

РЕАКТИВНОЕ МАГНЕТРОННОЕ РАСПЫЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК Cu(In,Ga)Se₂

В.Ширипов, С.Насточкин, Е.Хохлов, Т.Бояренко, С.Марышев
Dr_shiripov@izovac.com

Одним из наиболее эффективных абсорберов солнечного света является соединение Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS). Достигнутая с использованием этого материала эффективность единичных солнечных элементов (СЭ) побуждает разработчиков концентрировать усилия на создании промышленной технологии производства монолитно-интегрированных модулей таких СЭ.

Рекордная эффективность преобразования (~19,9 %) характерна для CIGS СЭ с площадью всего ~0,4 см² и обеспечивается одновременным соиспарением четырех элементов – Cu, In, Ga и Se. Для создания высокоэффективного изделия необходимо получить пленочный слой CIGS толщиной 1–2 мкм с поликристаллической крупнозернистой структурой типа халькопирита и определенной кристаллографической ориентацией. При этом должен быть обеспечен профиль по толщине с определенным соотношением концентраций Cu/(In+Ga) и Ga/(In+Ga) и содержанием селена, близким по составу к Cu(In,Ga)Se₂. Для достижения этих требований приходится использовать очень сложную технику контроля и процедуры управления процессом.

Монолитно-интегрированный модуль (МИМ) чаще всего представляет собой стеклянную подложку, на которой с помощью тонких пленок соединены в единую батарею десятки и сотни единичных СЭ, выполненных в геометрии узких и длинных полос – полос. Как и в микроэлектронике, где с увеличением размера пластин подложек существенно снижа-

ется себестоимость приборов, в производстве МИМ СЭ с ростом размера носителя и ширины полосы снижается стоимость 1 Вт мощности, генерируемой под действием солнечного света.

Современные технологии плазмохимического нанесения пленок аморфного кремния на стеклянные подложки позволили наладить выпуск МИМ СЭ с размерами 2,2x2,6 м (5,7 м²). Из-за низкой квантовой эффективности аморфного кремния, несмотря на столь впечатляющие размеры, такое изделие позволяет получать в

условиях стандартного освещения всего 515 Вт электрической мощности.

По сравнению с аморфным кремнием CIGS намного более эффективен в качестве абсорбера солнечного света, однако технология соиспарения компонентов очень сложна с точки зрения воспроизводимости для подложек большого размера. Вместе с тем, при производстве ЖК-дисплеев наряду с плазмохимическим нанесением пленок аморфного кремния, однородных на большой площади, хорошо отработаны и применяются процессы со-

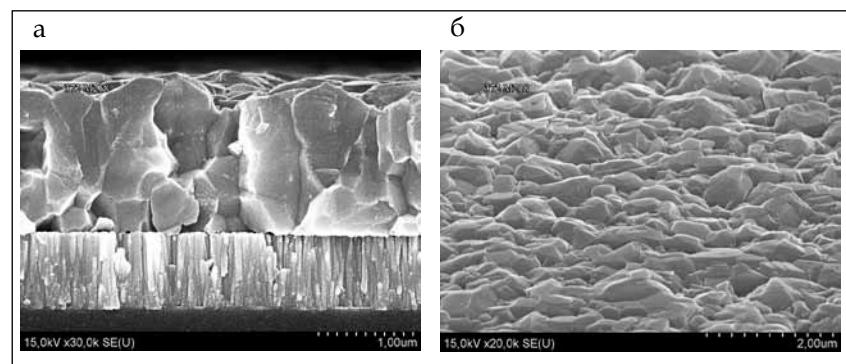


Рис.1. Скол (а), поверхность CIGS-слоя (б) толщиной ~1,5 мкм, полученного реактивным магнетронным распылением сплавных металлических мишеней. Столбчатая структура – контактный молибденовый слой толщиной ~0,75 мкм

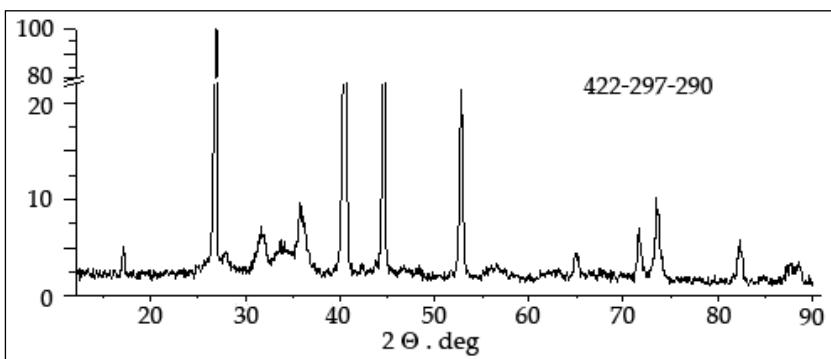


Рис.2. Рентгенограмма двухслойной структуры CIGS–Mo на стеклянной подложке

здания методами реактивного магнетронного распыления прозрачных проводящих слоев типа ITO и ZnO:Al. Состав пленок обеспечивается правильно подобранным соотношением компонентов и режимами распыления исходной металлической сплавной мишени (например, сплав In-Sn для ITO и Zn-Al для ZnO:Al), а также управлением процессами подачи аргона и кислорода в зону разряда.

