

УДК 538.975

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПЛЕНОК $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕНИЗАЦИИ

© 2020 г. Т. М. Гаджиев^а, М. А. Алиев^а, С. Ш. Махмудов^а,
В. М. Каневский^б, А. Э. Муслимов^{б, *}, А. Ш. Асваров^б

^аИнститут физики им. Х.И. Амирханова,
Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН,
Махачкала, 367015 Россия

^бИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

*e-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.02.2020 г.

После доработки 22.03.2020 г.

Принята к публикации 25.03.2020 г.

Представлены результаты исследования спектральных зависимостей коэффициента оптического поглощения пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, полученных методом двухстадийной селенизации интерметаллических слоев $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$. Обнаружена взаимосвязь технологических условий получения пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ с их поглощательными характеристиками. На основании сопоставления полученных результатов с данными рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов сделан вывод о том, что наблюдаемое увеличение коэффициента поглощения и его сдвиг в коротковолновую область с ростом температуры селенизации и толщины слоя обусловлены фазовыми и структурными изменениями пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$.

Ключевые слова: пленка, селенизация, халькогенид, CIGS, микроструктура, коэффициент поглощения, ширина запрещенной зоны, солнечные преобразователи.

DOI: 10.31857/S1028096020100064

ВВЕДЕНИЕ

Соединения $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) признаны наиболее перспективным материалами для использования в качестве активных поглощающих слоев в тонкопленочных солнечных элементах нового поколения [1]. Эффективность преобразования солнечной энергии структур на основе пленок CIGS на данный момент уже достигает величин $\eta \approx 21.7\text{--}22.3\%$ [2, 3]. В зависимости от выбора методики и технологических параметров получения пленок CIGS оптическая ширина запрещенной зоны варьируется в пределах $0.9 \leq E_g \leq 2.0$ эВ, и наблюдаются максимумы в длинноволновой области спектральной зависимости оптического поглощения, что в первую очередь связано с формируемой в пленках микроструктурой и их фазовым составом [4–7].

Среди многочисленных вакуумных и не вакуумных методов изготовления солнечных элементов на основе дихалькогенидов металлов наиболее перспективным для создания активного слоя является двухстадийный метод, заключающийся

в формировании интерметаллического слоя и его последующем отжиге в среде халькогена [8]. В случае получения данным методом слоев CIGS при высокой степени замещения индия галлием часто наблюдается формирование вблизи нижнего контактного электрода слоя, обогащенного галлием. Это приводит к ухудшению условий переноса заряда, что может негативно влиять на параметры солнечных элементов [9]. Поэтому весьма актуально получение и исследование пленок CIGS с малыми концентрациями галлия в связи с возможностью исключения негативных факторов, связанных с “особым” распределением галлия в пленке и увеличением области поглощения света.

В настоящей работе представлены результаты исследования спектральных зависимостей коэффициента оптического поглощения пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($x \leq 0.05$) в зависимости от температуры селенизации исходного интерметаллического слоя $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}$ (CIG) и его толщины.

