьируется в диапазоне 1,27 – 1,41 эВ, что соответствует требованиям высокоэффективного фотопреобразования солнечного излучения

**Заключение**

Полученные результаты свидетельствует о перспективности предложенного метода синтеза тонких плёнок CIGSS, используемых для создания высокоэффективных тонкопленочных ФП. Это обусловлено возможностью синтеза однофазных плёнок CIGSS с заданными физическими характеристиками (ширина запрещённой зоны, распределение компонент по глубине, коэффициент оптического поглощения, удельное электрическое сопротивление и пр.) посредством контроля соотношения компонент и технологических режимов производства. Внедрение данного метода позволяет упростить технологию производства тонких плёнок CIGSS с одновременным повышением экологической безопасности процесса.

**Литература**

[1] 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 // Prog. Photovolt. Res. Appl. Vol. 11. 225. (2003).

[2] M. Gossa, W.N. Shafarman. Thin Sold Films, Vol. 480–481, 33 (2005),

[3] V. Alberts, J. Titus, R.W. Birkmire // Thin Solin Films. Vol. 451–452, 207 (2004).

[4] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ASTM, Philadelphia, PA, (1998).