Идея реализации реактивного распыления для формирования пленок CIGS была положена в основу проекта, успешно завершенного компанией «Изовак» (Беларусь).

Созданная технология позволила воспроизводимо получать пленки CIGS с качеством, необходимым для производства МИМ СЭ.

На рис.1 показаны типичные SEM-снимки склона и поверхности CIGS-пленки, сформиро-

ванной на молибденовом слое, служащем электродом тыльного контакта в структуре СЭ, а на рис.2 представлена рентгенограмма сформированной двухслойной структуры.

CIGS-слой обладает плотной крупнозернистой структурой (см. рис.1). Типичные размеры зерен составляют единицы микрометров. Только вблизи слоя Mo встречаются зерна с размерами в доли микрометров. Форма зерен ближе к эквидистантной, нежели к столбчатой. Очень редки границы зерен, простирающиеся напрямую от поверхности CIGS до слоя Mo, что важно с точки зрения снижения в структуре СЭ токов утечки по границам зерен. Следует отметить, что подобная структура оптимальна для получения высокого шунтирующего сопротивления в эквивалентной схеме СЭ.

Соотношение и высокая интенсивность линий 204/220 и 312 образца 422-SM297-290 (рис.2) близки к значениям,

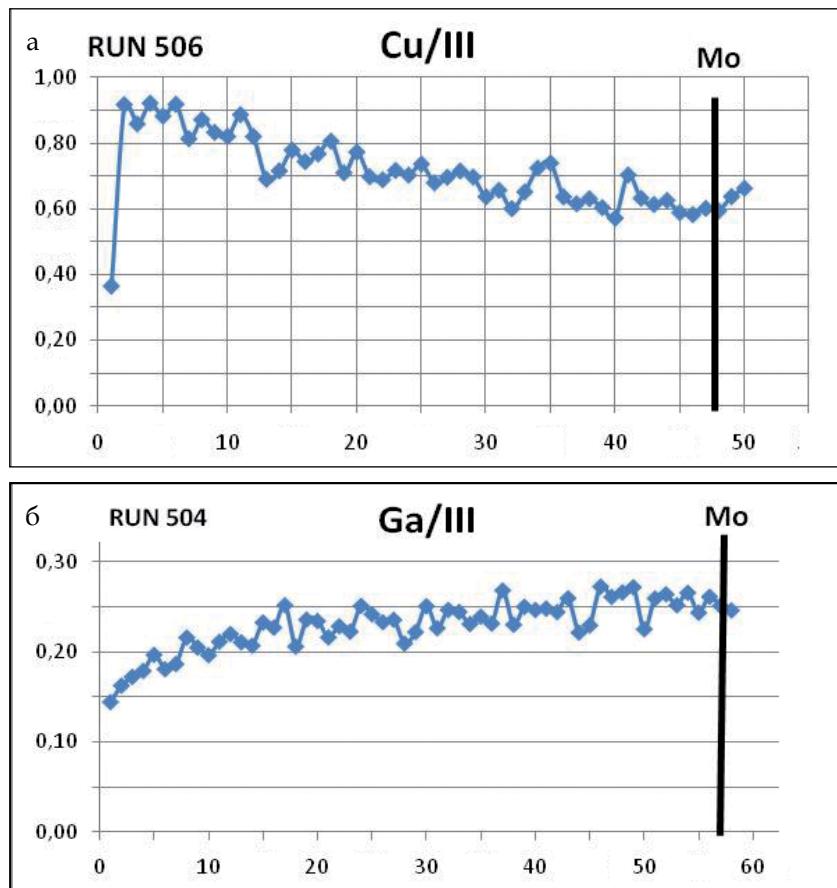


Рис.3. Профиль отношения (а) Cu/III и (б) Ga/III по толщине пленки CIGS для образцов №506 и 504, соответственно. Выход на границу с Mo – вертикальная черная линия на графиках

характерным для поликристаллического халькопирита ($\text{CuGa}_0.25\text{In}_0.75\text{Se}_2$ или CuInSe_2) [1]. При этом в спектре в значительном количестве присутствует фаза, соответствующая халькопириту, сильно текстурированному вдоль оси 112. С точки зрения качества р-п-перехода в приборе, структура полученного слоя близка к оптимальной [2].

На рис.3 приведено распределение отношения концентраций Cu и Ga к сумме концентраций металлов 3-й группы (In+Ga). Для достижения высокой эффективности СЭ требуется преобладание в поверхностном слое CIGS (до 40–60 нм) повышенной концентрации селенидов индия, что дает возможность инвертировать природную р-проводимость халькопирита в n-тип. В этом случае под поверхностью CIGS

формируется скрытый гомоп-п-переход, который в готовом приборе в совокупности с гетерослоем CdS n-типа проводимости определяет параметры диода СЭ.

