

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

В.М. АРУТЮНЯН, А.Т. ДАРБАСЯН, А.Л. КЕСОЯН, А.Л. МАРГАРЯН

Ерванский государственный университет

(Поступила в редакцию 25 февраля 1996 г.)

Описана установка для получения тонких пленок CuInSe_2 методом осаждения из трех отдельных источников. Процесс напыления осуществляется и контролируется с помощью ЭВМ. Приведены результаты некоторых измерений полученных пленок, свидетельствующие об их удовлетворительном качестве и соответствии заданной стехиометрии.

1. Введение

Одним из самых перспективных материалов, предложенных для использования в фотоэлектрических преобразователях солнечной энергии, является трехкомпонентное соединение со структурой халькопирита — диселенид меди и индия (ДСМИ) CuInSe_2 . Спектральная область фоточувствительности и эффективность солнечных элементов на их основе не уступают, а в ряде случаев и превышают параметры аналогичных кремниевых преобразователей. Как следует из последних публикаций [1-4], а также из докладов Л.Казмерского и С.Деба на конференции по материаловедению и физике возобновляемых источников энергии в Триесте осенью 1995 г., на основе ДСМИ получены солнечные элементы с КПД 17,1 %. Фирмой "Сименс Солар" подготовлены к производству модули мощностью 43,1 Вт, площадью 3832 см^2 и КПД 11,2 %.

Кроме того, это соединение имеет аномально высокий коэффициент оптического поглощения ($3 \cdot 10^5$ — $6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ [2]), что дает возможность использовать структуры с толщиной примерно на два порядка меньшей, чем у тонкопленочных кремниевых солнечных элементов. Они, следовательно, намного экономичнее в силу меньшего расхода и дешевизны используемых материалов.

К числу преимуществ солнечных элементов на основе ДСМИ следует отнести также их радиационную устойчивость и стабильность параметров во времени.

На разных этапах развития технологии изготовления солнечных элементов на основе ДСМИ предлагались различные методы их получения. В [5,6], например, описаны методы осаждения пленок из одного и двух испарителей. Несмотря на простоту технологии и полученные приемлемые результаты, оба метода имеют существенный недостаток — это отсутствие надлежащего контроля за испарением отдельных компонент и как следствие этого, невозможность управления стехиометрическим составом получаемых пленок.

Монокристаллические пленки ДСМИ были получены также методом молекулярно-лучевой эпитаксии [7], однако из-за дороговизны этот метод не может конкурировать с остальными технологиями. Более дешевые технологии типа ионного распыления или пульверизации с последующим пиролизом не обеспечивают достаточной эффективности создаваемых солнечных элементов [8].

На наш взгляд, наиболее оптимальной технологией является осаждение пленок ДСМИ из трех отдельных источников, что позволяет прецизионно контролировать скорости испарения отдельных компонент и получать высокие КПД преобразования солнечной энергии [2,4,9].

2. Описание установки

Ниже описывается технологическая установка, на которой были получены тонкопленочные многокомпонентные полупроводниковые материалы и структуры. Технологическая установка выполнена на базе стандартного напылителя УВН-2М с привлечением унифицированной международной системы Крейт-КАМАК, посредством которой осуществляется как ввод в ЭВМ информации с соответствующих датчиков скоростей испарения, так и отрицательная обратная связь, поддерживающая необходимые режимы работы испарителей и подложки.

Блок-схема установки представлена на рис.1. Она состоит из рабочей камеры, в которой смонтированы испарители, датчики скоростей напыления и подложка.

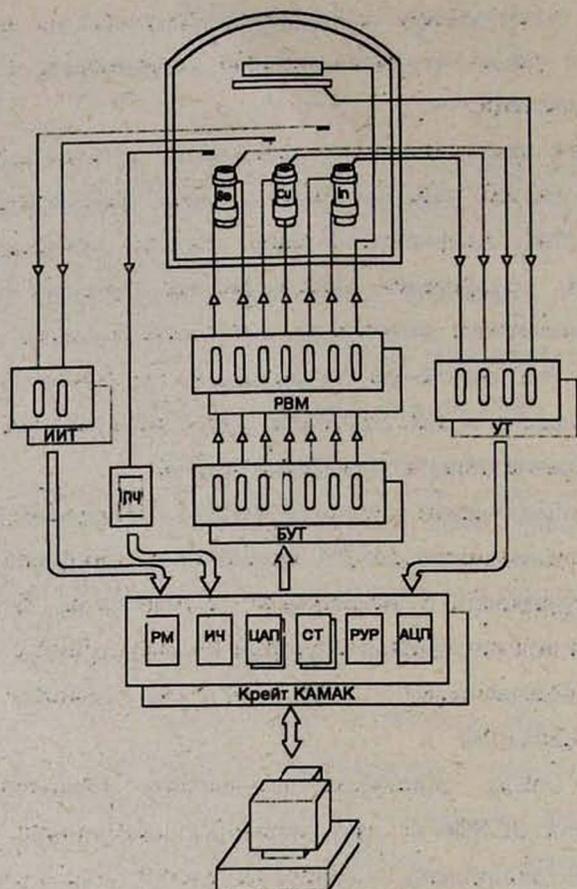


Рис.1. Блок-схема технологической установки.

