

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОГЛОЩАЮЩИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, ПОЛУЧАЕМЫХ НА СТЕКЛЯННЫХ ПОДЛОЖКАХ

И.С.Ташлык

БГПУ, tasl@bspu.unibel.by

Д.А.Сильванович

БГПУ, dmitrysilvanovich@gmail.com

1. ВВЕДЕНИЕ

В условиях дорогого сырья для энергетики и ухудшающейся экологической обстановки в мире, фотоэлектрическое преобразование света является одним из перспективных источников альтернативной энергетики [1]. При этом особый интерес вызывают тонкопленочные солнечные элементы (ТСЭ) [2] на основе полупроводниковых материалов $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) [3]. Это связано с шириной запрещенной зоны, равной 1,04 – 1,68 эВ, что соответствует максимуму солнечного излучения (1,3 – 1,45 эВ), высоким коэффициентом поглощения ($\alpha > 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$) в спектральной области, расположенной дальше края поглощения, а также высокой радиационной стойкостью [4 – 6]. При этом эффективность СЭ на основе данных соединений достигает порядка 20 % [7].

В качестве материала подложки для данных ТСЭ на основе пленок CIGS используют стекло вследствие низкой стоимости и доступности, низкой шероховатости поверхности стекла, а присутствующий в стекле натрий [8, 9] способствует укрупнению кристаллических зерен в пленках CIGS и получению высоких значений КПД таких солнечных элементов (~ 22 %) [10].

В данной работе обсуждаются экспериментальные данные, полученные при изучении элементного состава пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, осажденных на стеклянную подложку.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанесенные на подложки из стекла и нержавеющей стали слои Cu-In-Ga помещались в специальную кварцевую трубу, где производился их отжиг в парах селена в два этапа. Первый – насыщение исходных пленок Cu-In-Ga селеном и реакция начала образования соединений (250 – 300 °С) с повышением температуры в конце этапа (400 – 520 °С); второй – формирование $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ слоя и рекристаллизация с последующим остыванием образцов в выключенной печи [11].

Для изучения элементного состава использовалось моделирование спектров резерфордского обратного рассеяния (РОР) He^+ с помощью программы RUMP, которая позволяет строить профили распределения элементов по глубине. Спектры РОР были получены путем регистрирования рассеянного пучка ионов гелия на подрешетках входящих в состав пленки элементов. Энергией влетающих ионов гелия составила 2,5 МэВ, угол влета 0°, угол рассеяния – 165°. Энергетическое разрешение детектора составило 15 кэВ, а разрешение по глубине ~ 21 нм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1А представлены спектры РОР ионов гелия от поверхности системы CIGS, осажденной на подложку из стекла. Анализ энергетических спектров ионов гелия от пленок CIGS на стеклянной подложке позволяет предполагать наличие в данных образцах кроме атомов Cu, In, Se, Ga также атомов Si и O. Стрелками

отмечены номера каналов, которые связаны с энергиями рассеяния ионов гелия на атомах соответствующих элементов локализованных как на поверхности, так и во всем объеме образца. По наличию и виду ступенек на спектрах РОР можно судить о неравномерном распределении элементов (кислорода, меди и кремния) по глубине. Это подтверждается видом профилей элементов в исследуемой структуре, представленных на рисунке 1В. Максимальная глубина анализа составила ~ 5,1 мкм.

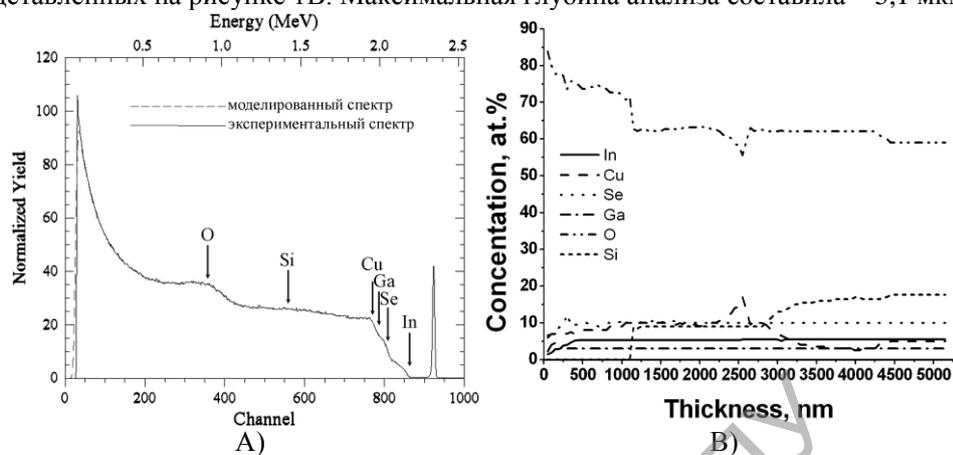


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия (А) и профили компонентов по глубине для CIGS, осажденной на стеклянную подложку

