

УДК 621. 315.592

УСТАНОВКА И ПОДБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

Т. М. Гаджиев, А. М. Асхабов, М. А. Алиев,
Р. М. Гаджиева, П. П. Хохлачев

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН

Произведен расчет и сборка установки, предназначенной для получения тонких пленок $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ методом селенизации. В температурном интервале селенизации $450 \leq T \leq 550^\circ\text{C}$ получены кристаллические пленки $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ и $\text{CuIn}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_2$. Химический анализ пленок показал, что их состав является квазистехиометрическим. На штрихрентгенограммах пленок присутствует характерная для халькопирита серия дифракционных линий.

A thin-film manufacture device is designed and assembled. The device produces $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ thin films by the selenization method. Crystalline films $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ and $\text{CuIn}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_2$ are obtained in the selenization temperature interval $450 \leq T \leq 550^\circ\text{C}$. Chemical analysis of the films detects their quasi-stoichiometric composition. A series of diffraction lines inherent in chalcopyrite appears on dot-X-ray patterns.

Ключевые слова: фотопреобразователь; полупроводник; технология; вакуум; селенизация; тонкие пленки; морфология; химический анализ; рентгеноструктурный анализ.

Keywords: photo converter; semiconductor; technology; vacuum; selenization; thin films; morphology; chemical analysis; X-ray diffraction analysis.

Введение

Мелкодисперсные материалы, в том числе и тонкие пленки, интенсивно изучаются как основа эффективной аппаратуры микроэлектроники [1]. Соединения $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) признаны наиболее перспективными материалами для использования в качестве оптически активного слоя в тонкопленочных солнечных элементах нового поколения [2]. CIGS являются прямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны, меняющейся в зависимости от состава от 1.04 до 1.68 эВ [3]. К настоящему времени эффективность преобразования тонкопленочных солнечных элементов на основе CIGS превышает 19.2%, а КПД модулей с размерами $30 \times 30 \text{ см}^2$ с поглощающим слоем соединения CIGS составляет 11.6% [4–5].

Однако вопросы, связанные с развитием технологии в аспекте получения пленок на больших площадях с воспроизводимыми физико-химическими параметрами, остаются открытыми. Это связано в первую очередь с резко различающимся давлением паров как исходных химических элементов, так и бинарных селенидов металлов, образующихся в процессе синтеза тонких пленок [6]. С целью решения данной проблемы был разработан новый метод получения тонких пленок [7, 8]. В процессе реализации данного метода возникла необходимость в разработке установки для проведения процессов селенизации с применением источника легколетучей компоненты, а также для проведения различных технологических процессов, таких как: отжиг образцов в вакууме и газовых средах, VSL и CVD процессы.

Целью настоящей работы является расчет параметров установки, подбор технологических режимов получения тонких пленок $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$) методом селенизации, изучение морфологии, химического состава и рентгеноструктурный анализ, в зависимости от условий получения.

Требования к установкам селенизации: высокая степень вакуума ($> 10^{-7}$ мм рт. ст.), необходимая для проведения процесса в бескислородной среде, так как кислород, содержащийся в воздухе, в этих соединениях играет роль акцепторной примеси и может существенно влиять на свойства материала; наличие двух и более рабочих зон длиной не менее 500 мм с независимой регулировкой