Результаты (см. рис.3) получены из численных данных ожидания при глубинном травлении сформированной структуры первичным ионным пучком. Максимально допустимое значение отношения Cu/III для наиболее эффективной в качестве абсорбера α -фазы халькопиритной структуры CIGS – ~0,96. При превышении этого значения в объеме слоя выпадает фаза Cu_2xSe , которая вследствие металлического характера проводимости шунтирует материал абсорбера и область р-п-перехода. Нижняя граница существования высокоэффективной α -фазы соответствует значению Cu/III~0,7.

Ниже этого порога халькопирит, оставаясь эффективным абсорбером солнечного излучения, представляет собой смесь α - и β -фаз и характеризуется повышенным удельным сопротивлением, что приводит к росту последовательного электрического сопротивления в эквивалентной схеме СЭ. Из рис.3 следует, что более двух третей от объема сформированного слоя CIGS можно отнести к эффективной α -фазе халькопирита, что является неплохим результатом для созданной технологии. Суммарная толщина слоев CIGS со значениями $\text{Cu}/\text{III}>0,7$, как следует из концентрационного профиля рис.3, составляет ~ 32 относительные единицы. В пересчете на общую толщину нанесенного CIGS-слоя в 48 единиц это составляет 0,67.

Для формирования внутреннего электрического поля, способствующего более эффективному переносу зарядов на внешние контакты, в диоде СЭ желательно иметь градиент отношения Ga/III. Концентрация Ga в общем содержании металлов 3-й группы у поверхности CIGS должна быть меньше, чем у границы с Mo. Как видно (рис.3б), такое условие также соблюдено.

Полученные методом реактивного магнетронного распыления слои CIGS использовались для изготовления лабораторных МИМ СЭ на стеклянных подложках размера 100 x 100 мм. Каждый модуль содержал от 25 до 34 последовательно соединенных СЭ, ширина которых варьировалась в пределах 2–3 мм. После нанесения методом жидкостного осаждения слоя CIGS формировался слой CdS толщиной около 50 нм. Затем последовательно наносился слой высокоменного оксида цинка (i-ZnO) и низкоомный ZnO:Al. Толщина последнего выбиралась из условий выхода на удельное поверхностное сопротивление ~30 Ом/кв при условии максимального пропускания в диапазоне 400–1100 нм.

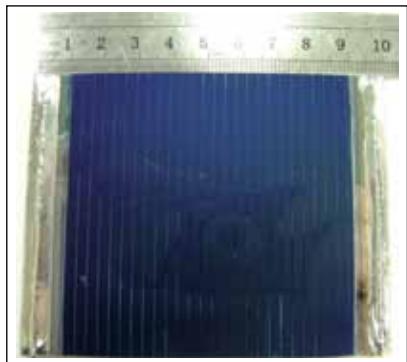


Рис.4. Внешний вид МИМ CIGS

Рисунок на Mo контакте выполнялся методом фотолитографии, а вскрытие окон под верхний контакт и разделение ячеек проводилось традиционным для данных операций механическим скрайбированием.

После подсоединения внешних выводов методом пайки поверхность модуля просветлялась одинарным слоем SiO_2 , который одновременно выполнял защитную функцию.

Внешний вид МИМ CIGS с полной площадью, принимающей солнечный свет, в 60 cm^2 , представлен на рис.4.

Измерение эффективности преобразования осуществлялось в стандартных по освещенности условиях AM1,5.

В зависимости от количества ячеек в модуле выходное напряжение составляло от 14,5 В (25 ячеек СЭ) до 20,8 В (34 ячейки). Плотность тока короткого замыкания достигала 29–31 mA/cm^2 при толщинах CIGS 1,2–1,3 мкм. Фил-фактор (FF) имел значения от 62 до 67% при потерях площади на разделительные участки в пределах 8–12%. Средняя эффективность преобразования – 10,4%, а наилучший результат составил 11,3%.

Таким образом, пленки CIGS, сформированные методом реактивного магнетронного распыления, демонстрируют параметры, позволяющие изготав-

ливать тонкопленочные МИМ СЭ с уровнем эффективности не хуже средних в современном производстве аналогичных приборов. Поскольку при использовании этого метода отсутствуют серьезные ограничения по масштабированию, можно полагать, что в ближайшее время он займет достойное место в производстве изделий для солнечной энергетики.

Литература

1. L. Eldada, B. Sang, M. Taylor, P. Hersh, B.J. Stanbery. Rapid reactive Transfer Printing of CIGS Photovoltaics, Thin Film Solar Technology. Edited by Delahoy, Alan E.; Eldada, Louay A. Proceedings of the SPIE, Volume 7409 (2009).
2. Shafarman W.N., L. Stolt Cu(InGa)Se₂ Solar Cells Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Edited by A. Luque and S. Hegedus, 2003 John Wiley & Sons, Ltd, p.567–616.