

# Солнечные элементы на основе пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , полученных импульсным лазерным испарением

© В.Ф. Гременок\*, И.В. Боднарь\*, В.Ю. Рудь<sup>†</sup>, Ю.В. Рудь, Н.-В. Schock<sup>‡</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси,  
220072 Минск, Белоруссия

† Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

‡ Institut für Physikalische Elektronik, University Stuttgart,  
D-70569 Stuttgart, Germany

(Получена 11 мая 2001 г. Принята к печати 25 мая 2001 г.)

На основе поликристаллических пленок твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , полученных импульсным лазерным испарением исходных мишеней, впервые созданы солнечные элементы. Изучены вольт-амперные характеристики полученных солнечных элементов и определены их основные фотоэлектрические параметры. Установлена оптимальная концентрация галлия, обеспечивающая повышение эффективности фотопреобразования тонкопленочных солнечных элементов и пленок твердых растворов со структурой халькопирита.

## Введение

В современной фотоэнергетике особое внимание уделяется разработке дешевых высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов (ТПСЭ), которые в будущем смогут заменить монокристаллические кремниевые элементы [1–5]. Программа исследований ТПСЭ в США и Западной Европе разработана и развивается уже почти 25 лет.

Долгосрочные цели программы состоят в разработке ТПСЭ, обладающих КПД более 15%, высокой стабильностью в условиях эксплуатации и изготавливаемых посредством дешевых технологий. Предполагается, что модули с КПД 10% и стоимостью менее 1 долл./Вт обеспечат экономические показатели, достаточные для широкого использования фотоэлектрических энергоустановок в составе коммунальных энергосетей. С учетом расходов на вспомогательное оборудование и обслуживание, а также накладных расходов стоимость электрической энергии, получаемой с помощью ТПСЭ, оценивается в 0.13 долл./кВт·ч.

Среди новых перспективных для разработок высокоэффективных фотопреобразователей полупроводников следует выделить трехкомпонентные соединения на основе меди, а именно  $\text{CuInSe}_2$  и твердые растворы  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . Эти материалы вызывают наибольший интерес исследователей в силу следующих обстоятельств [1,2]: а) значения ширины запрещенной зоны этих соединений близки к оптимальному для разработок преобразователей солнечного излучения ( $E_g = 1.04\text{--}1.7\text{эВ}$ ); б) полупроводниковые вещества такого типа являются прямозонными и могут быть получены различного типа проводимости, что позволяет создавать на их основе различные типы фотопреобразователей; в) коэффициент оптического поглощения в пре-

делах спектрального диапазона солнечного излучения достигает высоких значений ( $3 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ ), что обеспечивает полное поглощение падающего излучения в тонких пленках таких полупроводников.

Наряду с подходящими для солнечной фотоэнергетики фундаментальными характеристиками эти полупроводники позволяют создавать приборы с высокой стабильностью. После непрерывной работы в течение  $7 \cdot 10^4$  ч при освещении имитатором солнечного излучения и температуре  $60^\circ\text{C}$  ни один из параметров негерметизированных ТПСЭ не ухудшился [2], тогда как в случае других полупроводниковых материалов такие же ресурсные испытания завершились неудачно. Кроме того, радиационная стойкость приборов на основе  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  в  $\sim 50$  раз выше по сравнению с Si и GaAs [2–4]. Помимо этого также установлено, что радиационные повреждения в ТПСЭ на основе  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  отжигаются в процессе их термообработки при температурах  $200\text{--}250^\circ\text{C}$  в течение 10–15 мин.

В настоящей работе представлены первые результаты по созданию и исследованиям солнечных элементов на основе пленок твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , полученных методом импульсного лазерного испарения вещества исходных мишеней.

## Экспериментальная часть

В качестве мишеней для напыления пленок использовались кристаллы твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ), синтезированные и подвергнутые направленной кристаллизации в вертикальной однозонной печи. Исходные компоненты высокой степени чистоты (медь, индий и галлий марки В3, селен — В5) в стехиометрических соотношениях загружались в кварцевые ампулы, откачивались до давления  $10^{-4}$  Па,

<sup>†</sup> E-mail: rudvas@uniys.hop.stu.neva.ru

запаявались и помещались в печь. Температура в печи во время синтеза повышалась со скоростью 50 К/ч до 923–973 К, затем с целью гомогенизации расплав в течение  $\sim 2$  ч подвергался механической вибрации, после чего температура с той же скоростью повышалась до 1270–1370 К (в зависимости от состава твердого раствора), и при указанных температурах вещество выдерживалось в течение  $\sim 2$  ч. По окончании выдержки температура понижалась до 1080–1220 К со скоростью 100 К/ч без выключения вибрации, и для гомогенизации полученных кристаллов проводился их отжиг в течение 600 ч. Полученные слитки диаметром 14 мм и длиной 40 мм имели крупноблочную структуру.