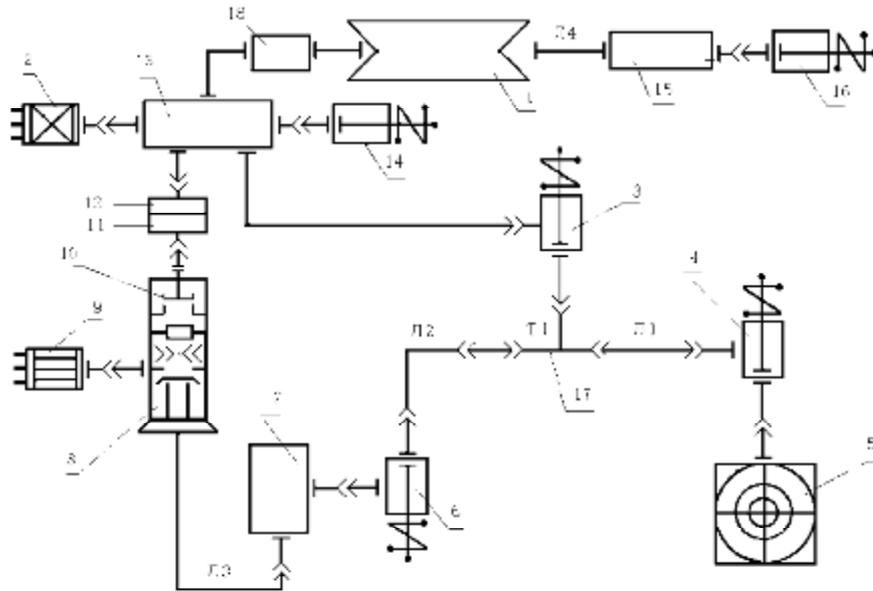


Рис. 2. Схема вакуумной системы: 1 - рабочий объем РО; 2 - преобразователь манометрический типа ПМТ-2; 3 - электромагнитный вентиль откачки рабочего объема на предварительный вакуум «МВ2»; 4 - электромагнитный вентиль отсекающий «МВ1»; 5 - насос вакуумный пластинчато-роторный; 6 - электромагнитный вентиль откачки форвакуумного баллона (байпаса) - «МВ3»; 7 - форвакуумный баллон (байпас); 8 - высоковакуумный паромасляный насос; 9 - преобразователь манометрический типа ПМИ-2; 10 - высоковакуумный электромеханический клапан (затвор) - «ВВК»; 11 - водоохлаждаемая ловушка; 12 - азотная ловушка; 13 - стабилизирующий объем; 14 - электромагнитный вентиль напуска воздуха - «МВ4»; 15 - электромагнитный игольчатый регулятор подачи газа носителя реакционной компоненты; 16 - электромагнитный вентиль отсеки напуска газа - «МВ5»; 17 - тройник; 18 - конденсатор непрореагировавших химических компонент; Л1, Л2, Л3, Л4 - вакуумные трубопроводы

Произведем расчет объема форвакуумной линии:

Исходя из размеров кварцевого рабочего объема - $R_1 = 4$ см, $L_1 = 100$ см, получим $V_1 = 5024$ см³. Для стабилизирующего объема имеем - $R_{2c} = 8$ см, $L_{2c} = 20$ см, $V_{2c} = 4019$ см³ и для конденсатора непрореагировавших химических компонент $R_{2к} = 3.2$ см, $L_{2к} = 15$ см - $V_{2к} = 482.304$ см³.

Суммарный объем $V_2 = V_{2c} + V_{2к} \approx 4500$ см³.

Объем трубопровода при $R_{тр} = 0.8$ см, $L_{тр} = 100$ см, $V_{тр} = 200.96$ см³.

Для расчета объема вентиляей заменим соответствующие объемы модельными с размерами $R_{эм} = 1.25$ см, $L_{эм} = 15$ см. Из предположения, что объем тройника близок к объему вентиля и что объем игольчатого натекателя мал по сравнению с объемом вентиля, имеем, что суммарный объем вентиляей и тройника равен объему вентиля, умноженного на 3, тогда $V_{3эм} = 220.78$ см³.

Суммарный объем форвакуумной линии:

$$V_f = V_1 + V_2 + V_3 = 9893 \text{ см}^3 \approx 10 \text{ л.}$$

Зависимость давления в вакуумной камере в идеальном случае, т.е. без учета натекания:

$$P(t) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{S_k}{V} t\right) \Rightarrow S_k = -\ln\left(\frac{P_k}{P_0}\right) \cdot \frac{V}{t}$$

(1)

$$P(t) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{S_k}{V} t\right) \Rightarrow S_k = -\ln\left(\frac{P_k}{P_0}\right) \cdot \frac{V}{t},$$

где P_0 - начальное давление в вакуумной камере; $P(t)$ - рабочее давление в вакуумной камере; V - объем вакуумной камеры; t - время откачки.