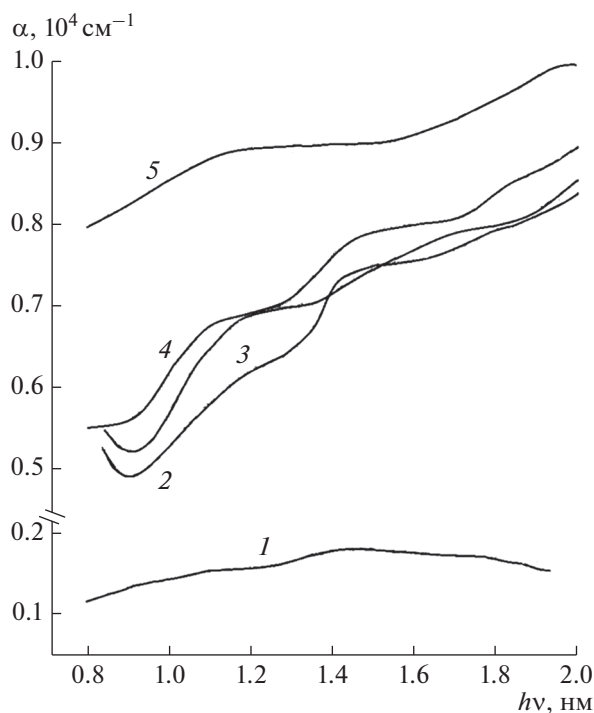


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения α пленок CIGS, полученных при T_{Se} : 350 (1); 400 (2); 450 (3); 500 (4); 550°C (5).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процедура осаждения интерметаллических слоев CIG различной толщины с требуемым соотношением металлических компонентов подробно была описана ранее [10]. Пленки $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ получали в процессе управляемой селенизации слоев CIG в двухзонной термодиффузионной установке с использованием азота в качестве газаносителя паров Se. Температура селенизации T_{Se} варьировалась в диапазоне от 350 до 550°C.

Проведенный рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (порошковый рентгеновский дифрактометр PANalytical Empyrean Series 2, $\lambda_{CuK\alpha} = 0.15418$ нм) показал [11, 12], что процесс образования кристаллических фаз селенидов металлов со структурой халькопирита в интерметаллических пленках CIG начинается при $T_{Se} \geq 350^\circ\text{C}$. Угловые положения рефлексов, наблюдаемые для пленки, полученной при $T_{Se} = 350^\circ\text{C}$, указывают на образование в первую очередь кристаллитов с составом, близким к тройному соединению $CuInSe_2$. С ростом температуры селенизации наблюдалось изменение параметров кристаллической решетки, свидетельствующее о встраивании галлия в кристаллическую решетку и образовании четырехкомпонентного соединения $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ ($x \leq 0.05$) согласно закону Вегарда.

С ростом температуры селенизации от 350 до 550°C средних размеров кристаллитов образующихся фаз селенидов в пленке, оцененный с использованием формулы Селякова–Шеррера, также увеличивался от 50 до 100 нм.

На рис. 1 представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения α пленок CIGS, полученных при различных температурах селенизации интерметаллического слоя толщиной 1 мкм. Коэффициент поглощения α рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} + (1-R)^2}{2T^2}, \quad (1)$$

где d – толщина пленки, а T и R – коэффициенты оптического пропускания и отражения пленки, измеренные с использованием спектрофотометра UV-3600 (Shimadzu). Оптические исследования показали, что в диапазоне 1.0–1.4 эВ вклад оптического отражения R в соотношение $A + R + T = 1$ для исследуемых тонкопленочных образцов составляет ~ 0.15 , что является характерным для этих пленок [4].

Спектральные зависимости коэффициента поглощения всех пленок, полученных при селенизации интерметаллических слоев CIG толщиной 1 мкм, типичны для халькогенидных пленок в области энергии квантов $0.8 \leq hv \leq 2.0$ эВ. В спектре пленки, полученной при $T_{Se} = 350^\circ\text{C}$, наблюдается широкая полоса поглощения (рис. 1, кривая 1). С увеличением температуры селенизации наблюдается рост коэффициента поглощения, и спектральный контур трансформируется, более отчетливо проявляется характерный для полупроводников длинноволновый край поглощения. На ряде спектральных зависимостей в области высоких энергий наблюдаются несколько пиков. Наличие таких пиков, вероятно, связано с образованием многокомпонентных соединений с близкой стехиометрией [5].

