

УДК 539.216.2

СТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$, ПОЛУЧЕННЫХ НА ГИБКИХ ПОДЛОЖКАХ

В.В. ХОРОШКО, И.Н. ЦЫРЕЛЬЧУК, В.Ф. ГРЕМЕНОК*, В.В. ШАТАЛОВА

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь

*ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»
П. Бровка, 19, Минск, 220072, Беларусь

Поступила в редакцию 30 сентября 2015

На подложках из Ti, анодированного алюминия, молибдена и нержавеющей стали сформированы тонкие пленки $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$. Проведено исследование влияния условий синтеза и материала подложки на микроструктурные свойства и морфологию материалов.

Ключевые слова: тонкие пленки, солнечные элементы, гибкие подложки.

Введение

Фотовольтаический способ преобразования солнечного излучения признан одним из наиболее перспективных способов получения экологически чистой электроэнергии. Промышленные тонкопленочные солнечные элементы (ТСЭ) имеют эффективность 12–14 % [1]. Безусловно, силикатное стекло является наиболее интересным, и, соответственно, предпочтительным материалом для промышленного производства жестких модулей ТСЭ, поскольку полностью удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к подложке. Кроме того, диффузия Na из стекла в поглощающий слой оказывает положительный эффект на его характеристики, что позволяет исключить из цикла дополнительный процесс введения Na.

Главным и наиболее серьезным недостатком стеклянных подложек является их низкая механическая прочность и негибкость, что значительно ограничивает область применения. Многочисленными преимуществами обладают высокоэффективные тонкие, легкие модули на гибких подложках, пригодных для непрерывного технологического процесса «с катушки на катушку». Замещение хорошо известного силикатного стекла альтернативными, гибкими материалами без потери качества и создания дополнительных технологических проблем является непростой задачей, в особенности без существенного влияния на эффективность преобразования. Важнейшей задачей выбора гибкого материала является согласование коэффициентов термического расширения материалов, использованных при создании пленочных структур.

Также немаловажным аспектом альтернативных материалов для подложек является их поверхностная морфология. Особенностью металлических фольг является зависимость их морфологии от типа процесса их прокатки, приводящего к образованию глубоких канавок, выступов и каверн. Результаты формирования тонких пленок $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$ на различных гибких подложках представлены в данной работе.

Методика эксперимента

Были созданы образцы тонких пленок $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$ на подложках из титана, нержавеющей стали, нержавеющей стали с нанесенным слоем молибдена, алюминиевой

фольги со слоем оксида алюминия. Для получения тонких пленок на гибких подложках была использована методика, описанная в [2]. Температура первой стадии составляла 240–270 °С, время – 25–30 минут; второй стадии – 500–510 °С; время – 35–40 минут. После завершения селенизации проходило 2-часовое постепенное остывание для охлаждения синтезированных образцов до комнатной температуры.

Результаты и их обсуждение

Для определения возможности использования металлических фольг не только как несущей подложки, но и тыльного контакта к солнечным элементам (СЭ) на основе полупроводников CIZS, исследовалось качество адгезии данных материалов, синтезированных при температурах при 400 °С и 500 °С к различным металлическим фольгам. При температуре селенизации 500 °С пленки CIZS не отслаивались с подложек из Мо, анодированного алюминия, титана. Только для этих подложек, а также для полиимида хорошая адгезия сохранилась и при температуре синтеза 400 °С. Для проверки методов улучшения адгезии поглощающих слоев к металлическим подложкам, на поверхность подложки из нержавеющей стали напылялась пленка Мо, обеспечивающая низкоомные контакты к CIZS пленке. Результаты анализа образцов показали существенное улучшение адгезии в этом случае.

