

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ КРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$, ОТРИМАНИХ ЛАЗЕРНИМ ОСАДЖЕННЯМ

Р. В. Гамерник¹, Ю. О. Плевачук¹, В. М. Склярчук¹,
І. С. Вірт², Ю. О. Кулик¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

²Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка,
вул. І. Франка, 24, Дрогобич, 82100, Україна

(Отримано 17 липня 2018 р.; в остаточному вигляді — 13 жовтня 2018 р.)

Кристалічні плівки $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ отримано лазерним осадженням на діелектричних підкладках із попередньо синтезованих кристалів. Розмір кристалітів на основі SEM-зображень не перевищує 50 нм. Визначено параметри тетрагональної комірки твердого розчину й зафіксовано лінійне збільшення параметра тетрагональності. Методом вимірювання фотодифузійного струму визначено р-тип провідності матеріалу. Під час інтенсивного зона-зонного збудження зареєстровано випромінювання зв'язаних екситонів із нанорозмірних кристалітів. Проаналізовано походження особливостей спектрів фотолюмінесценції тонких плівок.

Ключові слова: халькопїрити, фотолюмінесценція, тонкі плівки, лазерне осадження.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.22.4602>

PACS number(s): 64.70.Ja, 64.75.+g, 66.20.+d

I. ВСТУП

Тонкоплівкові сонячні елементи на основі халькопїритів перспективні для наземних і космічних застосувань [1, 2]. Нівпровідник CuInSe_2 (CIS) має ширину забороненої зони близько 1.04 eV, що трохи менше від ідеального значення для фотоелектричних сонячних елементів. Додавання до CIS Ga для утворення сполуки $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) [3–5] збільшує ширину забороненої зони, наближаючи її до “ідеальної”, збільшує напругу холостого ходу, але зменшує струм короткого замикання. Коефіцієнт корисної дії сонячних фотоперетворювачів на основі сполук CIGS досяг значення 19,2 % [6]. Однак дотепер не до кінця з'ясованими залишаються ефекти додавання Ga. Особливої уваги заслуговує теоретична робота [7], де показано, що акцепторні рівні в кристалах CIS і CIGS ідентичні, а донорні в CIGS глибші порівняно з CIS. Тому й легування донорами кристалів CIGS більш затруднене порівняно з кристалами CIS. Очевидно, що подальший прогрес створення таких пристроїв може бути досягнутий з використанням нових технологій отримання тонких плівок з відтворюваними й керуваними фізичними параметрами. Добре відомо, що спектральні методи можуть забезпечити ефективний неруйнівний контроль якості кристалічної структури й давати нову достовірну інформацію про фізичні властивості тонких плівок, вирощених різними методами [8]. Враховуючи перспективу практичного використання цих матеріалів, ми дослідили кристалічну структуру й фотоелектричні властивості вирощених монокристалів, порівняли отримані експериментальні результати з відомими в літературі параметрами

кристалічної структури та їхніми властивостями. Із цих монокристалів нанесли тонкі плівки й вивчили їхні властивості.

II. ОСОБЛИВОСТІ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Сполуки халькопїритів отримували методом твердотілого синтезу з окремих компонентів, наданих компанією Alfa Aesar. Усі компоненти відповідали чистоті не гіршій від 99.99. Еквімолярні співвідношення компонентів завантажували в кварцові ампули й вакуумували до 10^{-4} мм.рт.ст. Підготовлену ампулу поміщали в температурну піч і проводили синтез. Відтак отримували гомогенні сполуки халькопїритів CuInSe_2 , $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$, CuGaSe_2 . Вирощували кристали методом Бріджмена у вакуумованих кварцових ампулах у тій самій високотемпературній печі. Швидкість опускання ампули становила 3 мм/год. Після вирощування отримано однорідні монокристалічні злитки. Зразки для досліджень одержали сколюванням.

Тонкі плівки $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ отримували методом лазерного осадження на підкладках кварцу. Мішенню для напилення був попередньо синтезований кристал. Розпилювали лазером YAG:Nd, тривалість імпульсу 10 нсек, частота повторення 1 Гц, енергія в імпульсі 1 Дж, температура підкладки 30°C .

Отримані монокристали досліджували на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 в CoK_α -випромінюванні ($\lambda = 0.1790$ нм), монохроматизованому відбиванням від площини (002) монокристала пірографіту, встановленого на дифрагованому пучку. Дифрактограми вимірювали в режимі безперервного

сканування детектора з швидкістю 2 град./хв в діапазоні кутів дифракції $2\Theta = 5-120^\circ$. методом рентгенівської дифракції для визначення симетрії кристалічної ґратки і її параметрів.

