

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЯМОЗОННОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

¹Живулько В.Д., ¹Бородавченко О.М., ¹Мудрый А.В.,
^{2,3,4}Якушев М.В., ²Сулимов М.А.

¹Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
г. Минск, Беларусь, E-mail: mudryi@physics.by

²Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

³Институт химии твёрдого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

⁴Университет Стратклайда, г. Глазго, Великобритания

Создание солнечных элементов на основе соединений $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ считается наиболее перспективным направлением развития полупроводниковой фотовольтаики, основанной на многокомпонентных прямозонных полупроводниках [1]. Коэффициент полезного действия солнечных элементов на основе тонкопленочных полупроводниковых твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ в настоящее время составляет ~ 12.6 % [2]. Для дальнейшего повышения эффективности преобразования солнечных элементов на основе CZTSe и твердых растворов $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ необходимо получение новой более достоверной информации об оптических, структурных, электрических и других характеристиках этих полупроводников. Ниже приведены новые данные о морфологии поверхности, параметрах элементарной ячейки, фазовом составе и оптических характеристиках соединения CZTSe и солнечных элементов, созданных на его основе со следующей структурой: $\text{ZnO}:\text{Al}/\text{i-ZnO}/\text{CdS}/\text{CZTSe}/\text{Mo}/\text{стекло}$.

Создание тонких пленок соединения CZTSe проводилось с использованием метода магнетронного напыления прекурсоров металлов Cu-Zn-Sn на стеклянные подложки толщиной ~ 1 мм. Селенизация прекурсоров проводилась в интервале температур 300–550 °С в течение 5–15 минут [3]. Элементный состав пленок CZTSe определялся с использованием рентгеноспектрального локального микроанализа с энергетической дисперсией. Для выяснения влияния отклонения состава соединения от стехиометрии исследования проводились при соотношении элементов в диапазоне $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})\sim 0.99\text{--}0.69$, $\text{Zn}/\text{Sn}\sim 1.30\text{--}1.01$ и $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{Sn}+\text{Zn})\sim 1.15\text{--}1.02$.

В качестве примера на рисунке 1 изображена морфология поверхности двух пленок CZTSe, сформированных при температурах 450 °С и 500 °С в течение 10 минут на натрийсодержащих стеклянных подложках, покрытых контактными слоями Mo, рисунки 1,а и 1,б соответственно. Как видно, повышение температуры селенизации приводит к формированию более крупных плотно упакованных зёрен с размерами 0.5–1.2 мкм.

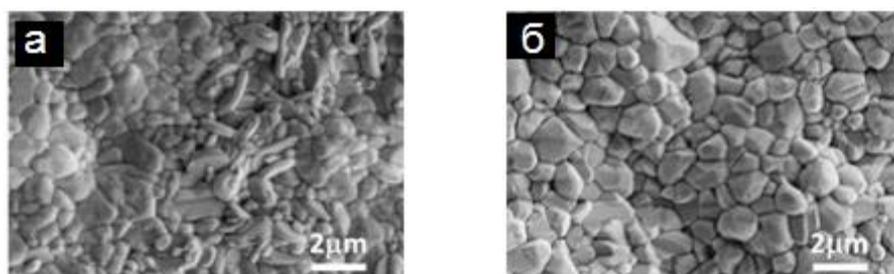


Рисунок 1 – Изображения морфологии поверхности тонких пленок соединения CZTSe

На рисунке 2 приведены рентгенограммы двух тонких пленок CZTSe, выращенных на стеклянных подложках при температурах 450 °С и 500 °С, рисунок 2,а и 2,б соответственно. Из рисунка 2 видно, что на рентгенограммах присутствуют интенсивные хорошо разрешаемые рефлексы отражения 101, 110, 112, 103, 105, 220/204 и др. Эти рефлексы характерны для соединения CZTSe со структурой кестерита. Параметры элементарной ячейки соединения CZTSe для двух образцов оказались близкими и равными $a=5.692$ Å и $c=11.33$ Å. Рентгенодифракционные измерения показали присутствие дополнительной фазы SnSe_2 и MoSe_2 для пленок CZTSe, сформированных при температурах 450 °С и 500 °С соответственно.