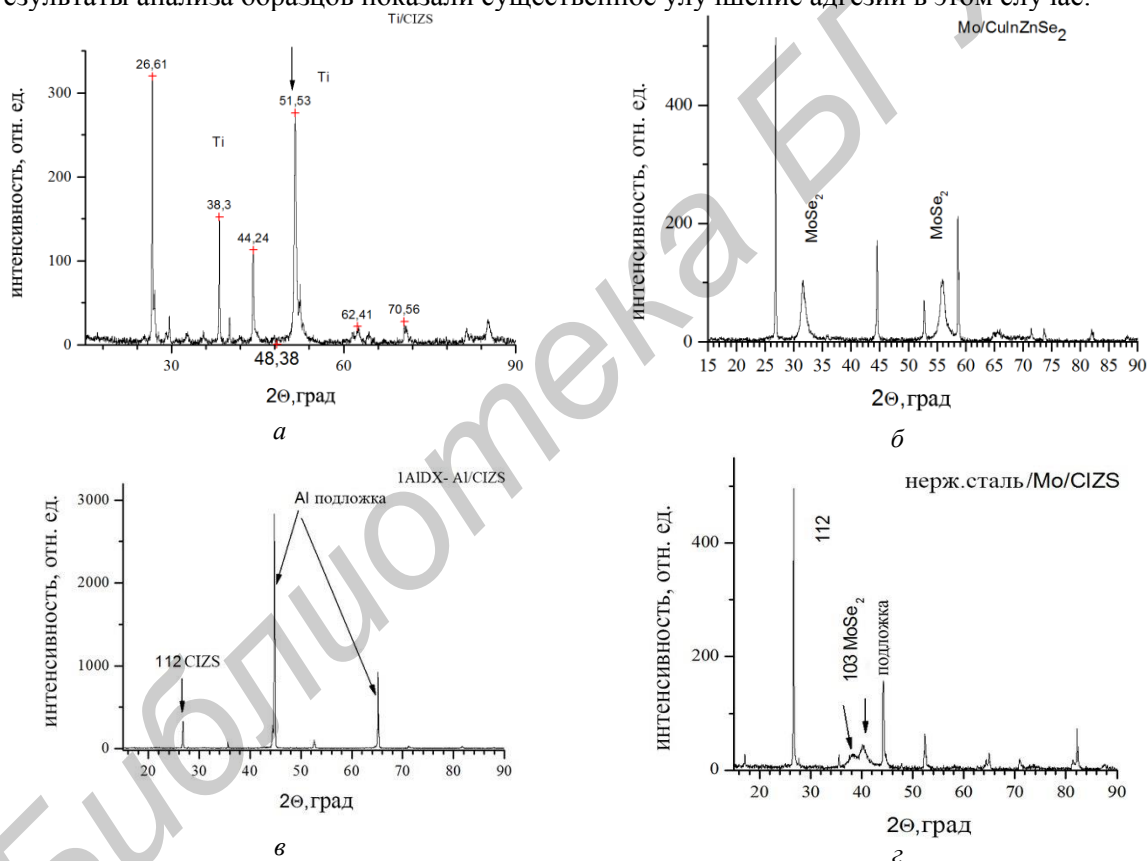


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные спектры CIZS пленок на гибких подложках: а – Тi-фольга; б – Мо фольга; в – алюминиевая фольга с подслоем оксида алюминия; з – на нержавеющей стали с подслоем молибдена (температура селенизации во всех случаях 500 °С)

Исследования фазового состава поглощающих слоев синтезированных на фольгах из Тi, анодированного алюминия, Мо, нержавеющей стали с подслоем молибдена показали, что материалы подложек химически инертны в процессе синтеза в атмосфере Se (селенизация). Дифракционные рентгеновские спектры этих структур (фольга/поглощающий слой) приведены на рис. 1 и соответствуют CIZS полупроводникам со структурой халькопирита. Во всех дифракционных рентгеновских спектрах имеются линии основного полупроводника и линии материала подложки, что показывает отсутствие влияния металлической подложки на формирование CIZS слоя.

Кроме того, обнаружены несколько дифракционных линий, которые относятся к дифракционным линиям соединений Mo (рис. 1, б, з). Эти дополнительные дифракционные линии при $2\theta = 31,4^\circ$ и $56,3^\circ$ в дифракционном рентгеновском спектре структур Mo/CIZS определяют плоскости (100) и (110) MoSe_2 , имеющего гексагональную структуру. Было замечено, что отношение интенсивностей дополнительного пика MoSe_2 к пику CIZS (112) уменьшается для более толстых пленок. Поэтому можно предположить, что фаза MoSe_2 существует у Mo подложки, а не у поверхности пленки. Недостаток данной фазы заключается в том, что MoSe_2 увеличивает последовательное сопротивление ТСЭ.