Відомо [9], що методика вимірювання фотодифузійного струму в кристалах є досить інформативним методом, який дозволяє визначити наявність домішкових центрів і положення їхніх енергетичних рівнів у забороненій зоні кристала, визначити тип електронного переходу (домішковий рівень–зона чи зона–домішковий рівень), а під час зона–зонного збудження встановити тип провідності кристала. Для вимірювання фотоелектричних властивостей отриманих кристалів використано установку, зібрану на основі дифракційного монохроматора МДР-23 і персонального комп'ютера. Джерелом світла була кварцова галогенна лампа КГМ-250. Електричні контакти на кристал наносили срібною пастою. Сигнал реєстрували вольтметром-електрометром В7-30. Фотоелектричні спектри нормували на однакову кількість падаючих квантів. Для дослідження зразки поміщали в азотний кріостат, температура в якому з допомогою універсальної кріостатної системи УТРЕКС могла регулюватись у діапазоні 78–300 К з точністю ± 0.1 К. Якість кристалічності напилених плівок оцінювали на основі спектрів фотолюмінесценції. Збуджували фотолюмінесценцію лазерним діодом $\lambda_{\text{emis.}} = 808$ нм. Для реєстрації спектрів використовували монохроматор МДР-23 і кремнієвий фотодіод.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 зображено дифрактограму зразка $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ у порівнянні з дифрактограмою сполуки CuGaSe_2 . Бачимо зміщення ліній у бік менших кутів розсіяння стосовно ліній сполуки CuGaSe_2 , що вказує на збільшення параметрів елементарної комірки під час заміщення атомів Ga атомами In. Такий результат можна пояснити відмінністю йонних радіусів In^{3+} та Ga^{3+} ($r_{\text{In}^{3+}} = 0.092$ нм, $r_{\text{Ga}^{3+}} = 0.062$ нм).

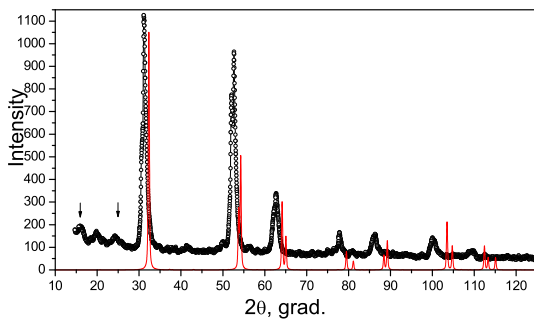
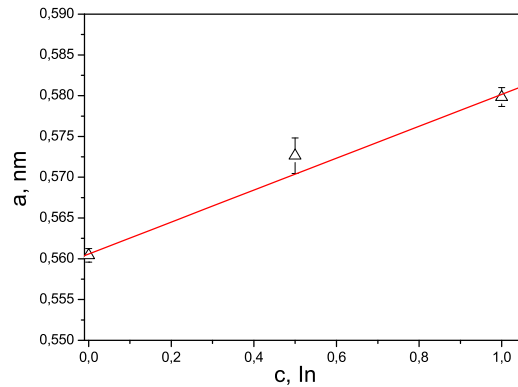
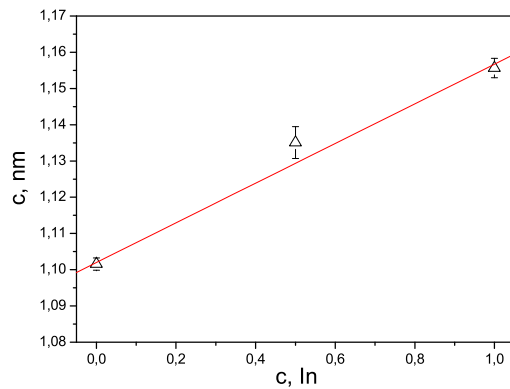


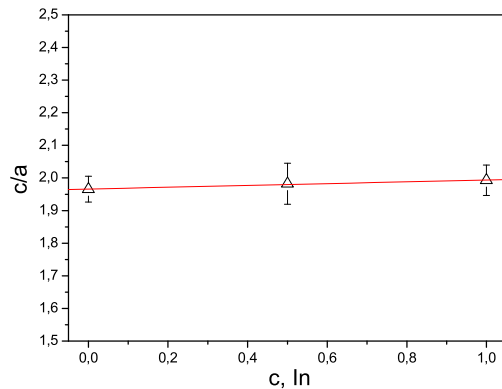
Рис. 1. Дифрактограми полікристалічного зразка $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$, стрілками вказані положення ліній підкладки, на якій розміщено зразок.



