

УДК 539.216.2

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ПЛЕНКАХ  $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$ **В.В. ХОРОШКО, канд. техн. наук И.Н. ЦЫРЕЛЬЧУК***(Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск);***д-р физ.-мат. наук В.Ф. ГРЕМЕНОК***(ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», Минск)*

*Представлены результаты исследований изменения коэффициента поглощения тонких пленок  $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$ , полученных путем селенизации базовых слоев  $ZnSe/(Cu+In)$ , в зависимости от концентрации атомов цинка. На основании представленных результатов получены значения ширины запрещенной зоны в тонких пленках  $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$ . Полученные данные свидетельствуют о том, что тонкие пленки CIZS являются перспективными материалами для тонкопленочных солнечных элементов, при этом стоимость пленок будет заметно ниже, так как в них происходит замена дорогостоящих материалов галлий и индий на менее дорогостоящий цинк.*

**Введение.** Тонкопленочные солнечные элементы (ТСЭ) в последнее время прочно заняли долю рынка в производстве солнечных элементов (СЭ), а проводимые исследования позволяют говорить о том, что в будущем данный класс СЭ сможет лидировать при производстве СЭ. Так, если на 2001 год суммарный процент производимых всех видов ТСЭ был чуть более 1 % от общей массы [1], то к 2011 году такой процент уже составляет около 12 %, а общая мощность установленных батарей – 100 ГВт, что в 100 раз больше, чем в 2001 году [2].

Одним из перспективных направлений развития ТСЭ являются многокомпонентные полупроводниковые соединения со структурой халькопирита (в особенности  $CuInSe_2$ (CIS)). Производимые промышленно ТСЭ с использованием  $Cu(In,Ga)Se_2$  (CIGS) в качестве поглощающего слоя позволяют получать СЭ со значением КПД 12...14 % при стоимости около 0,8 US\$/Вт пиковой мощности [3]. Слои CIGS содержат такие дорогостоящие материалы, как галлий и индий, соответственно поиск материалов, сходных по физическим свойствам, является актуальной задачей. Замещение  $CuInSe_2$  на его четверной аналог  $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$ (CIZS) позволяет получить материал с физическими характеристиками, плавно изменяемыми в зависимости от химического состава. Ширина запрещенной зоны CIZS в зависимости от состава ( $0 < x < 1$ ) меняется в пределах от 1,04 до 2,67 эВ [4], что позволяет получить материал, согласованный по своим характеристикам с максимумом солнечной энергии. При этом также важнейшим параметром материала является коэффициент поглощения – характеристика отдельной полосы поглощения бездефектного кристалла (твердого раствора) или среды с заданным содержанием поглощающих дефектов. Получение материалов с большими значениями коэффициента поглощения  $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$  позволяет выполнять в промышленных ТСЭ толщину поглощающего слоя 1...2,5 мкм, что приводит к удешевлению продукции [5].

**Методика эксперимента.** Для получения поликристаллических пленок  $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$  применялся метод двухстадийной селенизации, особенностью которого является то, что процесс синтеза протекает в атмосфере одного из наиболее летучих компонент, образующих выбранную систему, тогда как остальные компоненты наносятся в виде тонких пленок на твердый носитель, в качестве которого применяются стеклянные пластины. При повышении температуры компоненты пленок вступают в реакцию между собой и сосуществующей паровой фазой и образуют гомогенную пленку требуемого состава. В качестве паровой фазы использовался селен, поэтому в целом такой процесс получил название «селенизация» [6].

Для получения базовых слоев Cu-In-Zn использовался метод термического испарения. Осаждение слоев Cu-In-Zn методом термического испарения осуществлялось на подложки из боросиликатного стекла. Подложки предварительно очищались кипячением в перекисно-аммиачной среде и промывались деионизованной водой. Нанесение Cu-In-Zn осуществлялось на вакуумной установке УВН-71П-3. Давление остаточных газов в процессе осаждения металлов составляло  $8,7 \cdot 10^{-4}$  Па. Температура подложек поддерживалась на уровне 100...120 °С. Навески металлов чистоты ВЗ распылялись из молибденовой лодочки одновременно со средней скоростью 0,5 мкм. Для получения пленок различного элементного состава соотношение навесок Cu/In/Zn варьировалось в пределах (0,1...0,5)/1/1. Толщина осажденных слоев составляла 600...750 нм. Введение цинка в осаждаемые металлические пленки этим способом приводит к сильному загрязнению вакуумной установки. В связи с этим получение базового слоя, содержащего цинк, осуществлялось методом испарения селенида цинка ZnSe, который испаряется возгонкой с сохранением стехиометрии. Навеска селенида цинка рассчитывалась исходя из задаваемого состава получаемой пленки. Селенид цинка испарялся из отдельного танталового испарителя. Первая стадия селенизации осуществлялась при температуре 240...270 °С в течение 10...30 минут, вторая стадия – при температуре 510...540 °С в течение 10...50 минут.

