

УДК 621.385.833.2+539.216.2

## ПРИМЕНЕНИЕ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНОЧНЫХ СЛОЕВ СУЛЬФИДА ИНДИЯ НА ИХ СТРУКТУРУ

О. В. Гончарова<sup>1</sup>, В. Ф. Гременок<sup>2</sup>, С. А. Чижик<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси,  
пр-т Независимости 68, г. Минск, Беларусь. E-mail: Olga.Goncharova@imaph.bas-net.by

<sup>2</sup> Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,  
ул. П. Бровки 17, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup> Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, ул. П. Бровки 15, г. Минск, Беларусь

Известно, что формирование буферного слоя между фотовольтаическим слоем *p*-типа и низкоомным окном *n*-типа оказывает существенное влияние на эффективность солнечных элементов (СЭ). Оптимально подобранные толщина *h* и структура буферного слоя должны способствовать эффективной инжекции носителей (между лицевым электродом и поглощающим слоем) и максимальному пропусканию света. Материалом буферного слоя обычно служат пленочные слои с проводимостью *n*-типа, изготовленные на основе широкозонных полупроводниковых соединений.

В разработанных к настоящему времени СЭ на основе твердых растворов состава  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{x-1}\text{Se}_2$  все более широко используются бескадмиевые буферные слои сульфида индия ( $\text{In}_x\text{S}_y$ ), изготавливаемые относительно простыми методами физического осаждения на стеклянные подложки. Структурно-фазовые, электрические и оптические свойства слоев, получаемых вновь разработанным методом термического испарения мишеней  $\text{In}_2\text{S}_3$ , изучались в работе [1]. Тем не менее, до сих пор не достигнуто однозначного соотношения толщины, микроструктурных и оптических характеристик буферных  $\text{In}_x\text{S}_y$ -слоев, что затрудняет их применение.

Настоящая работа является продолжением исследований [2], в которых был предложен оригинальный критерий прогнозирования спектральных свойств пленочных слоев сульфида индия на основе детального изучения структурно-фазовых и оптических свойств экспериментальных образцов заданной толщины, полученных в одинаковых технологических условиях. Цель настоящей работы – исследование возможности экспериментального изучения морфологии разнотолщинных образцов  $\text{In}_x\text{S}_y$ , имеющих существенно различное положение краевого поглощения  $E_g$ , и прогнозирования структурных свойств слоев сульфида индия при заданности их толщины на основе полученных корреляций.

$\text{In}_x\text{S}_y$ -слои получены с помощью процесса термического осаждения в вакууме на стеклянные подложки при температурах, не приводящих к деградации характеристик светопоглощающих халькопиритных слоев СЭ. Осаждение пленок сульфида индия осуществляли на установке вакуумного напыления ВУ-2М при давлении остаточных газов в вакуумной камере не хуже  $5 \cdot 10^{-4}$  Па [1]. Подложками служили предметные стекла микроскопа размером  $25 \times 75$  мм толщиной 2.5 и

1.5 мм, а в случае изготовления пленок толщиной менее 90 нм – полированные пластины плавленого кварца марки КУ размером 25×25 мм, толщиной 1.5 мм. Перед напылением подложки обрабатывали в хромовом травителе в течении 10–12 ч. Затем их отмывали в деионизованной воде не менее 15 мин, сушили на центрифуге с ИК-нагревом. Подложки загружали на подложкодержатель, оснащенный нагревателем, способным обеспечивать контролируемый разогрев подложек до 600 °С. Точность поддержания заданной температуры составляла  $\pm 5$  °С. Для контроля и поддержания заданных температур испарителя и подложкодержателя использовали соответствующие блоки установки ВУ-2М. Испарителем служила диборидтитановая лодочка, закрепленная на водоохлаждаемых токовводах. Расстояние между испарителем и подложкой 20 см.

Процесс осаждения пленок сульфида индия проводили следующим образом [1]. Вначале камеру откачивали до давления остаточных газов не хуже  $8 \cdot 10^{-4}$  Па. Затем включали нагрев подложек. Нагрев осуществляли 10–25 мин, в зависимости от требуемой температуры подложек, которую варьировали в диапазоне от 220 до 240 °С. По достижении заданной температуры включали испаритель и устанавливали значение тока нагрева 150 А. Пространство между испарителем и подложкой было перекрыто заслонкой. Разогрев испарителя и навески сульфида индия производился в течении 10 мин. В течение этого времени вакуум в камере улучшался до  $5 \cdot 10^{-4}$  Па. Испаритель и навески сульфида индия разогревались до 725 °С, после чего открывалась заслонка и производилось осаждение  $\text{In}_x\text{S}_y$ -пленки. Скорость осаждения составляла  $\sim 5$  Å/с. Время напыления варьировалось от 1 до 10 мин, в зависимости от требуемой толщины пленки.

Спектры пропускания  $T$  (%) разнотолщинных  $\text{In}_x\text{S}_y$ -образцов измеряли в диапазоне длин волн 190–3000 нм на спектрофотометре Cary-500 Scan (Varian, США). Морфологию поверхности отдельно взятых  $\text{In}_x\text{S}_y$ -образцов изучали с помощью атомно-силового микроскопа NT-206 (Microtestmachines Co.). Просканировано несколько участков поверхности каждого образца.

Для исследования морфологии выбраны образцы сульфида индия различной заданной величины  $h$  и  $E_g$ , полученные в идентичных условиях осаждения и использованные нами ранее для прогнозирования их структурных свойств. Исследуемые образцы рентгеновски аморфны независимо от их толщины, варьируемой в пределах от 30 до 800 нм, что может указывать как на аморфный состав, так и на малый размер  $d$ , отсутствие преимущественного роста и организации пленкообразующих элементов. Анализ состава показал, что основными элементами пленочных образцов являются индий (In) и сера (S). Хотя в слоях образцов, прилегающих к подложке, отношение S/In приблизительно равно 1 (недостаток серы), вместе с тем, характерное для соединения  $\text{In}_2\text{S}_3$  отношение  $\text{S/In} = 1.5$  обнаружено у поверхности образцов. Это могло произойти из-за присутствия в образцах более одной фазы. (Некоторое количество индия, как ожидается, может присутствовать в форме  $\text{In}_2\text{O}_3$  и/или  $\text{In}(\text{OH})_x$ .) Положение края поглощения  $E_g$  экспериментальных образцов изменялось от 1.96 до 3.4 эВ (рис. 1, 4, 7) [2].

Результаты исследования морфологических свойств  $\text{In}_x\text{S}_y$ -образцов заданной толщины и значений  $E_g$ , полученные с использованием атомно-силовой микроскопии и приведенные на рис. 1–9, позволили впервые установить наличие корреляций между размером  $d$ , концентрацией гранул и положением краевого поглощения пленкообразующего материала.

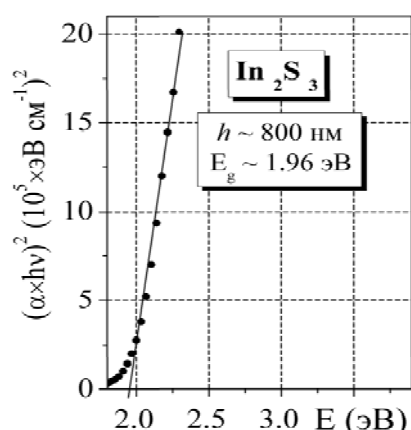


Рис. 1. Спектр краевого поглощения пленки  $\text{In}_x\text{S}_y$  с  $h \sim 800$  нм, охарактеризованной на рис.2, 3

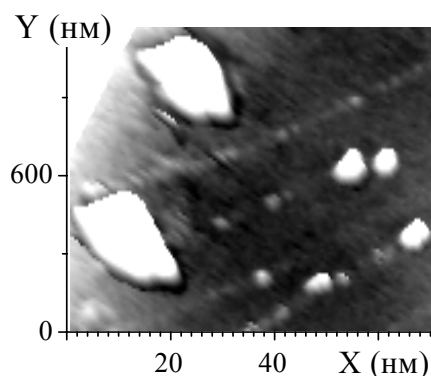


Рис. 2. Топография поверхности участка пленки  $\text{In}_x\text{S}_y$  размером  $1.2 \times 0.08$  мкм

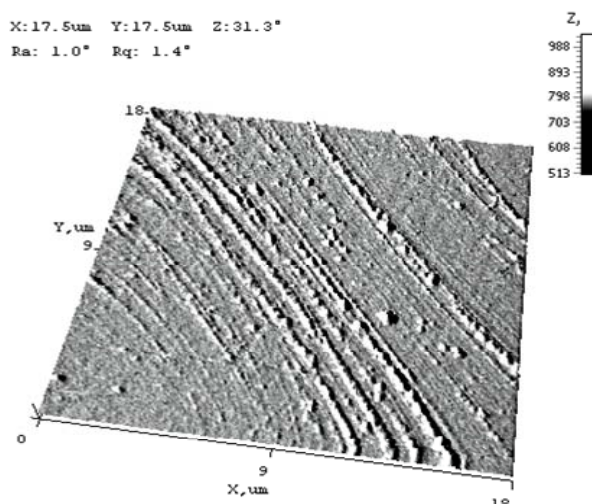


Рис. 3. Объемное изображение топографии поверхности участка  $17.5 \times 17.5$  мкм

На изображениях топографии поверхности (рис. 2, 3, 5, 6, 8, 9) видно, что для пленок с толщиной  $h > 400\text{--}450$  нм характерна высокая концентрация гранул большого размера,  $d_1 > 300$  нм (рис. 2, 3). Положение края поглощения пленок такой толщины, зависящее в основном от фазового состава больших гранул (по причине их большей концентрации), составляет примерно 2.0 эВ (рис. 1) и соответствует результатам, полученным для монокристаллов  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

Уменьшение толщины пленки от  $h = 400\text{--}350$  нм до значений 120–90 нм приводит к постепенному возрастанию  $E_g$  до 2.2 эВ ( $h \sim 300$  нм) (рис. 4) и 2.35 эВ (170 нм). Одновременно с этим уменьшается концентрация больших гранул и увеличивается концентрация гранул среднего размера,  $d_2 \sim 30\text{--}60$  нм (рис. 5, 6). Отметим, что гранулы большого и среднего размера формируются в окружении частиц малого размера,  $d_3 = 1\text{--}10$  нм.

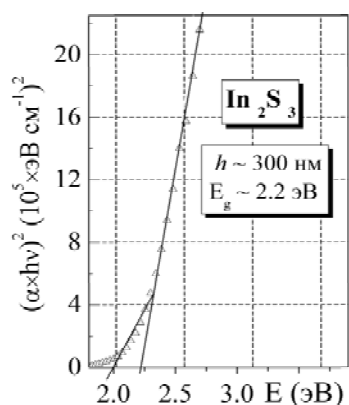


Рис. 4. Спектр краевого поглощения пленки  $\text{In}_x\text{S}_y$  с  $h \sim 300$  нм, охарактеризованной на рис. 5

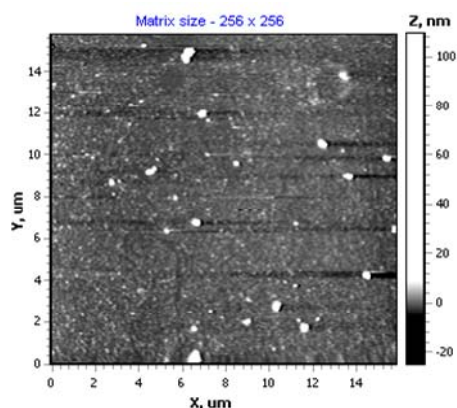


Рис. 5. Топография поверхности участка пленки  $\text{In}_x\text{S}_y$  размером  $16 \times 16$  мкм

5.0 x 5.0 μm  
Δ = 32.0 nm  
Ra = 0.9 Rq = 1.4

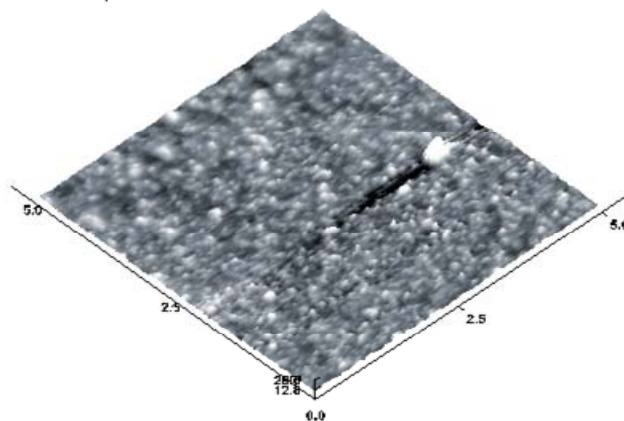


Рис. 6. Объемное изображение топографии поверхности участка  $5 \times 5$  мкм

Обнаружено также, что образцы с толщиной  $h \leq 90$  нм, обладающие существенным коротковолновым сдвигом края поглощения (рис.7) и охарактеризованные на рис. 8, 9, состоят главным образом из частиц малого размера  $d_3$ . Полученные в данном случае значения  $E_g \sim 3.4$  эВ можно объяснить квантово-размерным эффектом, эффектами окисления и аморфизации, имеющие место в частицах столь малых размеров. Частицы могут иметь фазовый состав, отличный от сульфида индия [2].

Полученный комплекс результатов указывает на зависимость структуры разработанных пленок сульфида индия от их геометрической толщины. Тонкие покрытия, по-видимому, состоят преимущественно из наночастиц  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $E_g \sim 3.4$ – $3.5$  эВ), что может быть обусловлено малыми временами и низкими температурами осаждения, а также недостатком серы в приповерхностных областях мишеней сульфида индия. Увеличение времени испарения и толщины результирующих пленок сопровождается формированием композиционных слоев, состоящих в том числе из наногранул сульфида индия стехиометричного  $\text{In}_2\text{S}_3$  состава. Существ-

венное увеличение времени напыления и нагрева формируемых слоев сопровождается агрегацией наногранул высокого оптического качества размером  $d_2$  в более крупные наногранулы размером  $d_1$ , характеризующиеся большей концентрацией объемных дефектов. Таким образом, разработанные  $\text{In}_x\text{S}_y$ -пленки с  $h \leq 90$  нм могут использоваться как бескадмиевые буферные слои с высокими коэффициентами пропускания в широком спектральном диапазоне и заданной величиной электрического сопротивления, необходимыми для получения эффективных пленочных СЭ.

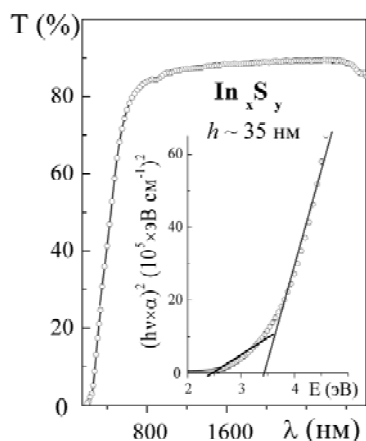


Рис. 7. Спектр краевого поглощения пленки  $\text{In}_x\text{S}_y$  с  $h \sim 35$  нм, охарактеризованной на рис. 8, 9

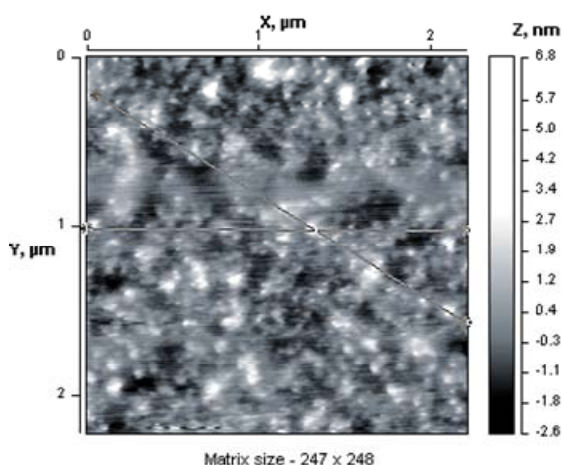


Рис. 8. Топография поверхности участка пленки  $\text{In}_x\text{S}_y$  размером  $2.2 \times 2.2$  мкм

2.2 x 2.2  $\mu\text{m}$   
 $\Delta_z = 9.3$  nm  
 $R_a = 0.6$   $R_q = 0.8$

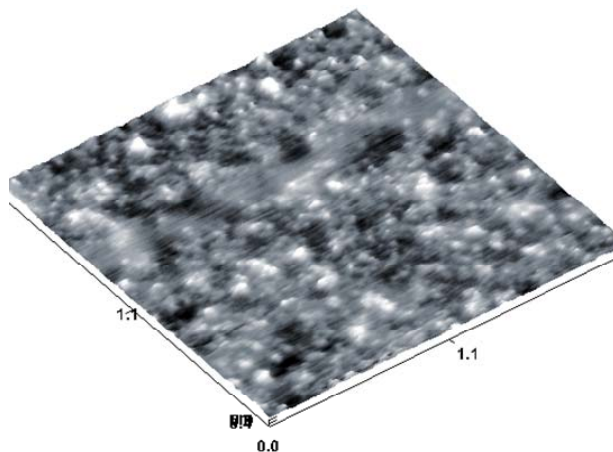


Рис. 9. Объемное изображение топографии поверхности участка  $2.2 \times 2.2$  мкм

Методами абсорбционной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии впервые показано, что микроструктурные и спектральные свойства пленочных слоев сульфида индия, полученных в идентичных технологических режимах термического осаждения, существенно зависят от их толщины. На основе экспериментальных данных установлены толщины и структура однородных пле-

нок воспроизводимого состава, оптимальные для изготовления бескадмиевых буферных слоев высокоэффективных тонкопленочных СЭ на основе  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .

### **Благодарность**

Исследования выполнены при финансовой поддержке МНТЦ, проект В–1029 “Высокоэффективные тонкопленочные солнечные элементы и модули на основе четырехкомпонентных халькопиритных материалов, формируемых на гибких диэлектрических и металлических подложках”.

### **Литература**

1. Гончарова О. В., Гременок В. Ф., Кравченко В. М., Кравченко А. В., Ермаков О. В., Залеский В. Б. // Сборник трудов 5-й Междунар. конф. “Аморфные и микрокристаллические полупроводники”, 19–21 июня 2006. Санкт-Петербург (Россия), Изд-во Политехн. Ун-та, 2006. С. 271–272.
2. Goncharova O., Gremenok V. // Abstracts 3rd Intern. Conf. on Materials Science and Condensed Matter Physics. Chisinau (Moldova), 3–6 October 2006. P. 242; 6-page article will be published in the special issue of the Moldavian Journal of Physical Sciences.