(a)



(b)



(c)

Рис. 2. Залежність параметрів елементарної комірки a (а), c (б) та параметра тетрагональності c/a (в) від атомної концентрації In.

Залежності параметрів тетрагональної комірки (a, c) та їхнього співвідношення (c/a) від атомної концентрації In показано на рис. 2, а–в. Як видно з рисунка, спостерігається лінійна зміна параметрів залежно від умісту In, що вказує на формування твердого розчину заміщення на основі хімічної сполуки CuGaSe_2 . Крім

того, бачимо лінійне збільшення параметра тетрагональності c/a залежно від атомної концентрації In:

$$\frac{c}{a} = 1.066 + 0.0277 \cdot (C_{In}). \quad (1)$$

Із синтезованої сполуки $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ вирощено монокристал, і для цього зразка виміряно спектр фотодифузійного струму за температури рідкого азоту. За напрямом фотоструму в ділянці зона-зонного збудження був однозначно встановлений p -тип провідності цього кристала. Спектр фотодифузійного струму зображено на рис. 3.

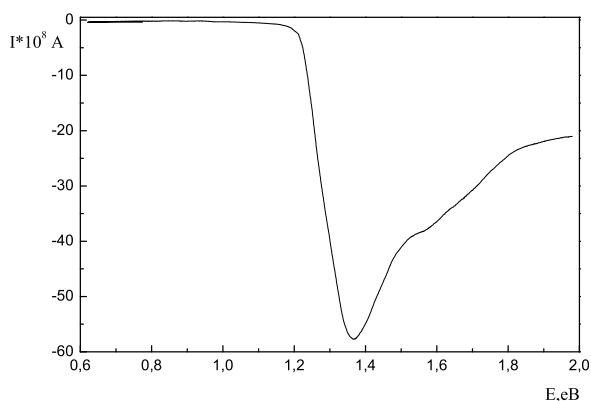


Рис. 3. Спектр фотодифузійного струму кристала $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$, виміряний за $T = 78$ К.

Максимум ФДС від'ємної полярності вказує на початок зона-зонних переходів. У ділянці прозорості кристалів не спостерігаємо жодних фотойонізаційних переходів за участю донорних чи акцепторних рівнів. Тобто ми можемо стверджувати, що вирощені кристали є досить чистими і структурно досконалими. На рис. 4 показано SEM-зображення плівки $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ на кварцовій підкладці.

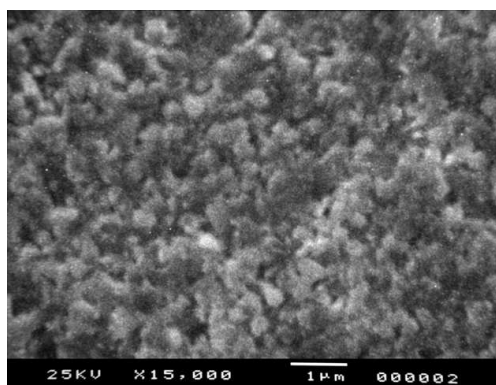


Рис. 4. SEM-зображення плівки $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ на кварцовій підкладці.

Для плівок $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ на підкладці SiO_2 SEM-зображення показує щільно упаковану полікристалічну структуру, величина зерна в якій не перевищує 50 нм. Товщина плівки менша, ніж 50 нм. Якість кристалічності напилених плівок оцінювали на основі виміряних спектрів фотолюмінесценції. На рис. 5 показано спектр фотолюмінесценції плівки $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ під час збудження лазерним діодом $\lambda_{\text{emis.}} = 808$ нм.

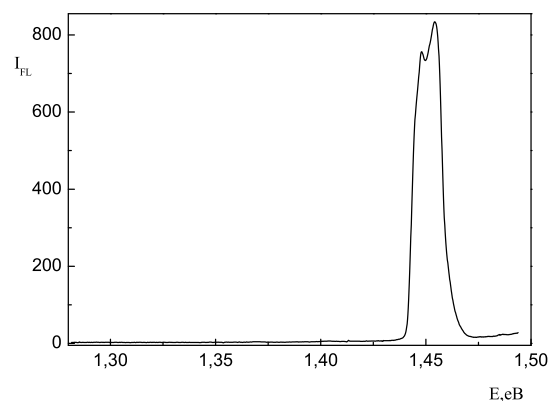


Рис. 5. Спектр фотолюмінесценції плівки $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ на кварцовій підкладці під час збудження лазерним діодом $\lambda_{\text{emis.}} = 808$ нм.