Спектры пропускания экспериментальных пленочных образцов (одиночных пленочных покрытий на аморфных стеклянных подложках)  $T(\lambda) = I/I_0$  ( $I_0$  – интенсивность потока света, входящего в пленоч-

ное покрытие;  $I$  – интенсивность потока света, вышедшего из образца) исследовались в диапазоне длин волн 0,19...3,00 мкм на спектрофотометре Cary-500 Scan (*UV-Vis-NiRSpectrometer, Varian, США*) и использовались как первичные экспериментальные данные для оценки спектров линейного поглощения ( $\alpha$ ) и значений края поглощения ( $E_g$ ) пленкообразующего материала. В случае широкозонных прямозонных твердых растворов стехиометрического состава поглощение связано с прямыми зона-зонными переходами, а в случае сред, содержащих собственные (*центры окраски*) и примесные дефекты (*ионы внедрения или замещения*) – еще и с переходами между уровнями поглощающего дефекта в твердом растворе. Поглощаемость среды  $A$  в общем случае определяется выражением  $A = 1 - T - R - S$ , где  $R$  и  $S$  – коэффициенты отражения и рассеяния, а  $T$  – коэффициент пропускания. В случае пленочных образцов определение точных значений коэффициентов поглощения  $\alpha$  или оптической плотности  $D$  осложняется отличием микроструктуры пленочных покрытий от ламинарной (сплошной) (что может приводить к существенному вкладу  $R$  и  $S$ ) и наличием подложки. Практическое определение точных значений коэффициентов поглощения  $\alpha$  исследованных пленочных покрытий осложнялось существенным вкладом материала подложки в спектральные характеристики системы «пленка – подложка» в случае малопоглощающих тонких покрытий, формируемых на стеклянных подложках ( $E_g \sim 330...350$  нм), и малыми значениями пропускания ( $T(\lambda) = I/I_0$ ) в случае сильно поглощающих покрытий с металлическим блеском ( $T_{\text{макс}}$  в области края  $\sim 1...10$  %).

В связи с вышеизложенными особенностями исследованных образцов, приводящими к неконтрастной картине краевого поглощения и отсутствию возможности оценки коэффициента преломления  $n$  и геометрической толщины покрытий  $h$  (исходя из спектрального положения интерференционных пиков в спектрах пропускания), коэффициент поглощения  $\alpha$  определялся с учетом показательной (экспоненциальной) зависимости поглощения от толщины (*закон Бугера – Ламберта*) и независимых измерений толщины методами сканирующей микроскопии скола покрытий. Оцененные спектры поглощения использовались для установления края поглощения ( $\lambda_g$ ) исследуемых образцов. Коэффициент поглощения  $\alpha$  в случае преимущественного вклада прямых зона-зонных переходов связан с энергией краевого поглощения  $E_g$  соотношением:  $\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu$ .

Зависимость  $(\alpha h\nu)^2$  от  $h\nu$  позволяет оценить значения энергии фундаментального края поглощения путем линейной экстраполяции  $h\nu - E_g$  в область  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ .

Спектры возбуждения и фотолюминесценции измерялись при комнатной температуре (300 К) в диапазоне 200...800 нм с использованием в качестве источника возбуждающего излучения дуговой ксеноновой лампы. Измерения спектров люминесценции осуществлялись на спектрофлуориметре SFL-1211 А (*SOLAR, Беларусь*) в стандартной 90° геометрии возбуждение – регистрация.

**Результаты и их обсуждение.** На рисунке 1 представлены спектральные зависимости оптической плотности  $D$  и величины  $(\alpha h\nu)^2$  для пленок CIZS с высоким ( $\approx 19,6$  ат. %) содержанием Zn.