Состав твердых растворов определялся с помощью химического анализа. Эти исследования показали, что расчетные и экспериментальные концентрации элементов удовлетворительно согласуются между собой [6]. Гомогенность выращенных слитков твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  установлена методом рентгеновской дифракции (медное излучение). Проведенные исследования показали, что твердые растворы кристаллизуются в структуре халькопирита. Изменение параметров элементарной ячейки определяется атомным составом твердых растворов и следует закону Vegарда.

Система импульсного лазерного испарения включала промышленный лазер ГОС-1001, работающий в режиме свободной генерации ( $\lambda = 1.06$  мкм,  $\tau_p = 10^{-3}$  с). Лазерный луч фокусировался на поверхности мишени с помощью стеклянной линзы с фокусным расстоянием 500 мм. Частота следования импульсов составляла  $3 \cdot 10^2$  Гц при энергии импульса 150–180 Дж. Напыление пленок проводилось в вакуумной камере при остаточном давлении  $2 \cdot 10^{-5}$  Па, скорость конденсации вещества составляла  $(2-4) \cdot 10^5$  Å/с. В качестве подложек использовались химически очищенные стекла Corning 7059 (чистые или с предварительно нанесенным слоем молибдена толщиной 1.0–1.2 мкм) размером  $2.5 \times 4.0$  см, температура которых во время напыления поддерживалась постоянной в диапазоне 790–810 К. Толщина осажденных пленок  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  составляла 0.6–1.5 мкм в зависимости от условий конденсации.

На основе лазерно-осажденных пленок создавались тонкопленочные поликристаллические солнечные элементы стекло/Мо/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/ZnO:Al/Al-Ni, конструкция которых приведена на рис. 1. Используемый технологический процесс получения ТПСЭ включал следующие этапы [5]: а) осаждение химическим методом пленок CdS с толщинами до 50 нм, используя смесь аммония  $\text{NH}_3(1M)$ , солей кадмия  $\text{CdJ}_2$  или  $\text{CdSO}_4(1.4 \cdot 10^{-3}M)$  и тиомочевины  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2(0.14M)$ . Этот процесс проводился в течение  $\sim 4$  мин при температуре  $\sim 60^\circ\text{C}$ ; б) напыление магнетронным методом пленок ZnO:Al с толщинами  $\sim 1000$  нм; в) электроосаждение верхнего токосъемного контакта Al-Ni; г) создание методом скрайбирования отдельных элементов площадью до  $\sim 0.3$  см<sup>2</sup>.

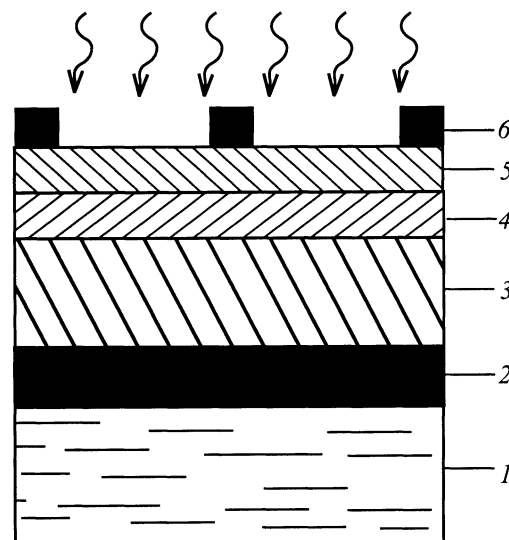


Рис. 1. Схема поперечного сечения ТПСЭ на основе пленок  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ : 1 — стекло, 2 — молибден, 3 —  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , 4 — CdS, 5 — ZnO:Al, 6 — Al-Ni.