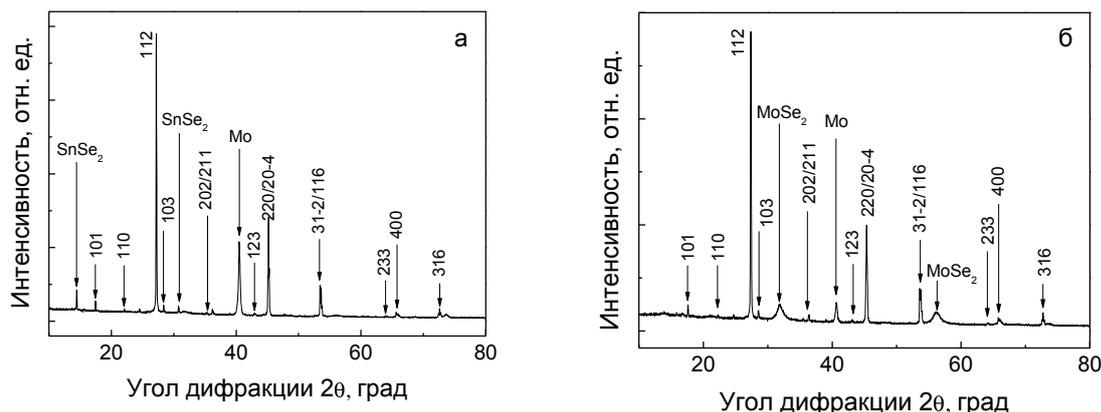


Рисунок 2 – Рентгенограммы тонких пленок соединения CZTSe

На рисунке 3 представлены спектры фотолюминесценции (ФЛ) и спектры возбуждения люминесценции (СВЛ), снятые при температуре жидкого гелия ~ 4.2 К. СВЛ регистрировались в максимумах основных полос люминесценции с энергиями 0.83 эВ, 0.90 эВ и 0.95 эВ для пленок 1, 2, 3, сформированных при температурах 450 °С, 500 °С и 550 °С соответственно. Разработанная методика анализа СВЛ позволила определять значение ширины запрещенной зоны E_g для тонких пленок соединения CZTSe, сформированных на контактном слое молибдена в структуре солнечных элементов. Определение E_g проводилось по экспоненциальной подгоночной функции, описываемой уравнением: $I(E) = \alpha_0 / [1 + \exp(E_g - E) / \Delta E]$, где ΔE – параметр уширения, α_0 – постоянная, E – энергия возбуждения, при которой регистрируется интенсивность люминесценции. Значения E_g , оцененные по СВЛ, составили ~ 0.99 эВ, 1.02 эВ и 1.03 эВ для пленок 1, 2, 3, сформированных при температурах 450 °С, 500 °С и 550 °С соответственно. Численные значения E_g для солнечных элементов по данным измерения СВЛ оказались близкими к аналогичным значениям для пленок, что свидетельствует об отсутствии влияния слоев ZnO:Al, i-ZnO и CdS на изменение энергетических состояний в прямозонных соединениях CZTSe.

С целью расширения возможностей использования оптических методик для контроля электронных свойств соединения CZTSe и солнечных элементов на их основе и установлению механизмов излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда, была исследована зависимость спектров ФЛ от плотности мощности возбуждения в широком диапазоне от 0.0013 Вт/см² до 0.13 Вт/см² и температуры в диапазоне от 6 К до 300 К. Как показали эксперименты, с увеличением плотности мощности лазерного возбуждения интенсивность полос изменяется по закону $I(P) \sim P^k$. Эксперимент проводился с использованием твердотельного лазера, работающего на длине волны 532 нм с мощностью до 500 мВт. Численные значения коэффициентов k для полос люминесценции в пленках 1, 2, 3 (рис.3) оказались разными и составили 0.79, 0.94 и 0.99 соответственно.

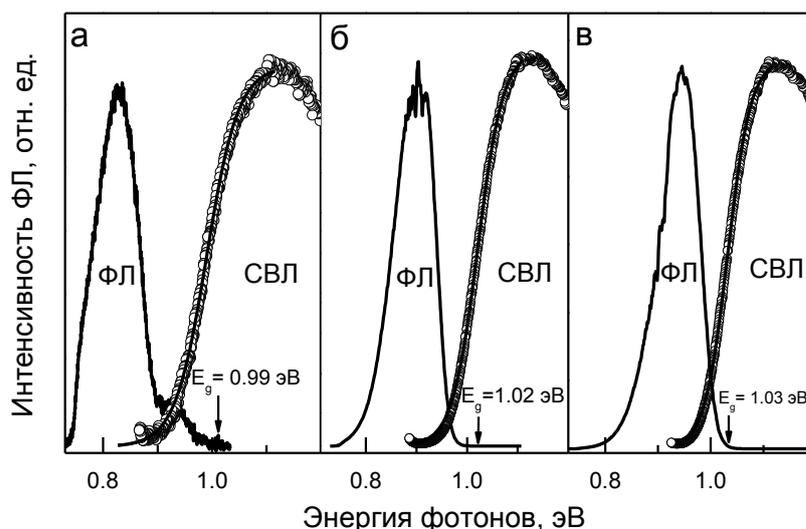


Рисунок 3 – Спектры ФЛ и СВЛ для различных пленок соединения CZTSe при 4.2 К (а – пленка 1, б – пленка 2, в – пленка 3)

В дополнение к этому для пленок, сформированных при различных температурах селенизации, были определены коэффициенты смещения (*j*-shift) полос люминесценции в высокоэнергетическую область спектра при изменении плотности мощности возбуждения на порядок. Численные значения коэффициентов *j* для пленок 1, 2 и 3 оказались разными и составили 11, 12 и 16 мэВ. С физической и технологической точки зрения это означает, что для пленки 3, сформированной при температуре 550 °С, характерно более сильное отклонение состава от стехиометрии и наличие сильных флуктуаций потенциала в кристаллической решетке, и, соответственно, повышение уровня компенсации. Такие факторы отрицательно влияют на характеристики солнечных элементов, и поэтому выбор пленок 1 и 2 для создания более эффективных солнечных элементов предпочтителен. Исследования показали, что измерения коэффициентов смещения *j* вместе с анализом спектральной формы полос люминесценции в широком диапазоне температур являются надежной характеристикой наличия хвостов плотности энергетических состояний в запрещенной зоне соединения CZTSe и основой для установления механизмов излучательной рекомбинации. Измерения спектров ФЛ и СВЛ и анализ оптических характеристик дают важную информацию о качестве солнечных элементов и такой подход может быть полезен при отбраковке солнечных элементов в технологическом процессе их производства.

Список литературы:

1. S. Siebentritt, S. Schorr. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 20, 512 (2012).
2. W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi. Advanced Energy Materials 4, 1301465 (2014).
3. J. Márquez-Prieto, M. V. Yakushev, I. Forbes, J. Krustok, P. R. Edwards, V. D. Zhivulko, O. M. Borodavchenko, A. V. Mudryi, M. Dimitrievska, V. Izquierdo-Roca, N. M. Pearsall, R. W. Martin. Solar Energy Materials and Solar Cells 152, 42 (2016).