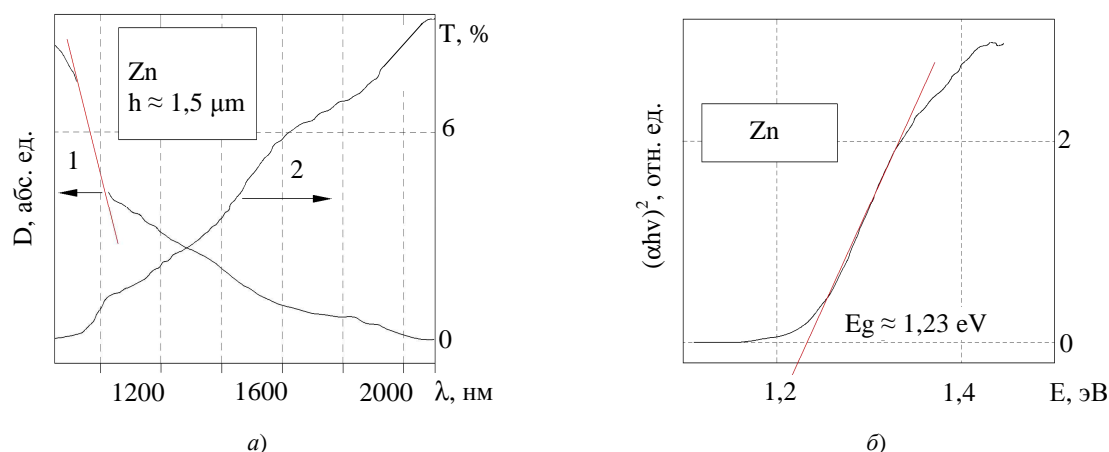


Рис. 1. Спектральные зависимости оптической плотности  $D$  (а) и величины  $(\alpha h\nu)^2$  (рисунк б) для пленок CIZS с содержанием Zn  $\approx 19,6$  ат. %

На рисунке 2 представлены такие же зависимости для CIZS с низким ( $\approx 5,5$  ат. %) содержанием цинка.

Как видно, коэффициент оптического пропускания  $T$  (кривая 2) для этих образцов является небольшим. Низкие значения коэффициента оптического пропускания могут быть обусловлены использованием диафрагмы для детектирования сигнала в связи с малым размером образцов и наличием в них проколов. Вследствие этого амплитуда пропускания существенно уменьшалась, а точное определение ширины запрещенной зоны по краю пропускания оказалось затруднительным.

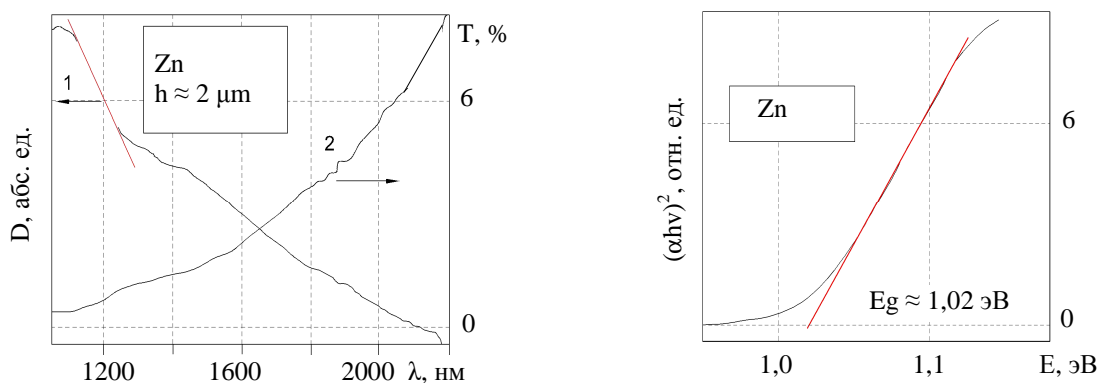


Рис. 2. Спектральные зависимости оптической плотности  $D$  (рисунок  $a$ ) и величины  $(\alpha h\nu)^2$  (рисунок  $b$ ) для пленок CIZS с содержанием Zn  $\approx 5,5$  ат. %

В таблице приведены составы исследуемых образцов.