Вакуум в камере поддерживается на уровне 10^{-5} мм рт. ст. Мощность испарителей регулируется блоком РВМ (регуляторы выходной мощности), управляемым БУТ (блок управления тиристорами). Регулирование осуществляется сдвигом угла включения тиристоров. Сигналы управления, поступающие на БУТ, вырабатываются системой Крейт-КАМАК, согласно заданной программе. На нее же поступают сигналы, как с датчиков скоростей напыления через блок ИИТ (измерители ионизационного тока) и ПЧ (преобразователь частоты), так и с термопар после усиления блоком УТ (усилители термопар) (рис.1).

Все испарители выполнены в виде цилиндрических тиглей из молибдена. Нагреватели представляют собой двухзонную вольфрамовую спираль, первая из которых нагревает тигель до необходимой температуры, а с помощью второй осуществляется ее прецизионный контроль.

Испарители снабжены также многослойными тонкостенными танталовыми (или молибденовыми) теплоэкранами. Источник селена дополнительно охлаждается водой. Контроль температур осуществляется смонтированными в нижней части тиглей термодарами.

Из всех существующих способов измерения скоростей потоков меди и индия нами выбран ионизационный метод, сущность которого заключается в измерении тока ионов паров испаряемого металла, создаваемых электронным пучком. Для выделения вклада атомов испаряемого металла из общего числа частиц остаточных газов в рабочей камере, непосредственно перед датчиками предусмотрена механическая модуляция потоков. Это дает возможность повысить чувствительность датчиков на несколько порядков и контролировать малые скорости роста до $1\text{ \AA}/\text{сек}$. После соответствующего усиления блоком ИИТ сигналы поступают на вход модуля РМ (релейный мультиплектор) системы Крейт-КАМАК (рис.1), выход которого подключен непосредственно к измерителю. Модуль РМ программно коммутирует поступающие на вход сигналы с выходом.

Измерение скорости потока селена осуществляется с помощью кварцевого датчика, принцип работы которого основан на отклонении резонансной частоты кварцевого резонатора, пропорциональном массе осаждаемого на него вещества. Сигнал с этого датчика через ПЧ поступает на модуль ИЧ (измеритель частоты) системы Крейт-КАМАК.

Для предотвращения кипения испаряемых материалов скорость вывода в тепловой режим их источников регулируется модулями СТ (счетчик-таймер). Этими же модулями задаются и временные интервалы между измерениями показаний датчиков и термопар.

Температура испарителей и подложки контролируется напряжениями, подаваемыми с ЦАП (цифро-аналоговый преобразователь) на ЭВМ. Напряжение с ЦАП изменяется дискретно и имеет 1024 градации. Все измерения производятся модулем АЦП (аналого-цифровой преобразователь), измеряющим напряжение до 8 В с разрешением 1 мВ. Модуль РУР (регистр управления реле) предусмотрен для программного включения и отключения каждого из испарителей и подложки.

3. Результаты

На вышеописанной установке были проведены прецизионные измерения скоростей потоков отдельных компонент в широком интервале температур (рис.2). Полученные зависимости позволили определить требуемую точность поддержания температур испарителей, а также интервалы скоростей потоков, обеспечивающих необходимую стехиометрию пленок.

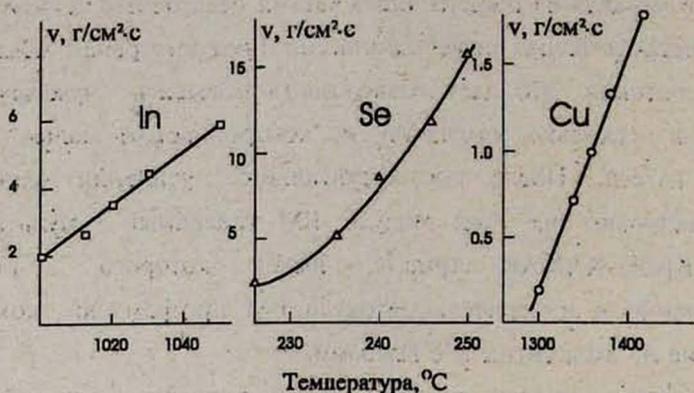


Рис.2. Температурные зависимости скоростей потоков отдельных компонент.

Осаждение пленок ДСМИ проводилось при температуре сапфировой подложки 350°C в течение 30-35 минут. Типичные скорости осаждения составляли 2 \AA/сек для индия, 0.9 \AA/сек для меди и $8-15 \text{ \AA/сек}$ для селена, что дало результирующую скорость роста 8 \AA/сек для ДСМИ. Характерные толщины пленок лежат в пределах 2-3 мкм. Удельное сопротивление зависит от стехиометрии, определяется соотношением скоростей потоков отдельных компонент и лежит в пределах 5-800 $\text{кОм/}\cdot$.