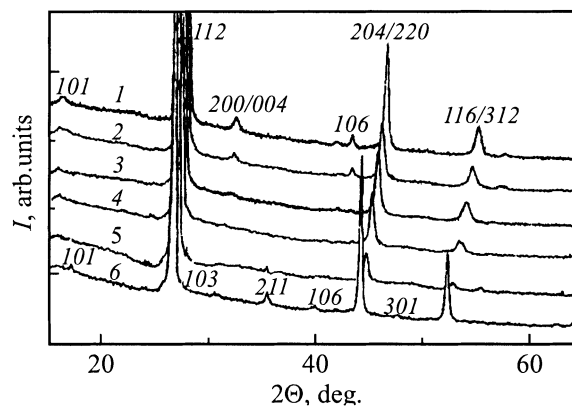
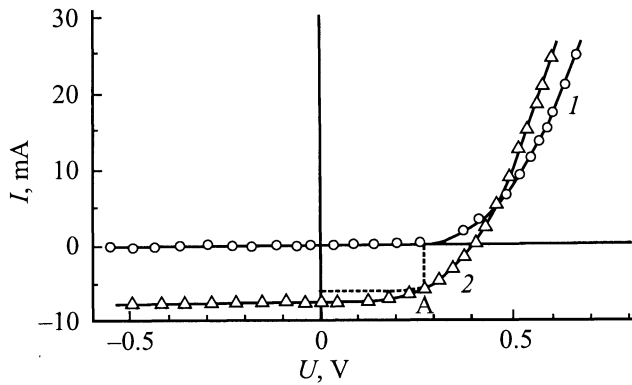


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма лазерно-осажденных пленок  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  ( $T = 300$  К). Цифрами у кривых обозначены индексы отражений.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) полученных ТПСЭ измерялись при освещении AM-1.5 ( $100$  мВт/см<sup>2</sup>) и температуре  $\sim 25^\circ\text{C}$  согласно Европейскому стандарту тестирования фотопреобразователей.

## Результаты и их обсуждение

Рентгеновские дифрактограммы пленок твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  обнаруживают систему линий, отвечающих структурам типа халькопирита (рис. 2) [6–8]. Пленки обладают текстурой с преимущественной ориентацией в плоскости (112). Значения параметров элементарной ячейки согласуются с данными для кристаллов мишени и линейно зависят от  $x$ , что также свидетельствует о соответствии составов мишени и получаемой после ее распыления пленки.



**Рис. 3.** Темновая (1) и световая (2) ВАХ ТПСЭ ZnO/CdS/CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>. Образец 7,  $x = 0.16$ , ячейка 7–5, освещение AM-1.5 со стороны ZnO, площадь  $S = 0.3 \text{ см}^2$ , освещенность  $L = 100 \text{ мВт/см}^2$ , положительная полярность внешнего смещения соответствует пленке CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>, точка A соответствует режиму максимальной выходной мощности ТПСЭ.

Элементный состав пленок определялся методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX) на сканирующем электронном микроскопе типа JEOL-6400 (погрешность измерений составила  $\pm 5\%$ ) и приведен в табл. 1 для типичных образцов. Следует отметить, что использованный метод осаждения обеспечивает хорошее совпадение атомного состава мишеней и пленок. Особенно важно подчеркнуть то обстоятельство, что процесс импульсного лазерного испарения протекает практически без изменения содержания селена. Поэтому нет необходимости в обычно применяемом в других технологиях процессе термообработки пленок в парах селена. Следовательно, данные исследования впервые показали перспективность метода лазерного импульсного испарения для получения однородных пленок халькогенидов на основе тройных и четверных полупроводниковых веществ.

Все полученные ТПСЭ обнаружили четкое выпрямление, причем пропускное направление в них при всех значениях  $x$  отвечает положительной полярности внешнего смещения на пленках CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>  $p$ -типа проводимости, что находится в соответствии с приближенной энергетической диаграммой такой структуры. При освещении ТПСЭ пленки твердых растворов заряжаются положительно, что согласуется с направлением выпрямления. На рис. 3 приведены ВАХ одного из полученных ТПСЭ. Видно, что при освещении наряду со сдвигом ВАХ по оси токов вниз возникает пересечение темновой и световой вольт-амперных характеристик при прямом смещении. Одной из возможных причин этой особенности может быть снижение последовательного сопротивления структуры из-за фотогенерации неравновесных носителей заряда и разделения их в электрическом поле барьера. В свою очередь увеличение концентрации основных носителей заряда вследствие фотогене-

рации приводит также к изменениям условий разделения основных носителей заряда в активной области ТПСЭ, что также может быть причиной наблюдаемого во всех полученных ТПСЭ пересечения прямых ВАХ.

В табл. 2 в качестве примера приводятся результаты измерений основных параметров для семи ячеек, образующих ТПСЭ. Видно, что значения напряжения холостого хода  $U_{oc}$ , плотности фототока короткого замыкания  $j_{sc}$  и фактора заполнения  $\beta$  нагрузочной ВАХ для ячеек ТПСЭ достаточно близки между собой. Это прежде всего свидетельствует о высокой локальной однородности пленок CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>, которая обеспечивается в результате импульсного лазерного испарения селенидов столь сложного атомного состава. Такая однородность оказывается типичной для ТПСЭ различного атомного состава при его изменении в диапазоне  $0 < x < 1$ .