Сравнительные исследования фазового состава, морфологических особенностей поглощающих слоев, полученных в различных технологических режимах, показывают, что для CIZS рост при низких температурах является энергетически менее выгодным, что обусловлено снижением подвижности соответствующих атомов. Этим обусловлено ухудшение кристаллического качества слоев, синтезированных в идентичных условиях при понижении температуры синтеза. Размер зерна при этом уменьшается, что должно приводить к уменьшению диффузионной длины фотогенерированных носителей в связи с рекомбинацией на многочисленных границах зерен. Поглощающие слои, синтезированные при 400°C , проявляют неоднородную поверхностную структуру, что является показателем незавершенности процесса рекристаллизации. При возрастании температуры до 500°C микроструктура существенно улучшается, и ее специфические особенности (размер, тип кристаллитов и их преимущественная ориентация) зависят от соотношения Cu/In. Важно отметить, что высокая температура кристаллизации оказывает благотворное влияние на рост поглощающего слоя, но, с другой стороны, увеличивается скорость диффузии нежелательных примесей элементов подложки в выращиваемый слой.

На рис. 2, 3 показаны микрофотографии полученных слоев на различных подложках при температурах 400°C и 500°C соответственно.

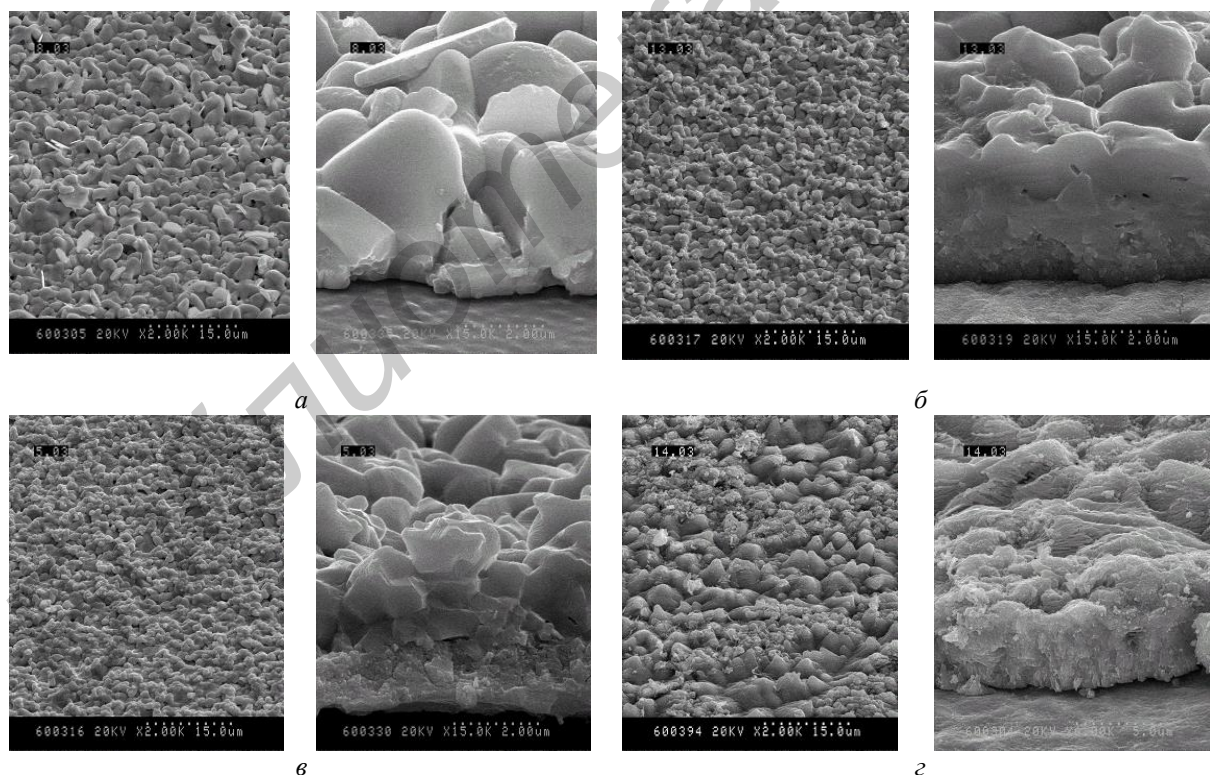


Рис. 2. Микрофотографии поверхности и поперечного сечения CIZS пленок, синтезированных при 400°C на различных подложках: а – фольга Al с подслоем AOA; б – нержавеющая сталь с подслоем молибдена; в – Ti фольга; з – Mo фольга

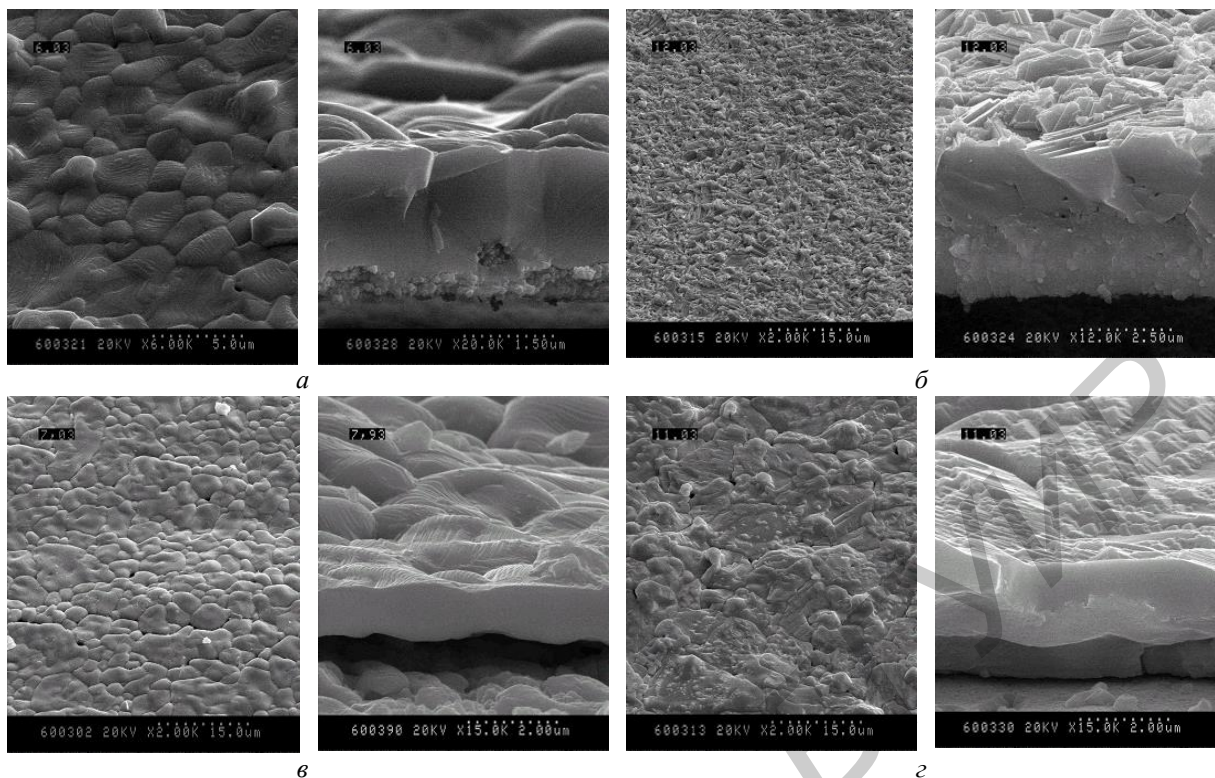


Рис. 3. Микрофотографии поверхности и поперечного сечения CIZS пленок, синтезированных при 500 °С на различных подложках: *а* – фольга Al с подслоем AOA; *б* – нержавеющая сталь с подслоем молибдена; *в* – Ti фольга; *г* – Mo фольга