Подставляя соответствующие значения режима работы форвакуумной линии, получим, что скорость откачки форвакуумного насоса $S_k = 0.062$ л/с. Рассчитанная таким образом скорость откачки вакуумной камеры $S_k = 0.062$ л/с не

может применяться для проектирования вакуумной системы, т.к. не учитывается такая важная характеристика, как натекание.

Давление в камере с учетом натекания:

$$P(t) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{S_k}{V} t\right) + \frac{q(t)}{S_k},$$

(2)

где $q(t)$ – зависимость натекания в вакуумной камере от времени.

Зависимость натекания в камере от времени:

$$q(t) = q_{уд} \times \exp(-h \times t) \times A_k = q_{уд} \times (a + b \times t) \times A_k, \quad (3)$$

где A_k – площадь поверхности камеры; t – время откачки; $q_{уд}$ – удельное натекание; a и b – коэффициенты, аппроксимирующие зависимость натекания от времени (зависят от выбранного материала вакуумной камеры).

Основной вклад в объем форвакуумной линии вносят: а) кварцевая рабочая камера и б) суммарный объем конденсатора непрореагированных химических компонент и стабилизирующего объема. Для проведения уточненного расчета необходимо рассчитать площадь поверхности: 1) кварцевого рабочего объема $A_{k \text{ кв рк}}$; 2) конденсатора непрореагированных химических компонент $A_{k \text{ конд}}$; 3) стабилизирующего объема $A_{k \text{ стаб}}$.

Исходя из конструктивных особенностей установки, имеем:

$$A_{k \text{ кв рк}} \approx 1.01 \text{ м}^2, \quad A_{k \text{ конд}} = 0.0365 \text{ м}^2, \quad A_{k \text{ стаб}} = 0.14 \text{ м}^2.$$

Для уменьшения формульной нагрузки сделаем предположение, что и рабочий объем выполнен из нержавеющей стали (с учетом того, что газовыделение кварца на 2 порядка меньше газовыделения стали). Тогда общая площадь поверхности форвакуумной линии

$$A_k = A_{k \text{ кв рк}} + A_{k \text{ конд}} + A_{k \text{ стаб}} = 1.186 \text{ м}^2.$$

При расчете с учетом натекания полагаем, что вакуумная камера изготовлена из конструкционной стали. Для этого материала имеем: $q_0 = 4.1 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \text{Па/с} \cdot \text{м}^2$, $A = -3.2$, $b = 4.2 \cdot 10^{-5}$ (табличные экспериментальные постоянные).

Подставляя соответствующие значения в формулы (2) и (3), получим $S_{k \text{ фор}} = 3.62 \text{ л/с}$. С учетом этого для откачки установки до значений предварительного вакуума нами был выбран насос типа 2НВР-5ДМ.

Расчет высоковакуумной части вакуумной системы

Применяя формулы зависимости натекания от времени (2) и давления в высоковакуумной части вакуумной системы с учетом натекания (3), рассчитаем скорость откачки высоковакуумной системы $S_{h \text{ вв}}$ так, чтобы обеспечить рабочее давление $P_k = 10^{-7}$ торр.

При $t = 1800 \text{ с}$ имеем:

$$S_h = 20 \text{ л/с} (0.02 \text{ м}^3/\text{с}) \Rightarrow P(t) = 4.55 \cdot 10^{-7} \text{ торр},$$

$$S_h = 50 \text{ л/с} (0.05 \text{ м}^3/\text{с}) \Rightarrow P(t) = 1.82 \cdot 10^{-7} \text{ торр},$$

$$S_h = 100 \text{ л/с} (0.1 \text{ м}^3/\text{с}) \Rightarrow P(t) = 9.1 \cdot 10^{-8} \text{ торр}.$$

Таким образом, скоростью откачки высоковакуумной системы $100 \text{ л/с} \leq S_h \leq 200 \text{ л/с}$ обеспечит заданное рабочее давление в вакуумной камере, но необходимо также принять во внимание, согласно схеме установки, проводимости механического затвора и азотной ловушки, а также и проводимость самого трубопровода.

Проводимость U трубопровода длиной 10 см и диаметром $d = 160 \text{ см}$ в молекулярном режиме согласно эмпирической формуле:

$$U = 121 \cdot d^3/l,$$

(4)

где l – длина трубопровода, d – диаметр трубопровода

Подставляя, получим $U = 495.6 \text{ л/с}$.