Согласно данным рентгеновской дифракции наилучшая кристалличность пленок CIGS наблюдалась при максимальной температуре селенизации [11]. Спектральная зависимость коэффициента поглощения данной пленки (рис. 1, кривая 5) обнаруживает коротковолновую границу $hv < 0.8$ эВ. С увеличением энергии фотонов при $hv > 0.8$ эВ коэффициент поглощения резко возрастает по экспоненциальному закону. Экспоненциальный рост завершается вблизи $hv \approx 1.0$ эВ. В области значений энергии $1.2 \leq hv \leq 1.5$ эВ значения α практически постоянные для данной пленки. С дальнейшим ростом энергии оптического излучения наблюдается резкий рост коэффициента поглощения до значения $\alpha \approx 10^4 \text{ см}^{-1}$. Крутизна длинноволнового края составляет $\delta \approx 25 \text{ эВ}^{-1}$. Такое поведение α , по литературным

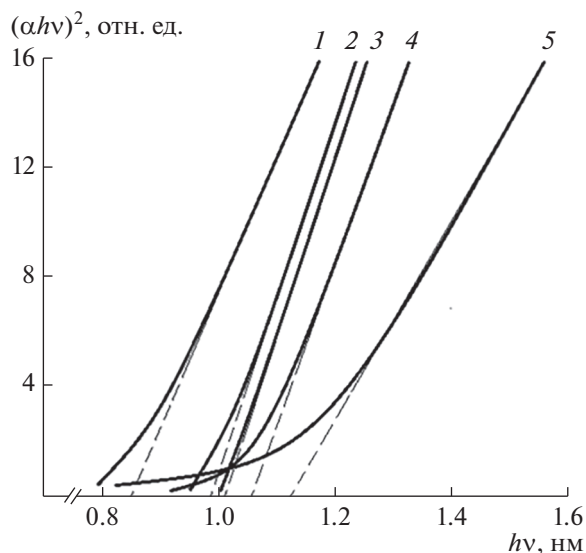


Рис. 2. Оценка ширины запрещенной зоны при комнатной температуре пленок CIGS, полученных при T_{Se} : 350 (1); 400 (2); 450 (3); 500 (4); 550°C (5).

данным, связано в халькопиритных пленках с дефектной структурой поверхности пленки [9].

Исходя из того, что исследуемый материал является прямозонным полупроводником, была оценена ширина запрещенной зоны пленок CIGS, полученных при различных температурах селенизации, путем экстраполяции линейных участков построенных зависимости $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ на ось hv (рис. 2). Можно видеть, что при варьировании T_{Se} полученные значения E_g лежат в характерном для $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$ и их твердых растворов диапазоне значений от 0.850 до 1.125 эВ [8, 9]. Наблюдаемый рост оптической ширины запрещенной зоны с увеличением температуры селенизации обусловлен, по-видимому, ростом степени замещения индия галлием в кристаллической решетке четырехкомпонентного твердого раствора $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ в ходе синтеза.

В свою очередь, рентгеноструктурные исследования пленок CIGS, полученных путем селенизации интерметаллических слоев CIG различных

толщины при $T_{Se} = 550^\circ C$, показали, что с ростом толщины селенизируемого слоя в пленках CIGS наблюдается снижение макронапряжений, уменьшение внутризеренных микроискажений и рост среднего размера кристаллитов до 140 нм [12]. Спектры поглощения пленок CIGS, полученных при $T_{Se} = 550^\circ C$ из слоев CIG толщиной от 0.6 до 1.3 мкм, были идентичны спектру, представленному на рис. 1 (кривая 5), однако с ростом толщины в них наблюдалось некоторое смещение полос в коротковолновую область. Оценка оптической ширины запрещенной зоны для данного набора пленок показала, что с ростом толщины исходного слоя CIG до 1 мкм наблюдается увеличение E_g , а при большей толщине наблюдается насыщение (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученная оптическая ширина запрещенной зоны и наблюдаемая большая крутизна длинноволнового края хорошо согласуются со значением энергии прямых межзонных переходов в диселениде меди, индия и галлия [5, 13]. Увеличение оптической ширины запрещенной зоны с ростом температуры селенизации и толщины пленки, по-видимому, связано с уменьшением дефектности пленок и образованием твердого раствора CIGS. Приведенные результаты свидетельствуют о приемлемости предложенной технологии получения пленок твердых растворов CIGS для использования в качестве активного фоточувствительного слоя высокоэффективных преобразователей солнечного излучения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственных заданий Институту физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра РАН в части получения пленок, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части структурной диагностики и оптических исследований пленок” и РФФИ (грант № 18-29-12099 мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schock H.W., Noufi R.* // Prog. Photovolt: Res. Appl. 2000. V. 8. № 7. P. 151. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-159X\(200001/02\)8:1<151::AID-PIP302>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-159X(200001/02)8:1<151::AID-PIP302>3.0.CO;2-Q)
2. *Jackson P., Hariskos D., Wuerz R. et al.* // Phys. Stat. Sol. RRL. 2015. V. 9. P. 28. <https://doi.org/10.1002/pssr.201409520>
3. *Косяченко Л.А., Грушко Е.В., Микитюк Т.И.* // ФТП. 2012. Т. 46. Вып. 4. С. 482.