Составы исследуемых образцов

№ образца	Элементы, ат. %			
	Cu	In	Zn	Se
1	25,15	22,94	–	51,01
2	21,11	20,74	5,4	52,74
3	20,24	17,36	9,98	52,52
4	18,11	16,23	18,11	51,4
5	15,44	14,12	19,59	50,84

Оценка ширины запрещенной зоны для твердого раствора CIZS с содержанием цинка 5,5 ат. % дает значение  $E_g \sim 1,02$  eV (1215 nm), что соответствует ширине запрещенной зоны исходного соединения CuInSe<sub>2</sub>. Данный факт, по-видимому, свидетельствует о том, что при небольших концентрациях цинка он играет роль легирующей примеси с небольшой энергией ионизации. Для CIZS с содержанием цинка 19,5 ат. % оценка ширины запрещенной зоны дает значение  $E_g \sim 1,23$  eV (1007 nm). Исследование поглощения пленок CIZS различного состава, полученных при одинаковых режимах путем селенизации базовых слоев ZnSe / (Cu + In) с содержанием ZnSe от 0,05 до 0,25 мол. %, позволило установить зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$  от состава.

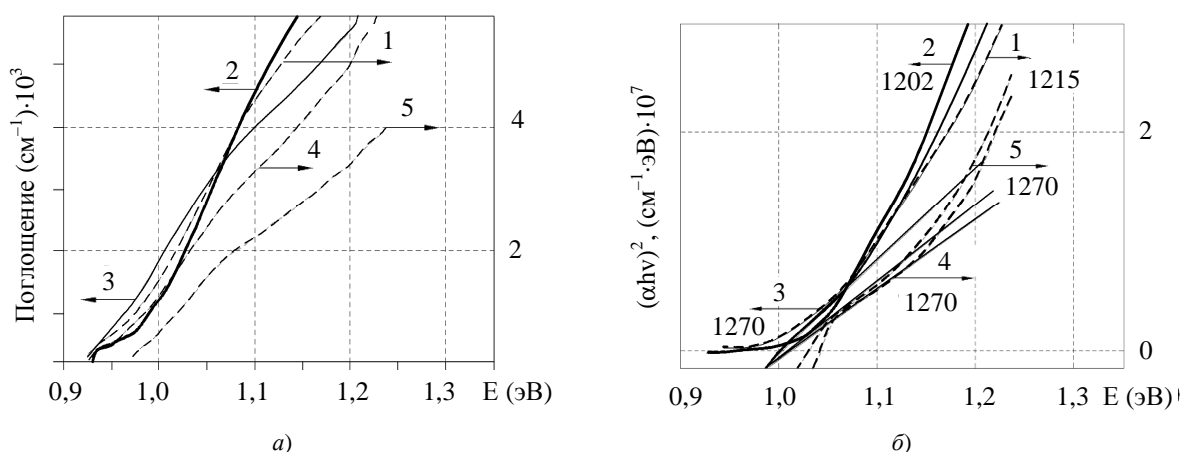


Рис. 3. Зависимости поглощения от концентрации цинка ( $a$ ), зависимости  $(\alpha h\nu)^2$  от энергии фотона  $E$  ( $b$ )

Как видно из рисунка 3,  $a$ , с увеличением номера образца (соответственно с увеличением содержания Zn) уменьшается крутизна края поглощения и абсолютная величина поглощения в коротковолновой области спектра (т.е. в области, где поглощение обусловлено свободными носителями). Величина поглощения в спектральной области 1000...1032 nm уменьшается от  $\sim 10^4$  см<sup>-1</sup> (образцы 1, 2) до  $\sim 4 \cdot 10^3$  см<sup>-1</sup> (образец 5). На рисунке 3,  $b$  приведены рассчитанные зависимости  $(\alpha h\nu)^2$  от  $E$ , позволяющие оценить положение края  $E_g$  (оптическую ширину запрещенной зоны) в предположении, что краевое поглощение обусловлено преимущественно прямыми межзонными переходами (в этом случае  $\alpha \sim (h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu$ ).

Уменьшение абсолютной величины поглощения коррелирует с увеличением пропускания  $T$  (%) в длинноволновой области спектра ( $\sim 1300$  нм) от 0,8...0,4 % (образцы 1 и 2) до  $\sim 1,5...3,0$  % (образцы 3...5). При этом величина прикраевого диффузного отражения  $R$  в образцах 1,2,4,5 составляет 11...12 %. С учетом того, что поглощение  $A$  описывается выражением  $A = 1 - R - T$  (где  $T$  и  $R$  – оптическое пропускание и отражение соответственно), уменьшение поглощения обусловлено увеличением пропускания, отмеченного на рисунке 3.

Очевидно, что повышение концентрации цинка в пленках CIZS сопровождается увеличением прикраевого поглощения (уменьшения пропускания  $T$ ), повышением крутизны и небольшим длинноволновым сдвигом края поглощения при сохранении величины диффузного отражения.