С учетом проводимостей азотной ловушки и механического затвора:

$$U_\Sigma = 0.8 \cdot U = 396 \text{ л/с}.$$

Из основного уравнения вакуумной техники определяем скорость откачки высоковакуумного насоса:

$$1/S_h = 1/S_{k\text{ вв}} + 1/U_\Sigma \Rightarrow S_{k\text{ вв}} = 133.7 \text{ л/с.}$$

С учетом натекания при газоподаче из камеры:

$$S_{k\text{ вв}} = 153.4 \text{ л/с.}$$

Таким образом, при выборе диффузионного насоса получим, что насос со скоростью откачки $S_h \approx 160$ л/с обеспечит заданное рабочее давление 10^{-7} торр за заданное время откачки $t = 1800$ с даже при наличии натекания из камеры.

Сборка технологической установки для синтеза пленок $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})$ ($0 < x < 1$) методом магнетронного напыления и подбор технологических параметров для получения методом селенизации тонкопленочных структур $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ ($0 < x < 1$)

Установка, предназначенная для синтеза пленок $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})$ ($0 < x < 1$) методом магнетронного напыления, состоит из рабочего объема, вакуумного поста, системы управления автоматикой, системы газоподачи, блока питания газового разряда и системы регулирования температуры подложки. На рис. 3 представлена схема установки и температурный профиль для проведения процессов селенизации базовых слоев $\text{Cu}(\text{InGa})$ в парах селена в потоке газа носителя (азот). Установка состоит из рабочего объема (диффузионной двухзонной печи) и стойки (включающей в себя вакуумную систему, управление автоматикой, систему газоподачи, систему регулирования температур рабочих зон).

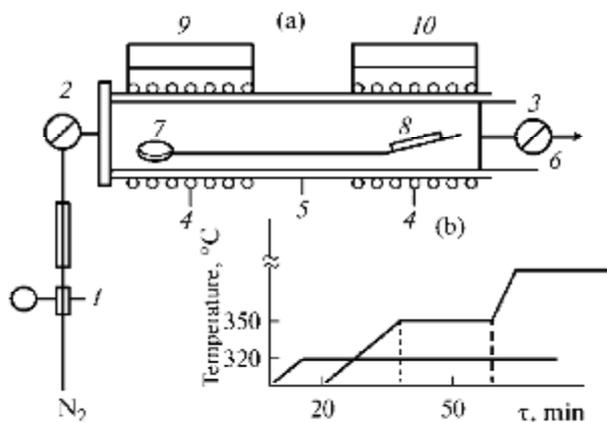


Рис. 3. а) Схема установки для получения пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ методом селенизации в потоке азота (1 - подача через газовый редуктор и ротаметр; 2, 3 - газовые краны; 4 - нагреватели на вакуумно-плотном реакторе 5, 6; 7 - источник реактивной компоненты (селен) на кварцевом штоке и подложке 8; 9, 10 - прецизионные регуляторы температуры «Овен» -

Технические характеристики установки: давление на выходе вакуумного поста - 6.67×10^{-3} Па (5×10^{-5} мм рт. ст.), время достижения давления 6.67×10^{-3} Па (5×10^{-5} мм рт. ст.) - 100 мин, пределы регулирования рабочего давления газа-носителя (азот) - 10^0 - 10^{-3} Па, пределы регулирования температуры нагревателей диффузионной печи 200-900°C, регулятор напуска рабочего газа - игольчатый электромеханический натекатель, регуляторы температуры рабочих зон - «Овен» - ТРМ 251, вакуумметр - ВИТ-3, насос форвакуумный - НВР-5, насос диффузионный - НД-100, затвор диффузионного насоса - электромеханический.

Тонкие пленки селенидов меди-индия-галлия получены селенизацией металлических слоев в реакционной

двухзонной камере с участием газа носителя (N_2). Предварительные, медно-индиевые пленки Cu-In (с недостатком индия соответственно химическому составу) получены магнетронным распылением порошковой мишени. Напыление пленок Ga производилось на электронно-лучевой установке. Температура в зоне селенизации составляла $T = 450$ - 550°C , а в зоне испарения селена она поддерживалась постоянной $T = 250^\circ\text{C}$. Давление газа носителя $p = 0.1$ Па. Значения толщин пленок, определенных с помощью эллипсометра МИИ-4, были непостоянными в различных областях пленок и варьировались в пределах $d = 0.9$ - 1.2 мкм.

