

УДК 517.977

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ДВУХСТАДИЙНОЙ СЕЛЕНИЗАЦИИ

И.Н. Цырельчук¹, В.В. Хорошко¹, В.Ф. Гременок², В.А. Мишута¹

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск

²Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск

THE OPTICAL PROPERTIES OF THIN FILMS OF SOLID SOLUTIONS $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$, OBTAINED BY A TWO-STAGE SELENIZATION

I.N. Tsyrelchuk¹, V.V. Khoroshko¹, V.F. Gremenok², V.A. Mishuto¹

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk

²Institute of Solid State and Semiconductor Physics of NAS Belarus, Minsk

В работе рассматриваются результаты исследований в температурном интервале 80 и 300 К спектров оптического поглощения и фотолюминесценции тонких пленок $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Se}_2$ с концентрацией атомов цинка 0–10 ат.%. Поликристаллические пленки *p*-типа проводимости получены на стеклянных подложках методом двухстадийной селенизации базовых слоев $\text{ZnSe}/(\text{Cu}+\text{In})$ в атмосфере инертного газа. Установлен характер зависимости ширины запрещенной зоны и спектров фотолюминесценции от концентрации атомов цинка.

Ключевые слова: тонкие пленки, двухстадийная селенизация, коэффициент поглощения, фотолюминесценция, ширина запрещенной зоны.

This paper discusses the results of studies in the temperature range of 80 and 300 K absorption spectra and photoluminescence spectra of thin films of $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Se}_2$ with the concentration of zinc atoms 0–10 at.%. Polycrystalline films of *p*-type conductivity were obtained on glass substrates by a two-stage selenization base layers $\text{ZnSe}/(\text{Cu} + \text{In})$ under an inert atmosphere. The authors established the character of the width of the band gap and photoluminescence spectra of the concentration of zinc atoms.

Keywords: thin film, two-stage selenization, absorption coefficient, photoluminescence, band gap.

Введение

Прогресс современной полупроводниковой электроники во многом определяется как соответствующим выбором исходных материалов для изготовления приборов, так и технологическими методами их получения. И если в начальный период становления полупроводникового приборостроения в качестве исходных материалов использовались, в основном, элементарные полупроводники (Ge, Si) и бинарные соединения (GaAs и др.), то в настоящее время внимание исследователей привлекают новые химические соединения и твердые растворы со свойствами полупроводников. Это обусловлено возможностью изменять их физические свойства (а значит, функциональный диапазон и характеристики получаемых приборов) в широких пределах за счет управления атомным составом веществ. Так, например, использование тройных $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ и более сложных фаз с халькопиритной структурой уже позволило получить тонкопленочные солнечные элементы (СЭ) на основе $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) с рекордной эффективностью до 21 % [1]. Дальнейшее улучшение характеристик таких фотопреобразователей лежит на пути исследований взаимосвязи технологических процессов со

свойствами конкретных типов структур, а также освоения новых систем на основе $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ полупроводников. В рамках этих исследований твердые растворы на основе тройных и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ (ZnSe, ZnS, ZnTe) соединений в последнее время привлекают внимание разработчиков приборов на их основе [2]–[5]. Полупроводники этой группы являются прямозонными материалами, имеют наибольший для известных полупроводников коэффициент оптического поглощения (до 10^5 см^{-1}) и обнаруживают повышенную радиационную стойкость. Кроме того, использование цинка позволяет заменить такие дорогостоящие материалы, как индий и галлий.

Вместе с тем широкому практическому применению этих материалов на сегодняшний день препятствует ряд факторов, одним из которых являются технологические трудности получения структурно-совершенных пленок этих соединений, а также неполная, а иногда и противоречивая информация об их физических свойствах. В последнее время приоритетным направлением в области получения пленок $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ соединений является использование двухступенчатого технологического цикла: напыление металлов или их бинарных халькогенидов (прекурсоры) с последующей их

селенизацией [6]–[8]. Перспективность такого подхода обусловлена возможностью получения плёнок большой площади с контролируемым составом посредством хорошо развитых методов как на первой стадии напыления, так и на второй – реакции с галогеном.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния концентрации атомов цинка ($N_{Zn} = 0–10$ ат.%) и температуры на спектры оптического поглощения и фотолюминесценции тонких пленок $Zn_{2-2x}Cu_xIn_xSe_2$.