Біля краю власного поглинання бачимо вузьку розщеплену на дві смуги люмінесценції з максимумами 1.447 eV і 1.454 eV. Температурні залежності і спектральне положення цих смуг дозволяє припустити, що вони відповідають зв'язаним екситонам, а дві компоненти — двом підзонам розщепленої валентної зони внаслідок впливу тетрагонального кристалічного поля [10].

IV. ВИСНОВКИ

У результаті виконаного дослідження була синтезована потрійна сполука $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$. Із неї вирощено кристал $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$. Із кристала методом лазерної абляції отримано тонку плівку на кварцовій підкладці. Методом рентгенівської дифракції визначено основні параметри кристалічної ґратки цього кристала та показано, що отримана сполука халькопірита відповідає описаній у літературі кристалічній структурі. Досліджені фотоелектричні спектри цих кристалів дали змогу встановити їхній тип провідності (p -тип) і ширину забороненої зони. На основі спектрів фотолюмінесценції отриманих тонких плівок показано їхню досконалу кристалічність.

[1] M. Zhu, S. Y. Park, T. Kang, H. G. Han, H. Y. Jun, S. O. Ryu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **647**, 175 (2017).

[2] R. Chen, C. Persson, *Adv. Mat. Res.* **894**, 254 (2014).

[3] A. Soni, A. Dashora, V. Gupta, C. M. Arora, M. R. Rat,

- B. L. Ahuja, R. Pandey, J. Electr Mater. **40**, 2197 (2011).
- [4] A. Slobodskyy *et al.*, Appl. Phys. Lett. **97**, 251911 (2010).
- [5] A. Zunger, in *Proceedings of the 17th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, edited by E. L. Ralph. (IEEE, New York, 1984), p. 755.
- [6] K. Ramanathan *et al.*, Prog. Photovoltaics. Res. Appl. **11**, 225 (2003).
- [7] S.-H. Wei, S. B. Zhang, A. Zunger, Appl. Phys. Lett. **72** 3199 (1998).
- [8] S. Chichibu *et al.*, J. Appl. Phys. **83**, 3678 (1998).
- [9] Yu. P. Gnatenko *et al.*, Phys. Stat. Solidi (a) **204**, 2431 (2007).
- [10] M. V. Yakushev *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **64**, 2005 (2003).

OPTICAL PROPERTIES OF THIN CRYSTALLINE FILMS $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ OBTAINED BY LASER DEPOSITION

R. V. Gamernyk¹, Yu. O. Plevachuk^{1*}, V. M. Sklyarchuk¹, I. S. Virt², Yu. O. Kulyk¹

¹*Ivan Franko National University of Lviv*

8, Kyrylo and Mephodiy St., Lviv, UA-79005, Ukraine

²*Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University,*

24, Ivan Franko St., Drohobych, UA-82100. Ukraine

Thin-film solar cells based on chalcopyrite are promising for terrestrial and space applications. The CuInSe_2 semiconductor (CIS) has a band gap of about 1.04 eV, which is somewhat smaller than the ideal value for photovoltaic solar cells. Adding Ga to CIS in order to form the $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ compound (CIGS) increases the band gap width, bringing it closer to the “ideal”; increases the idle voltage but reduces the short-circuit current. However, until now the effects of Ga admixtures remain unknown. It was reported that acceptor levels in crystals CIS and CIGS are identical and donor levels in CIGS are deeper than in CIS. Therefore, doping with CIGS crystals is more difficult than with CIS crystals. Obviously, further progress in the implementation of such devices can be achieved using new technologies for producing thin films with reproducible and controllable physical parameters. In this study, crystal films $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ were obtained by laser deposition on dielectric substrates from pre-synthesized crystals. The size of the crystallites based on SEM images does not exceed 50 nm. The parameters of the tetragonal cell of the solid solution were determined and the linear increase of the tetragonal parameter was recorded. The *p*-type conductivity of the material was determined by the method of measuring the photodiffusion current. In the case of intensive zone-zone excitation, an emission of bound excitons from nanosized crystallites has been registered. The origin of the features of the thin-film photoluminescence spectra has been analyzed.