Морфологию поверхности и химический состав поликристаллических пленок определяли с помощью микроскопа-микроанализатора LEO-1450. Итоговое увеличение в плоскости образца составляло $\times 7000$.

На рис. 4 представлена морфология поверхности и гистограмма распределения кристаллических зерен по размерам в пленках $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

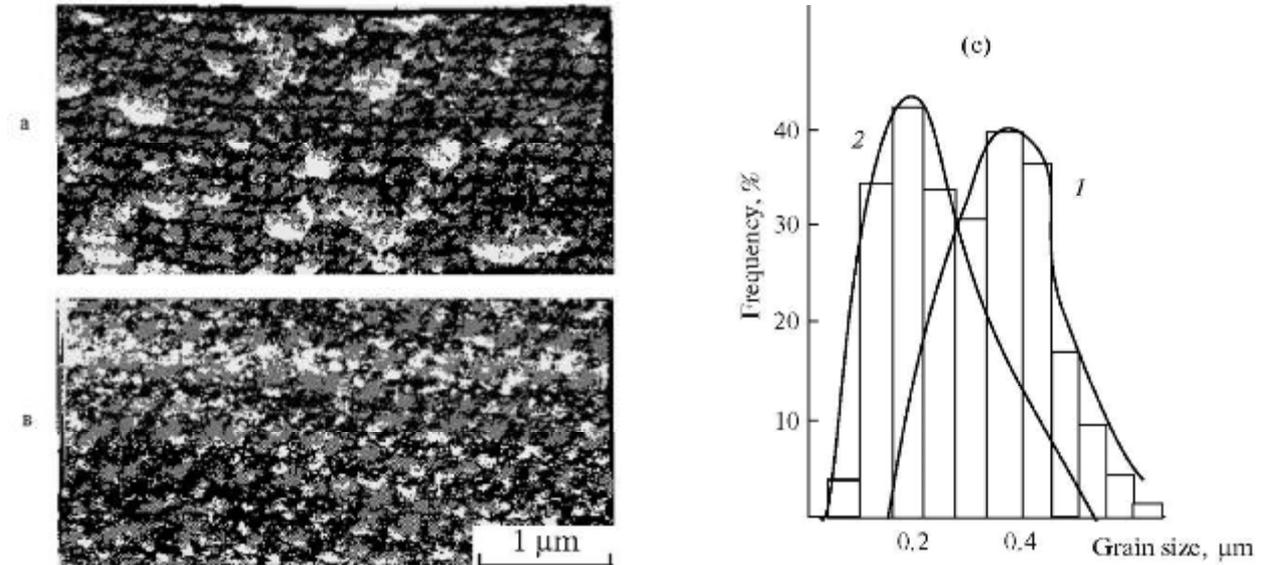


Рис. 4. Морфология поверхности: а - $x = 0$ (первая ступень отжига), б - $x = 0$ ($T_{\text{селен.}} = 500^\circ\text{C}$); с - гистограмма распределения кристаллических зерен по размерам в пленках $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ при $x = 0$ (1), 0.25 (2) ($T_{\text{селен.}} = 550^\circ\text{C}$)

Установлено, что:

1. Поверхность пленок $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ и $\text{CuIn}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_2$, полученных на стеклянных подложках при $400^\circ\text{C} \leq T_{\text{селен.}} \leq 550^\circ\text{C}$, имеет микровключения в виде зерен, количество и диаметр которых растет с ростом $T_{\text{селен.}}$, а при $T_{\text{селен.}} = 550^\circ\text{C}$ представляет полосчатую структуру без микровключений и зерен, характерную для кристаллических пленок, причем с увеличением галлия уменьшается диаметр микровключений.