Таблица 1. Зависимость оптической ширины E_g запрещенной зоны пленки CIGS от толщины d селенизируемого слоя CIG

d , мкм	E_g , эВ
0.6	0.980
0.9	1.050
1.0	1.125
1.3	1.123
1.5	1.125

4. *Свитенков И.Е., Павловский В.Н., Луценко Е.В. и др.* // Ж. прикладной спектроскопии. 2018. Т. 85. № 2. С. 248.
5. *Heinemann M., Mainz R., Österle F. et al.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 45463.
<https://doi.org/10.1038/srep45463>
6. *Mustafa F.I., Kadhim M.A., Hintaw N.J.* Effect Thickness and Annealing Temperature on the CIGS Thin Film Solar Cell Performance // Proc. 9th Int. Renewable Energy Congress (IREC), Hammamet, Tunisia, 2018. P. 1.
<https://doi.org/10.1109/IREC.2018.8362462>
7. *Korir P.C., Dejene F.B.* // Physica B. 2018. V. 535. P. 272.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.07.060>
8. *Милчико В.А., Шалин А.С., Мухин И.С. и др.* // УФН. 2016. Т. 186. С. 801.
<https://doi.org/10.3367/UFN.2016.02.037703>
9. *Новиков Г.В., Гапанович М.В.* // УФН. 2017. Т. 187. С. 173.
<https://doi.org/10.3367/UFN.2016.06.037827>
10. *Алиев М.А., Каллаев С.Н., Гаджиев Т.М. и др.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. Вып. 14. С. 1.
11. *Гаджиев Т.М., Алиев М.А., Асваров А.Ш. и др.* // Изв. вузов. Электроника. 2019. Т. 24. № 2. С. 107.
<https://doi.org/10.24151/1561-5405-2019-24-2-107-117>
12. *Гаджиев Т.М., Алиев М.А., Асваров А.Ш. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2019. № 10. С. 69.
<https://doi.org/10.1134/S0207352819100111>
13. *Levcenko S., Gurieva G., Friedrich E.J. et al.* // Moldavian J. Phys. Sci. 2010. V. 9. № 2. P. 148.

Spectral Dependencies of the Optical Absorption Coefficient of the $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Films Obtained by the Selenization Method

T. M. Gadjiev¹, M. A. Aliev¹, S. Sh. Makhmudov¹, V. M. Kanevsky², A. E. Muslimov^{2, *}, A. Sh. Asvarov²

¹*Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center of RAS, Makhachkala, 367015 Russia*

²*Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" of RAS, Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: amuslimov@mail.ru*

The results of studying the spectral dependences of the optical absorption coefficient of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ films obtained by two-stage selenization of $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.5}$ intermetallic layers are presented. A correlation is found between the technological conditions for the preparation of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ films and their absorption characteristics. Based on a comparison of the obtained results with the data of X-ray phase and structural analyses, it is concluded that the observed increase in the absorption coefficient and its shift to the short-wavelength region with increasing selenization temperature and layer thickness are due to phase and structural changes in the $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ films.

Keywords: film, selenization, chalcogenide, CIGS, microstructure, absorption coefficient, band gap, solar cell.