Ниже приведены некоторые результаты измерений оптического пропускания и фотопроводимости полученных пленок ДСМИ (рис.3). Рассчитанная экстраполяцией длинноволнового края спектра фотопроводимости ширина запрещенной зоны составляет 0,98 эВ. О том же свидетельствует и коротковолновый спад спектра оптического пропускания. Для сравнения приведен также результат работы [10], где авторам удалось добиться КПД преобразования 7,5 %. Хорошая

корреляция приведенных кривых свидетельствует о качестве полученных нами пленок и о соответствии их состава стехиометрии ДСМИ, поскольку отклонение от нее привело бы к существенному видоизменению спектра фотопроводимости.

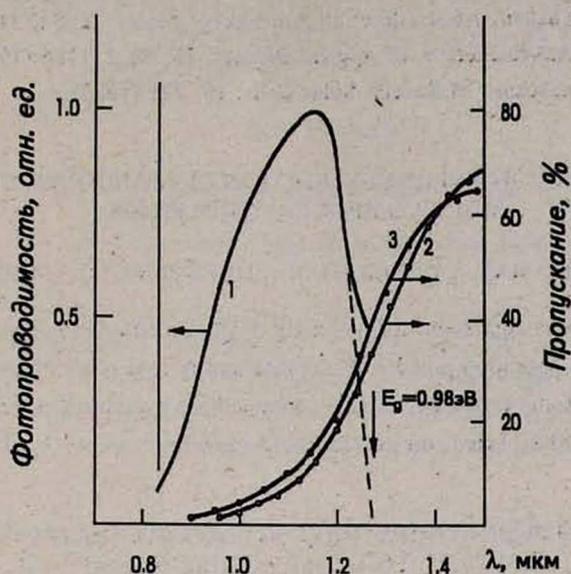


Рис.3. Спектральные зависимости фотопроводимости (1) и пропускания (2) пленок ДСМИ при $T=300$ К. Кривая 3 получена авторами [10].

Таким образом, созданная в ЕГУ технологическая установка на базе стандартных напылителя, модулей и блока вычислительной техники может привести к существенному снижению стоимости тонкопленочных солнечных преобразователей на основе ДСМИ. Следует отметить также, что вышеописанная установка может быть успешно применена и для получения иных многокомпонентных полупроводниковых тонких пленок и структур на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М.Арутюнян. Пути преобразования солнечной энергии. Изд. "Лрату", Ереван, 44с., 1992.
2. Л.Казмерски и С.Вагнер. В сб. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики (под ред. Т.Коутса и Дж.Микина). Изд. Мир, М., 292с., 1988.
3. L.Kazmerski, K.A.Emery, R.De Blasio. J.Renewable Energy, 5, № 1, 252 (1994).
4. H.W.Schock. Solar Energy Materials and Solar Cells. 34, № 1, 19 (1994).
5. B.Schumann, H.Neumann, E.Nowak et al., Cryst. Res. Technol., 16, 675 (1981).

6. L.L.Kazmerski. Copper-Ternary Thin-Film Solar Cells, NSF/RANN Rep., Washington D.C., 1978.
7. Y.R.Hsiao, W.S.Chen, R.A.Mickelson et al. CuInSe₂/CdS Thin-Film Solar Cells Development, Final Rep. XE-2-0238-1, Boeing Aerospace Co., Seattle, Washington, 1983.
8. M.Gorska, R.Beaulieu, J.Loferski et al. Sol. Energy Mater., 2, 343 (1980).
9. L.Chung Yang, A.J.Rockett. J. of Applied Physics, 75, № 2, 1185 (1994).
10. J.Bougnot, S.Duchemin, M.Savelli. Solar Cells, 16, 221 (1986).

PREPARATION AND INVESTIGATION OF SEMICONDUCTING MULTICOMPONENT THIN FILMS

V.M.AROUTIONIAN, A.T.DARBASIAN, A.L.KESOYAN, H.L.MARGARIAN

It is described an equipment for preparing of the CuInSe₂ thin films by use of three separated sources. Evaporation process takes place and is controlled by use of PC. Results of measurements of some properties of films obtained are presented, which are, evidenced about good quality and expected composition stoichiometry.

ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴՉԱՅԻՆ, ԲԱԶՄԱԿՈՄՊՈՆԵՆՆԵՆ ՔԱՐԱԿ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ.Մ.ՀԱՐՈՒԹՈՒՆՅԱՆ, Ա.Տ.ԴԱՐԲԱՍՅԱՆ, Ա.Լ.ՔԵՍՈՅԱՆ, Հ.Լ.ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Նկարագրված է երեք առանձին աղբյուրներից բարակ թաղանթների ստացման սարքավորում: Փոշեցրման պրոցեսը իրագործվում է ղեկավարվում է համակարգչի օգնությամբ: Բերված են ստացված թաղանթների որոշ հատկությունների չափման արդյունքներ, որոնք վկայում են նրանց լավ որակի և տրված բյուրեղական կառույցին համապատասխանության մասին: