

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Cu}(\text{In,Zn})\text{Se}_2$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕНИЗАЦИИ

В.А. Иванов, В.Ф. Гременок, Е.П. Зарецкая, О.Н. Сергеева, И.А. Викторов, В.Б. Залесский\*

Институт физики твердого тела и полупроводников национальной академии наук Беларуси

\*Институт электроники национальной академии наук Беларуси

E-mail: [vasil@ifftp.bas-net.by](mailto:vasil@ifftp.bas-net.by)

**Введение.** Внимание исследователей многих стран давно привлечено к разработке преобразователей солнечной энергии, практическое применение которой не связано с загрязнением окружающей среды и, как следствие, изменением теплового баланса планеты. Особый интерес в последнее десятилетие исследователи проявляют к полупроводниковым соединениям, способным конкурировать с традиционными фотопреобразователями на основе кремния и арсенида галлия [1]. Наиболее известным в настоящее время полупроводниковым соединением, которое может применяться для изготовления солнечных элементов и конкурировать с кремнием и арсенидом галлия является соединение со структурой халькопирита -  $\text{CuInSe}_2$  [2]. Это соединение характеризуется большим коэффициентом оптического поглощения, стабильностью и высокой радиационной стойкостью [3,4]. Рекордная эффективность тонкопленочных солнечных элементов на основе этих соединений, полученных в лабораторных условиях достигла 19.9% [5]. Оптические и электрические свойства  $\text{CuInSe}_2$  могут быть улучшены в соединениях  $\text{Cu}(\text{In,Zn})\text{Se}_2$  (CIZS). Полупроводниковое соединение CIZS по своим физическим свойствам (ширина запрещенной зоны и большой коэффициент оптического поглощения) удачно подходит для изготовления на его основе эффективных солнечных элементов (СЭ) [6,7]. Регулируя концентрацию атомов цинка можно, в частности, изменять величину ширины запрещенной зоны от 1,04 эВ ( $\text{CuInSe}_2$ ) до 2.67 эВ ( $\text{ZnSe}$ ) для получения соединения, фоточувствительность которого при применении его в составе солнечных элементов может оптимально согласовываться со спектром солнечного излучения [8].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния концентрации атомов цинка и температуры на спектры оптического поглощения и фотолюминесценции тонких пленок CIZS. Исследовались пленки с концентрацией атомов цинка 0-8 ат. %.

**Эксперимент.** Тонкие пленки  $\text{Cu}(\text{In,Zn})\text{Se}_2$  были получены в двухступенчатом технологическом цикле путем послойного напыления компонент  $\text{Cu-In-ZnSe}$  и последующей селенизации с использованием двухступенчатого температурного профиля. Базовые слои в последовательности  $\text{ZnSe}/(\text{Cu+In})$  нанесены термическим испарением в вакууме на стеклянные подложки. Селенизация  $\text{ZnSe}/(\text{Cu+In})$  базовых слоев осуществлялась путем диффузии элементарного селена из твердотельного источника Se в проточной атмосфере инертного газа  $\text{N}_2$ . Структурные свойства и фазовый состав слоев до и после селенизации исследовались методом рентгеновского фазового анализа (РФА) в области  $2\theta = 15 \div 100^\circ$  на  $\text{CuK}_\alpha$  излучении ( $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ ) с никелевым фильтром. Идентификация фаз в пленках проводилась сравнением экспериментально установленных межплоскостных расстояний  $d$  с данными таблиц JCPDS. При оптимальных условиях ( $T_s=510-540^\circ\text{C}$  и времени селенизации 10-15 мин) формируется однофазное четверное соединение  $\text{Cu}(\text{In,Zn})\text{Se}_2$  без следов ZnSe или других фаз.

Кристаллическая структура соединения относится к упорядоченной структуре халькопирита, что следует из наличия типичных рефлексов (112), (220/204), (116/312),

(316/332) и рефлексов сверхрешетки халькопирита (101), (103) и (201). Все полученные пленки были р-типа проводимости. Толщина пленок составляла 1,0-1,5 мкм.

Излучательные свойства пленок исследовались методом фотолюминесценции (ФЛ) в температурном интервале 80-300К. Исследования проводились на установке, описанной в [9]. ФЛ возбуждалась излучением  $Ag^+$ -лазера ( $\lambda=514,5$  нм) при мощности возбуждения 10-50 мВт. В качестве приемника излучения применялся охлаждаемый жидким азотом германиевый (р-і-n)-фотодиод. Для построения графических зависимостей был применен метод аппроксимации полиномом второй степени.

**Обсуждение.** Полученные пленки CIZS, согласно данным рентгеновского анализа были поликристаллическими, однофазными и имели высокоориентированную в направлении [112] структуру халькопирита (Рис.1).

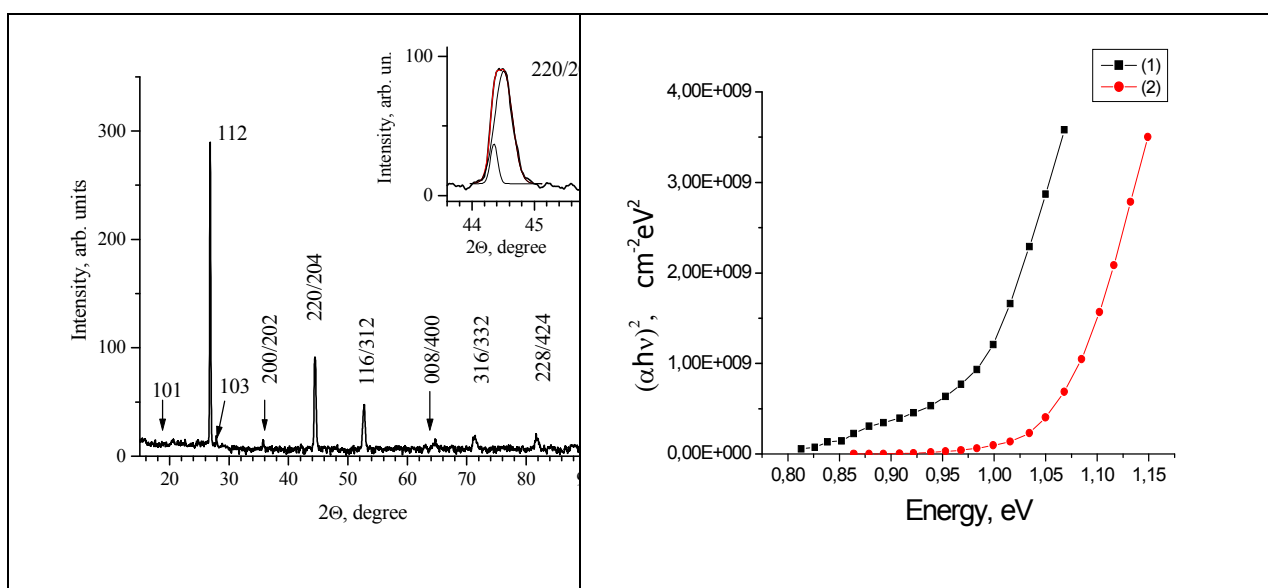


Рис.1 Рентгенограмма пленки ZCIS

Рис.2 Спектральные зависимости коэффициента поглощения для пленок с концентрацией атомов цинка 6,28 ат.% при температурах 300К – 1 и 77К - 2

Все пленки имели небольшой избыток атомов индия. На рис.2 приведены зависимости коэффициента поглощения пленок CIZS при температурах 77К и 300К. Из приведенной зависимости видно, что с уменьшением температуры фундаментальный край поглощения сдвигается в коротковолновую область спектра. Такой характер зависимости сдвига края поглощения типичен для большинства полупроводников [10]. Коэффициент оптического поглощения  $\alpha$  рассчитывался по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце:

$$\alpha = (1/d) \ln \left\{ (1 - R)^2 / 2T + \sqrt{[(1 - R)^2 / 2T]^2 + R^2} \right\}, \quad (1)$$

где  $d$  – толщина пленки,  $T$  – коэффициент пропускания,  $R$  – коэффициент отражения. Коэффициент отражения принимался  $R=0,25$  во всем спектральном диапазоне, что является типичным для полупроводниковых пленок со структурой халькопирита [2]. Ширина запрещенной зоны исследуемых пленок ( $E_g$ ) определялась экстраполяцией прямолинейного участка зависимости  $(\alpha h\nu)^2$  от энергии фотона ( $h\nu$ ) до пересечения с осью абсцисс. Согласно рассчитанным значениям  $E_g$  была определена температурная скорость изменения ширины

запрещенной зоны  $dE_g/dT = 3,7 \times 10^{-4}$  эВ/К. Спектры фотолюминесценции пленок состояли из одной широкой полосы. На рис.3 приведены спектры фотолюминесценции пленок при разных температурах.

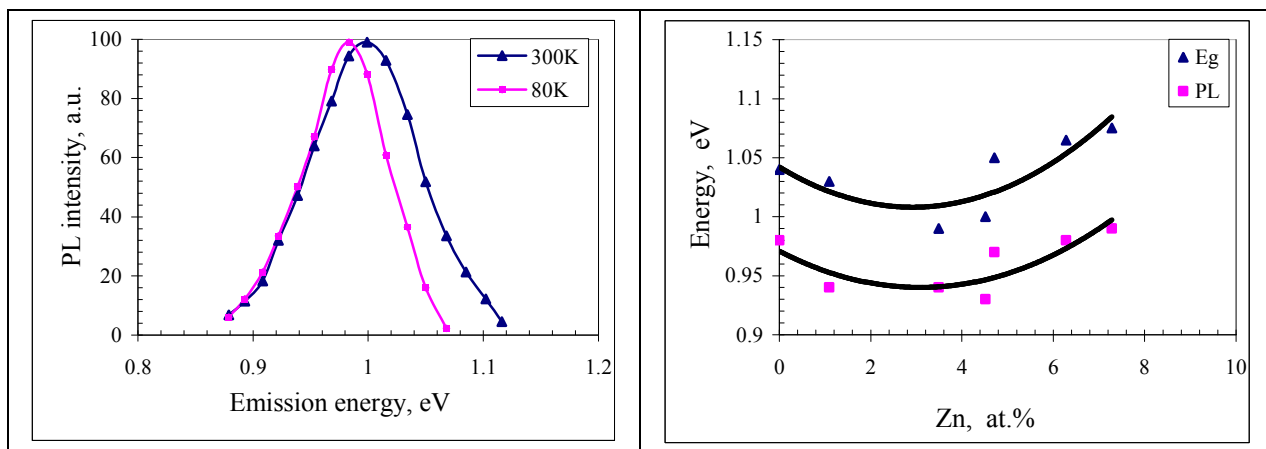


Рис.3 Спектры ФЛ пленок с концентрацией атомов цинка 6,8 ат.%

Рис.4 Зависимость ширины запрещенной зоны и максимумов спектров ФЛ при  $T=80K$  от концентрации атомов цинка

Из рисунка видно, что с уменьшением температуры спектральный максимум полосы излучения незначительно смещается в длинноволновую область спектра. Полная ширина спектра на полувысоте изменяется в сторону уменьшения с 115 мэВ при 300К до 85 мэВ при 80К. Такая зависимость спектра излучения характерна для оптических излучательных переходов с участием примесных уровней. В нашем случае роль примеси играют собственные дефекты. Так как все исследованные пленки имели р-тип проводимости, то преобладающими в пленках являются акцепторные уровни и ответственными за излучательные переходы, вероятно, являются переходы зона проводимости-акцепторный уровень. На рис.4 приведены зависимости величины ширины запрещенной зоны и энергетического положения максимума интенсивности спектральной полосы фотолюминесценции при  $T=80K$  от концентрации атомов цинка.