Результаты тестирования ТПСЭ, созданных на основе пленок твердых растворов с различной величиной  $x$ , приводятся в табл. 3. Из этой таблицы следует, что основные фотоэлектрические параметры ТПСЭ обнаруживают явную зависимость от концентрации вводимого в состав твердого раствора CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> галлия. Максимальная эффективность фотопреобразования  $\eta$  достигается при

**Таблица 1.** Результаты анализа состава пленок CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>

Мишень	№ образца	Состав компонент (ат%)			
		Cu	In	Ga	Se
CuInSe <sub>2</sub>	2	24.98	26.04	0	49.98
CuIn <sub>0.8</sub> Ga <sub>0.2</sub> Se <sub>2</sub>	7	25.21	21.00	3.89	49.91
CuIn <sub>0.8</sub> Ga <sub>0.2</sub> Se <sub>2</sub>	8	27.28	20.78	3.79	48.51
CuIn <sub>0.6</sub> Ga <sub>0.4</sub> Se <sub>2</sub>	5	22.80	15.16	11.06	50.95
CuIn <sub>0.6</sub> Ga <sub>0.4</sub> Se <sub>2</sub>	6	21.83	15.68	11.50	50.99

**Таблица 2.** Результаты тестирования ТПСЭ ZnO/CdS/CdS/CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>

№ ячейки	$U_{oc}$ , мВ	$j_{sc}$ , мА/см <sup>2</sup>	$\beta$ , %	$\eta$ , %
7-1	435.51	-22.34	53.19	5.17
7-2	433.89	-22.57	55.13	6.40
7-3	419.84	-23.32	51.99	5.09
7-4	409.84	-24.52	51.58	5.18
7-5	409.39	-24.95	53.45	5.48
7-6	406.22	-24.40	54.06	5.36
7-7	404.81	-24.86	51.98	5.23

**Таблица 3.** Характеристики ТПСЭ на основе лазерно-осажденных пленок CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>

№ образца	$x$ , ат%	$U_{oc}$ , мВ	$j_{sc}$ , мА/см <sup>2</sup>	$\beta$ , %	$\eta$ , %
2	0	395.5	-23.9	52.5	4.9
7	3.89	409.4	-25.0	53.5	5.5
8	3.79	385.1	-24.2	52.1	4.2
5	11.06	46.3	-5.5	25.4	0.1
6	11.50	168.9	-6.5	29.3	0.3

использовании в ТПСЭ пленок с величиной  $x \approx 4\%$ , тогда как с дальнейшим увеличением  $x$  начинается заметное снижение  $\eta$ .

Таким образом, метод импульсного лазерного испарения кристаллов твердых растворов  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  может найти применение при создании высокоэффективных тонкопленочных поликристаллических солнечных элементов, причем управление атомным составом твердого раствора позволяет повысить эффективность фотообразования таких ТПСЭ.

## Список литературы

- [1] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications* (N.Y., Pergamon Press, 1975).
- [2] *Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики*, под ред. Т. Коутса, Дж. Микина (М., Мир, 1988).
- [3] U. Rau, H.-W. Shock. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. & Processing*, **69A**, 131 (1999).
- [4] L. Kazmerski. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **1**, 71 (1997).
- [5] H.W. Schock. *Appl. Surf. Sci.*, **92**, 606 (1996).
- [6] V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, I.V. Bodnar, I.A. Victorov. *Cryst. Res. Technol.*, **31**, 485 (1996).
- [7] Ю.В. Рудь, В.Ю. Рудь, И.В. Боднар, В.Ф. Гременок. *ФТП*, **32**, 385 (1998).
- [8] Yu.V. Rud', V.Yu. Rud', V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, D.D. Krivolap, I.V. Bodnar, S.I. Sergeev-Nekrasov. *Sol. St. Phenomena*, **67–68**, 415 (1999).

Редактор Л.В. Беляков

## Solar cells on the basis of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ films obtained by pulsed laser deposition

V.F. Gremenok\*, I.V. Bodnar\*, V.Yu. Rud'+, V.Yu. Rud', H.-W. Schock $\neq$

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* Institute of Solid State and Semiconductors Physics,  
National Academy of Sciences,  
220072 Minsk, Belarus

+ St. Petersburg State Technical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

$\neq$  Institut für Physikalische Elektronik,  
Univ. Stuttgart,  
D-70569 Stuttgart, Germany

**Abstract** For the first time have been obtained solar cells on the basis of polycrystalline films of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  solid solution, which was grown by pulsed laser deposition. The current-voltage characteristic of solar cells obtained have been studied and the main photoelectric parameters for these devices are determined. An optimal Ga concentration is determined, which is responsible for the increase in the photoconversion efficiency of these solar cells.