Таким образом, проведенные исследования оптического поглощения пленок CIZS позволяют заключить, что эти материалы характеризуются прямыми межзонными переходами и имеют коэффициент оптического поглощения  $\alpha > 10^4$  см<sup>-1</sup> в области края фундаментального поглощения. Оптическая ширина запрещенной зоны пленок CIZS с увеличением содержания цинка смещается в длинноволновую область и для ряда исследованных образцов меняется в пределах 1,02...1,23 эВ, что соответствует значениям данного параметра для солнечных элементов на основе CIGS, производимых промышленно [7].

Полученные результаты позволяют говорить о том, что тонкие пленки CIZS являются перспективными материалами для ТСЭ, при этом стоимость пленок будет заметно ниже, так как в них происходит замена дорогостоящих материалов галлий и индий на менее дорогостоящий цинк. При таком большом коэффициенте поглощения более 99 % излучения будет поглощаться в пленке толщиной порядка 1 мкм, а более 96 % излучения – в пленке толщиной 0,5...0,6 мкм.

**Заключение.** В результате проведенных исследований было установлено, что введение в исходную пленку CuInSe<sub>2</sub> атомов цинка приводит к образованию собственных дефектов замещения типа Zn<sub>Cu</sub> и Zn<sub>In</sub>, создающих в запрещенной зоне соответственно донорные и акцепторные энергетические уровни. Полученные материалы характеризуются высоким значением коэффициента оптического  $\alpha > 10^4$  см<sup>-1</sup> поглощения, что вполне достаточно для использования в качестве поглощающего слоя при толщине всего 1 мкм. Добавление к исходному соединению CIS атомов цинка приводит к увеличению ширины запрещенной зоны и коэффициента оптического поглощения, что в целом приводит к повышению эффективности создаваемых фотоэлектрических преобразователей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Photovoltaic materials, history, status and outlook / A. Goetzberger [et al.] // Material Science and Engineering. – 2003. – Vol. 40. – P. 1 – 46.
2. Free Solar Panel Price Survey//CivicSolarCorpotation [Electronic resource]. – 2013. – Mode of access: [http://www.civicsolar.com/products/solar-panels/?solrsort=fs\\_price\\_watt\\_break\\_1\\_0%20asc](http://www.civicsolar.com/products/solar-panels/?solrsort=fs_price_watt_break_1_0%20asc). – Date of access: 02.09.2013.
3. Фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных структур на основе пленок Zn<sub>2-2x</sub>Cu<sub>x</sub>In<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> / В.Ю. Рудь [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39. Вып 9. – С. 1070 – 1074.
4. Formation and Investigation of Photosensitive Structures Based on Laser-Deposited CuInSe<sub>2</sub>-2ZnSe Films / Rud Yu.V. [et al.] // Phys. Stat. Solidi (a). – 2001. – V. 118, № 3. – P. 1077 – 1085.
5. Goodrich, A. CIGS Road Map / A. Goodrich, M. Woodhouse, R. Noufi // NREL technical report. – 2011. – P. 60.
6. Rau, U. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells / U. Rau, H.W. Schock // Series of Photoconversion of Solar Energy. – 2001. – Vol. 1. – P. 277 – 345.
7. 19.9 %-efficient ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cell with 81.2 % fill factor / I. Repins [et al.] // Progress in Photovoltaics. – 2008. – V. 16. – P. 235 – 239.

Поступила 09.09.2013

#### OPTICAL ABSORPTION IN Cu<sub>x</sub>In<sub>x</sub>Zn<sub>2-2x</sub>Se<sub>2</sub> FILMS

V. KHOROSHKO, I. TSYRELCHUK, V. GREMENOK

*The results of studies of change of absorption coefficient of Cu<sub>x</sub>In<sub>x</sub>Zn<sub>2-2x</sub>Se<sub>2</sub> thin films are shown, obtained by selenium saturation of basic layers ZnSe/(Cu+In) depending on the concentration of zinc atoms. On the basis of the results shown values of the width of forbidden zone in Cu<sub>x</sub>In<sub>x</sub>Zn<sub>2-2x</sub>Se<sub>2</sub> thin films are obtained. The data obtained show that thin films CIZS are perspective materials for thin film solar elements, and in addition the price of thin films will be much lower, because replacement of expensive materials as Ga and In for less expensive zinc takes place.*