1 Методика эксперимента

Для получения поликристаллических пленок $Zn_{2-2x}Cu_xIn_xSe_2$ 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 и поэтому в целом такой процесс получил название селенизация [9].

Базовые слои были нанесены термическим испарением в вакууме на стеклянные подложки. Температура подложек составляла $100–120$ °С. Селенизация $ZnSe/(Cu+In)$ слоев осуществлялась путем диффузии элементарного селена из твердотельного источника Se в проточной атмосфере инертного газа N_2 . Первая стадия селенизации осуществлялась при температуре $240–270$ °С в течение 10–30 минут, вторая стадия – при температуре $460–540$ °С в течение 10–50 минут. Структурные свойства и фазовый состав слоев до и после селенизации исследовались методом рентгеновского фазового анализа (РФА) в области $2\theta = 15 \div 100$ ° на CuK_{α} излучении ($\lambda = 1.5405$ Å) с

никелевым фильтром. Идентификация фаз в пленках проводилась сравнением экспериментально установленных межплоскостных расстояний d с данными таблиц JCPDS. Все полученные пленки были p -типа проводимости. Толщина пленок составляла $1.0–1.5$ мкм. Спектры оптического поглощения и фотолюминесценции регистрировались призмным спектрометром при температурах 80К и 300 К. Исследование оптического поглощения при $T = 80$ К проводилось при погружении образцов в жидкий азот. При исследовании фотолюминесценции образцы прижимались в вакуумной камере к медному хладопроводу, который охлаждался жидким азотом до температуры 80 К.

Излучательные свойства пленок исследовались методом фотолюминесценции (ФЛ) в температурном интервале $80–300$ К. Исследования проводились на установке, описанной в [11]. ФЛ возбуждалась излучением Ag^+ -лазера ($\lambda = 514.5$ нм) при мощности возбуждения $10–50$ мВт. Исследуемые образцы прижимались диафрагмой к охлаждаемому жидким азотом медному хладопроводу в вакуумной камере. Спектры фотолюминесценции регистрировались призмным спектрометром. В качестве приемника излучения применялся охлаждаемый жидким азотом германиевый ($p-i-n$)-фотодиод. Для построения графических зависимостей был применен метод аппроксимации полиномом второй степени.

2 Результаты и их обсуждение

Рентгеновские исследования показали, что при оптимальных условиях ($T_s = 510–540$ °С и времени селенизации 10–15 мин) формируется однофазное четверное соединение $Zn_{2-2x}Cu_xIn_xSe_2$ без следов ZnSe или других фаз (рисунок 2.1). 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 и 103.

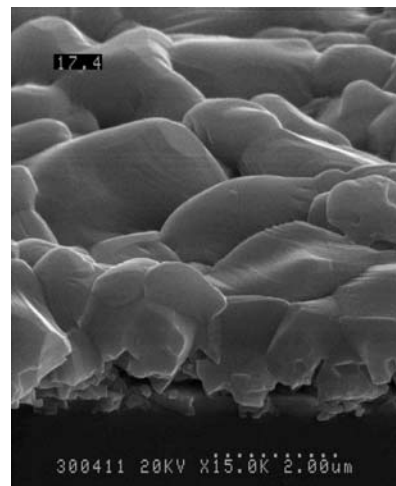
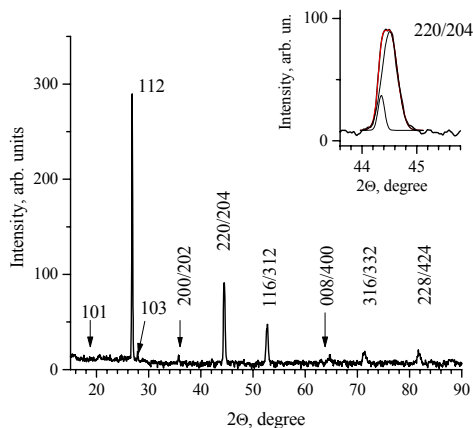


Рисунок 2.1 – Рентгенограмма и микрофотография скола пленок ZCIS

Данные количественного анализа показали, что пленки были слегка обогащены индием. Микроструктура слоев состояла из плотноупакованных зерен с размерами 1–2 мкм с направлением роста кристаллитов перпендикулярно плоскости подложки (рисунок 2.1).

На рисунке 2.2 приведены типичные зависимости коэффициента поглощения пленок ZCIS при температурах 80 К и 300 К.

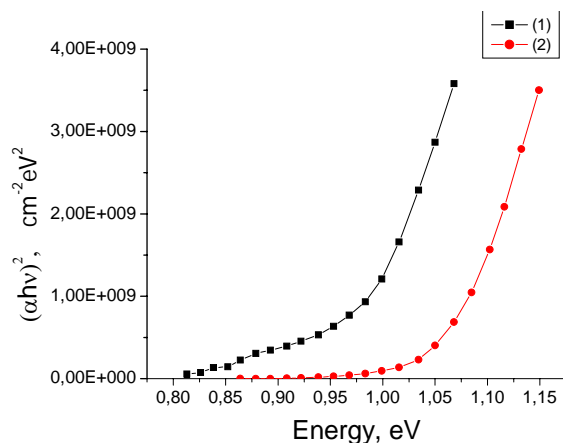


Рисунок 2.2 – Спектральные зависимости коэффициента поглощения для пленок с концентрацией атомов цинка 6.28 ат.% при температурах: 1 – 300 К, 2 – 80 К

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 [12]. Коэффициент оптического поглощения α рассчитывался по формуле, учитывающей многократное внутреннее отражение в плоскопараллельном образце:

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

где d – толщина пленки, T – коэффициент пропускания, R – коэффициент отражения. Коэффициент отражения принимался $R = 0.25$ во всем спектральном диапазоне, что является типичным для пленок полупроводников с халькопиритной структурой [10]. 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 рисунке 2.3 приведены спектры фотолюминесценции пленок при разных температурах. 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 300 К до 85 мэВ при 80 К. 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 p -тип проводимости, то преобладающими в пленках являются акцепторные уровни и ответственными за излучательные переходы вероятно являются переходы зона проводимости – акцепторный уровень.

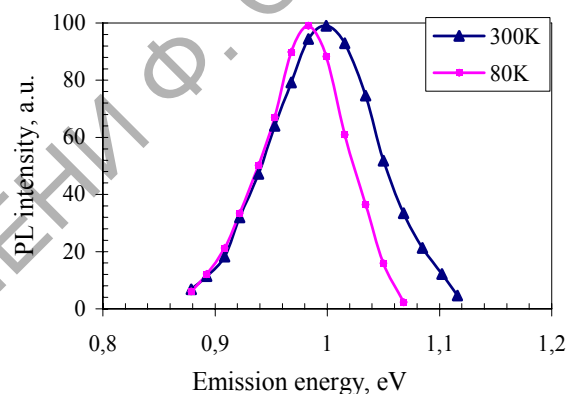


Рисунок 2.3 – Спектры фотолюминесценции пленок с концентрацией атомов цинка 6.28 ат.% при различных температурах

На рисунке 2.4 показаны зависимости величины ширины запрещенной зоны и энергетического положения максимума интенсивности спектральной полосы фотолюминесценции при $T = 80$ К от концентрации атомов цинка.

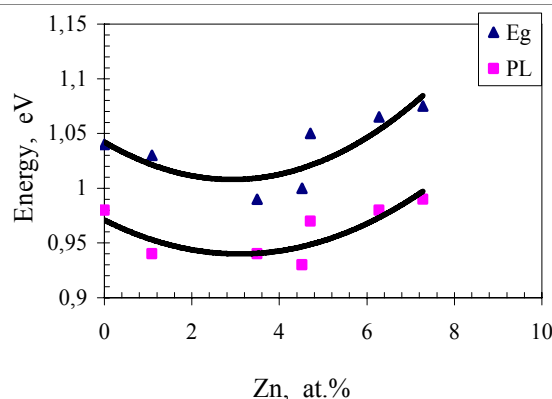


Рисунок 2.4 – Зависимости ширины запрещенной зоны (E_g) и энергетического положения максимума полосы фотолюминесценции (PL) в пленках $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Se}_2$ при $T = 80$ К от концентрации атомов цинка

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 $T = 300$ К.

Из рисунка 2.4 видно, что разность между величинами E_g и энергиями максимумов полос фотолюминесценции составляет порядка 70–75 мэВ. Такую величину имеют, в частности, энергии активации собственных дефектов, вакансии меди (V_{Cu}), в медьсодержащих соединениях халькопиритной структуры [13]. 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 $CuInSe_2$ 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 [14]. 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 $Zn_{2-2x}Cu_xIn_xSe_2$, ширина запрещенной зоны которых увеличивается.

Заключение

Методом двухстадийной селенизации на стеклянных подложках получены поликристаллические пленки $Zn_{2-2x}Cu_xIn_xSe_2$ p -типа проводимости с концентрацией атомов цинка 0–10 ат.%. Исследованы спектры оптического пропускания и фотолюминесценции при комнатной температуре и температуре жидкого азота. При уменьшении температуры ширина запрещенной зоны увеличивается со скоростью $dE_g/dT = 3.7 \times 10^{-4}$ эВ/К. Спектры фотолюминесценции при $T = 300$ К и 80 К имели вид одной спектральной полосы, обусловленной собственными дефектами типа вакансии меди. Установлено, что ширина запре-

щенной зоны пленок и энергетического положения максимумов спектральных полос фотолюминесценции при увеличении концентрации атомов цинка изменяется нелинейно и имеет минимальное значение при концентрациях 3–4 ат.%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *A 21.5 % Efficient Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Concentrator Solar Cell* / J.S. Ward [et. al.] // Prog. Photovolt. Res. Appl. – 2002. – Vol. 10. – P. 41–46.
2. *Photosensitivity of Thin-Film Structures Based on (CuInSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x} Solid Solutions* / V.Yu. Rud' [et. al.] // Semiconductors. – 2000. – Vol. 34, № 5. – P. 558–562.
3. *Formation and Investigation of Photosensitive Structures Based on Laser-Deposited CuInSe₂–2ZnSe Films* / V.Yu. Rud' [et. al.] // Phys. Stat. Sol (a). – 2001. – Vol. 188, № 3. – P. 1077–1085.
4. *Preparation of Zn doped Cu(In,Ga)Se₂ thin films by physical vapor deposition for solar cells* / S. Nishiwaki [et. al.] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2003. – Vol. 77. – P. 359–368.
5. *Lattice Parameters and Optical Energy Gap of Pure and Doped (CuInSe₂)_x(ZnSe)_{1-x}* / C.A. Durante [et. al.] // Cryst. Res. Technol. – 1996. – Vol. 31. – Special Issue 2. – P. 241–246.
6. *Фотозлектрические свойства поверхностно барьерных структур на основе пленок Zn_{2-2x}Cu_xIn_xSe₂, полученных селенизацией* / В.Ю. Рудь [и др.] // Физика и Техника Полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 9. – С. 1070–1074.
7. *Kazmerski, L.L. Photovoltaics: a review of cell and module technologies* / L.L. Kazmerski // Renewable and sustainable energy reviews. – 1997. – Vol. 1, № 1, 2. – P. 71–170.
8. *Rau, U. Properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells – recent achievements, current understanding, and future challenges* / U. Rau, H.W. Schock // Appl. Phys. A. – 1999. – Vol. 69, № 131–147. – P. 32–147.
9. *Rau, U. Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells* / U. Rau, H.W. Schock // Series of Photoconversion of Solar Energy. – 2001. – Vol. 1. – P. 277–345.
10. *Коутса, Т.М. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики* / под ред. Т.М. Коутса. – Мир, 1988. – 306 с.
11. *Иванов, В.А. Установка для возбуждения катодолуминесценции полупроводников* / В.А. Иванов, Н.Н. Корень // ПТЭ. – 1981. – № 6. – С. 161–163.
12. *Панков, Ж. Оптические процессы в полупроводниках* / Ж. Панков. – М.: Мир, 1973, 455 с.
13. *Rogacheva, E.I. Nonstoichiometry in the I-III-VI₂ compounds* / E.I. Rogacheva // Inst. Phys. Conf. Ser. № 152. – 1998. – P. 1–14.
14. *Грибковский, В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках* / В.П. Грибковский. – Мн.: Наука и техника, 1975. – 464 с.

Поступила в редакцию 01.11.12.