Из рисунка видно, что с повышением концентрации атомов цинка величина запрещенной зоны сначала монотонно уменьшается и достигает минимальных значений при концентрации атомов цинка порядка 3-4 ат.%. При дальнейшем повышении концентрации атомов цинка ширина запрещенной зоны начинает увеличиваться. Аналогичная тенденция наблюдается и в приведенной на этом рисунке зависимости энергетического положения максимумов спектральных полос фотолюминесценции от концентрации атомов цинка. Следует отметить, что аналогичные зависимости ширины запрещенной зоны и максимумов спектральных полос излучения от концентрации атомов цинка сохраняются и при температуре  $T=300K$ . Из рис.4 видно, что разность между величинами  $E_g$  и энергиями максимумов полос фотолюминесценции составляет порядка 70-75 мэВ. Такую величину энергии имеют, в частности, у халькопиритных пленок энергии активации собственных дефектов типа вакансии меди ( $V_{Cu}$ ) [11]. Так как исследованные нами пленки имели избыток индия, то естественно предположить, что ответственными за излучательные переходы являются переходы зона проводимости -  $V_{Cu}$ . Уменьшение ширины запрещенной зоны при росте

концентрации атомов цинка до 3-4 ат.% можно объяснить тем, что при небольших концентрациях атомов цинка они играют для пленки  $\text{CuInSe}_2$  роль легирующей примеси с небольшой энергией ионизации. Взаимодействие примесных атомов между собой, неоднородность их распределения в пленке, наличие локальных деформаций обуславливают возникновение уровней у краев запрещенной зоны, что приводит к длинноволновым “хвостам” поглощения. Вследствие этого происходит сужение запрещенной зоны, обусловленное обменным и кулоновским взаимодействием носителей [12]. При повышении концентрации атомов цинка свыше 4 ат.% они начинают замещать атомы меди и индия в узлах кристаллической решетки, т.е. начинают образовываться твердые растворы  $\text{CuInSe}_2 - \text{ZnSe}$ , ширина запрещенной зоны которых увеличивается.

### Заключение

Исследованы поликристаллические пленки  $\text{Cu}(\text{In,Zn})\text{Se}_2$  p-типа проводимости с концентрацией атомов цинка 0-10 ат.%. При уменьшении температуры ширина запрещенной зоны увеличивается со скоростью  $dE_g/dT=3,7 \times 10^{-4}$  эВ/К. Ширина запрещенной зоны пленок при увеличении концентрации атомов цинка изменяется нелинейно и имеет минимальное значение при концентрациях 3-4 ат.%. Установлены зависимости ширины запрещенной зоны и энергетического положения максимумов спектральных полос фотолюминесценции от концентрации атомов цинка.

Данные исследования финансировались проектом МНТЦ В – 1029 и были поддержаны грантом Г 05-15.

### Литература

- [1] J.L.Shau, Wernick, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications. Pergamon Press, New York, (1975), 244 p.
- [2] Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики. Под ред. Т. Коутса, Мир, М. (1988), 263 с.
- [3] K.Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, Solar Cells. Prog.Photovolt.: Res. Appl., 11, 225 (2003)
- [4] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, R. Noufi. Prog. Photovoltaics, 7, 311 (1999)
- [5] J. Hedstrom, H. Olsen, M. Bodegart, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, H.W. Shock Proc. 23 rd IEEE PVSEC, Lousville, New York, 36 (1993)
- [6] V.G. Lambrecht. Mat. Res. Bull, 7, 1383 (1973)
- [7] И.В. Боднар, Л.И. Чибусова, Журнал неорганической химии, 4, 341 (2000)
- [8] V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, K. Bente, W. Schmitz, V.B. Zalesski, P.I. Romanov, Abstract at POLYSE 2004 Conference, 5-10 September, 2004, Germany.
- [9] В.А. Иванов, Н.Н. Корень, ПТЭ, 6, 161 (1981)
- [10] Ж. Панков. Оптические процессы в полупроводниках, Мир, М. (1973) 455 с.
- [11] E.I. Rogacheva. Nonstoichiometry in the I-III-VI<sub>2</sub> compounds. Inst. Phys. Conf., Ser.152, 1 (1998)
- [12] В.П. Грибковский. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках, Наука и техника, Мн. (1975) 464 с.