Установлено, что толщина слоев, в которых In, Se, Ga изменяют свою концентрацию, принимает разные значения (~ 0,5 мкм, ~ 1,7 мкм и ~ 0,2 мкм соответственно). При дальнейшем увеличении глубины концентрация этих элементов остается постоянной до максимальной глубины анализа: In – 5,3 ат.%, Se – 10 ат.%, Ga – 3 ат.%. Такие небольшие значения концентраций данных элементов объясняется высоким содержанием кислорода (83,9 ат.%) в приповерхностной области с последующим уменьшением его содержания (59 ат.% на глубине 4,5 мкм). В отличие от кислорода кремний регистрируется, начиная только с глубины ~ 1,1 мкм, при этом концентрация его в слое толщиной ~ 1,7 мкм остается постоянной и равной ~ 9 ат.%. При дальнейшем увеличении глубины анализа концентрация кремния увеличивается (~ 4,5 мкм – ~ 17,6 ат.%). Таким образом, согласно представленным данным, появление кислорода и кремния в осаждаемой пленке обусловлено взаимной диффузией элементов подложки и пленки, которая происходит вначале при осаждении слоев In-Cu-Ga, и продолжается при селенизации этих слоев при высоких температурах. Появление кислорода и его высокое содержание в приповерхностной области (в отличие от кремния) можно объяснить дополнительным отжигом пленок после процесса селенизации при комнатной температуре на воздухе при [12, с. 116-117].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что при осаждении пленок CIGS на стеклянную подложку происходит взаимная диффузия элементов подложки (O, Si) и наносимых слоев (Cu, In, Ga), которая продолжается при дальнейшем процессе селенизации полученных структур. Постоянная концентрация характерна только для In – 5,3 ат.% в слое толщиной ~ 2,1 мкм, Se – 10 ат.% (~ 4,1 мкм), Ga – 3 ат.% (~ 4,95 мкм).

ЛИТЕРАТУРА

1. Low cost processing of CIGS thin film solar cells / M. Kaelin [et al] // *Solar Energy*. – 2004. – Vol. 77, № 6. – P. 749–756.
2. Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules / F. Kessler [et al] // *Solar Energy*. – 2004. – Vol. 77, № 6. – P. 685–695.
3. Якушев, М.В. Структурные, оптические и электронные свойства многокомпонентных халькогенидов металлов групп I и III для тонкопленочных фотопреобразователей солнечной энергии: автореф. дис. докт. физ.-мат. наук: 01.04.07 / М.В. Якушев; Уральский федеральный ун-т. – Екатеринбург, 2011. – 45 с.
4. Kazmerski, L.L. Photovoltaics: A review of cell and module technologies / L.L. Kazmerski // *Renewable and sustainable energy reviews*. – 1997. – Vol. 1, № 1, 2. – P. 71-170.
5. Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin film solar cells / V.A. Contreras [et al] // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – 1999. – Vol. 7, № 4. – P. 311-316.
6. Prospects of wide-gap chalcopyrites for thin film photovoltaic modules / J.R. Herberholz [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1997. – Vol. 49, № 1-4. – P. 227-237.
7. Solar cell efficiency tables (version 43) / M.A. Green [et al] // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – 2014. – Vol. 22. – P. 1-9.
8. Solar cells based on CuInSe₂ and related compounds Materials and device properties and processing / V. Nadenau [et al] // *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* – 1995. – Vol. 3. – P. 363–382.
9. Growth of Cu(In,Ga)Se₂ thin film by coevaporation using alkali-line precursors / M. Bodeg Ård [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 9–16.
10. Фоточувствительность тонкопленочных солнечных элементов ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂/Mo, полученных на различных подложках / В.Ю. Рудь [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2012. – Т. 46, Вып. 2. – С. 231-234.
11. Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells by two-stage selenization processes using N₂ gas / V.F Gremenok [et al] // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – 2005. – Vol. 89, № 2-3. – P. 129-137.
12. Гременок, В.Ф. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов / В.Ф. Гременок, М.С. Тиванов, В.Б. Залесский. – Минск: Издательский центр БГУ, 2007. – 221 с.