2. Химический анализ, проведенный методом электронно-лучевой микроскопии, показал, что в температурном интервале селенизации $400^\circ\text{C} \leq T_{\text{селен.}} \leq 550^\circ\text{C}$ концентрация Se растет - $12 \text{ ат.}\% \leq \delta_{\text{se}} \leq 52 \text{ ат.}\%$. Состав пленок является квазистехиометрическим и наблюдается неравномерное распределение компонент на поверхности пленок ($\pm 3\%$).

Исследования структурных свойств тонких пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ ($x = 0.8; 0.85$) были проведены на рентгеновском дифрактометре Дрон-2.0 методом рентгеновского фазового анализа на излучении $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) с использованием никелевого фильтра в диапазоне углов $2\theta = 10 \div 90^\circ$. Идентификация фаз проводилась сравнением экспериментально полученных межплоскостных расстояний d с данными картотеки JCPDS и расчетными методами. На штрихрентгенограммах для пленок, полученных при $T_{\text{селен.}} = 550^\circ\text{C}$, присутствует характерная для халькопирита серия дифракционных линий (112), (220/204), (400/008), (316/332), (336/512), а линия (112) имеет высокую интенсивность, что свидетельствует о преимущественной ориентации (текстуре) в направлении (112). Это связано с возможным совокупным действием собственных дефектов (точечными и антиструктурными дефектами, микроблочной структурой пленки и т.д.). Увеличение концентраций галлия приводит к гашению линии (112). Для изучения кристалличности пленок по текстуре были получены кривые качания дифракционной линии (112) на дифракционном угле $2\theta = 26.67^\circ$, которые измерялись при одинаковых параметрах дифрактометра (щель 1-0.5 мм, щель 2-1 мм, щель 3-0.5 мм, щели Соллера - 2.5 гр. Напряжение $U_{\text{выс}} = 30 \text{ kV}$, анодный ток $I_a = 20 \text{ mA}$). Полуширина кривых качания дифракционной линии (112) для пленок,

полученных при $T_{\text{селен.}} = 550^\circ\text{C}$, составляет величину $\delta = 1.2-1.5^\circ$, что свидетельствует о высоком качестве полученных тонких пленок.

В заключение необходимо отметить, что в настоящей работе представлены расчет высоковакуумного узла и блок-схема установки для проведения процессов селенизации. Получены высокоориентированные, стехиометричные тонкие пленки $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеев А.Л. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике. Новосибирск: СО РАН, 2007. 368 с.
2. Djelal L., Bouguelia A., Trali M. Physcial and Photoelectrochemical Properties of p-CuInSe₂ Bulk Material // Mater. Chem. Phys. 2008. Vol. 109, N 1. P. 99.
3. Фоточувствительность тонкопленочных солнечных элементов ZnO/CdS/Cu(In, Ga)Se₂/Mo, полученных на различных подложках / В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.Ф. Гременок, Е.И. Теруков, Б.Х. Байрамов, У.В. Song // ФТП. 2012. Т. 46, вып. 2. С. 231-234.
4. Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells / K. Ramathan, 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 // Progress in Photovoltaics. 2003. N 11 (4). P. 225.
5. Получение и физические свойства $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ пленок для фотопреобразователей многокристалльных модулей / М.С. Тиванов, Е.П. Зарецкая, В.А. Иванов, В.Ф. Гременок, В.Б. Залесский, П.И. Романов, Н.А. Дроздов, А.К. Федотов, А.И. Белоус, С.В. Шведов // Докл. ВГУИР. 2007. № 3 (19). С. 62-67.
6. Calixto M.E., Sebastian P.J. CuInSe₂ thin films formed by selenization of Cu-In precursors // J. Mater. Sci. 1998. Vol. 33. P. 339-345.
7. Способ получения тонкой пленки диселенида меди и индия CuInSe_2 : пат. на изобретение № 2354006 от 22. 04. 2009 г. Российская Федерация / Б.А. Билалов, Т.М. Гаджиев, Г.К. Сафаралиев.
8. Вакуумная трубчатая печь : пат. на п.м. модель № 116614 от 27.05.2012 г. Российская Федерация / Т.М. Гаджиев, Р.М. Гаджиева, Р.К. Арсланов, М.Г. Куруцов, И.Г. Зубаилов.

Поступила в редакцию 01.04.2013 г.
Принята к печати 30.09.2013 г.