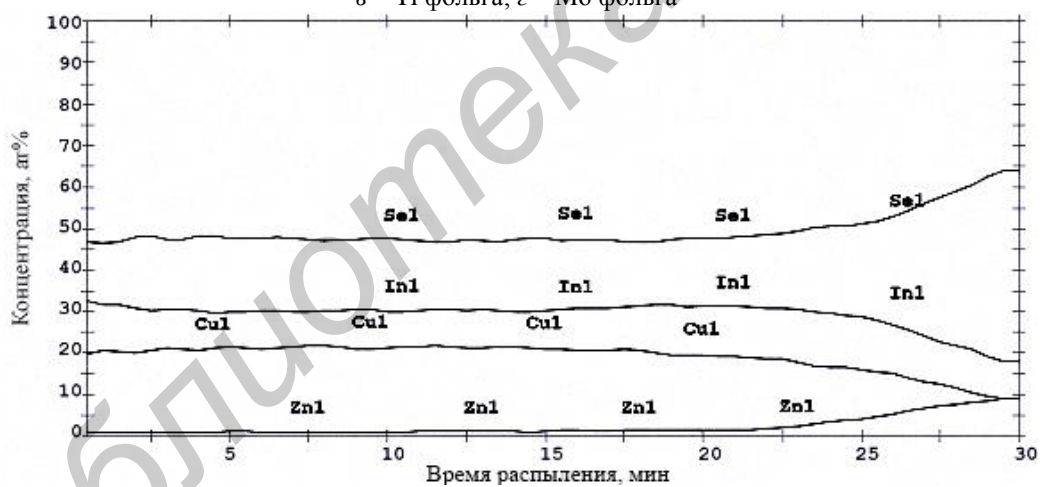


Рис. 4. Распределение компонент CIZS для пленок на Ti фольге при температуре 400 °С

При температурах около 400 °С Zn собирается у подложки (рис. 4, *а*), а приповерхностная область имеет состав CuInSe_2 . Распределение компонент в слоях, полученных при температуре селенизации 500 °С, представленное на рис. 4, *б* показывает, что распределение компонент в них является достаточно однородным. Наблюдаемые отклонения могут быть обусловлены неравновесностью процесса травливания. Концентрация элементов Cu, In, Zn и Se, а следовательно соотношение $\text{Zn}(\text{Cu}+\text{In})$ сохраняется практически неизменным по всей глубине синтезированного слоя, что хорошо согласуется с данными рентгенофазного анализа. Стоит отметить, что полученные результаты хорошо согласуются с более ранними исследованиями морфологии по формированию пленочных структур CIZS на подложках из стекла [3–5].

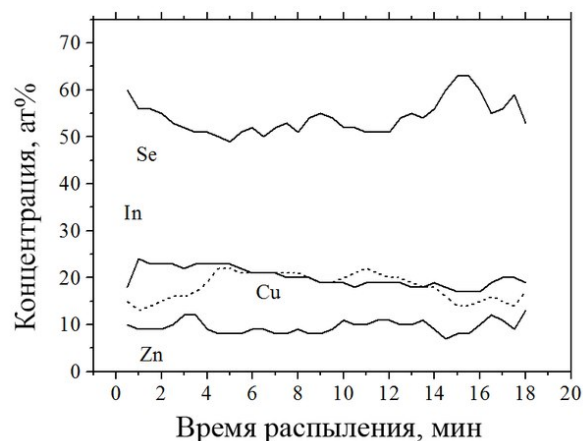


Рис. 5. Распределение компонент CIZS для пленок на Ti фольге при температуре 500 °C

Заключение

Таким образом, по результатам исследований установлено, что качественные однородные пленки полупроводниковых твердых растворов $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ можно получать на таких материалах как фольга титана, молибдена, алюминиевые фольги с подслоем АОА, нержавеющая сталь. Как и для пленок, полученных на стеклянных подложках, определяющим фактором при формировании пленок является температура синтеза. Нанесение пленок молибдена улучшает адгезию материалов к подложке.

STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF THIN FILMS $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ ON FLEXIBLE SUBSTRATES

V.V. KHOROSHKO, I.N. TSYRELCHUK, V.F. GREMENOK, V.V. SHATALOVA

Abstract

The substrates of Ti, anodized aluminum, molybdenum, and stainless steel form a thin film $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$. The influence of the synthesis conditions and the substrate material on the microstructural properties and morphology of the material is shown.

Список литературы

1. Datasheet // Stion Corporation. [Electronic resource]. – Mode of access: http://www.stion.com/wp-content/uploads/2015/05/Stion_Elevation4_Framed_300-100-002_RevA.pdf. – Date of access: 20.07.2015.
2. Цырельчук И.Н., Хорошко В.В., Гременок В.Ф. и др. // Докл. БГУИР. 2013. № 8 (78). С. 95–100.
3. Bodnar I.V., Gremenok V.F., Schmitz W. et. al. // J. of Crystal Research and Technology. 2004. Vol. 39, № 4. P. 301–307.
4. Гременок В.Ф., Зарецкая Е.П., Сергеева О.Н. // Журнал поверхность. 2004. № 7. С. 45–50.
5. Zaretskaya E.P., Gremenok V.F., Zalesski V.B. et. al. // Raman scattering evaluation of $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Se}_2$ thin films prepared by selenisation. Abstract to 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Paris, 7–11 June 2004.