

УДК 538.91

Тиванов М. С.¹, Байко Д. С.¹, Ляшенко Л. С.¹,
Разыков Т. М.², Кучкаров К. М.², Эргашев Б. А.², Олимов А. Н.²

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $Sb_2(Se_{1-x}, S_x)_3$, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ПУЧКОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

¹Физический факультет, Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз, Ташкент, Узбекистан

Халькогениды сурьмы $Sb_2(Se_{1-x}, S_x)_3$ в последнее время интенсивно исследуются в качестве светопоглощающего материала для применения в фотоэлектрических устройствах благодаря их простому, недорогому и нетоксичному составу, подходящей ширины запрещенной зоны и высокому оптическому поглощению в коротковолновой области [1]. В данной работе изучены оптические свойства тонких пленок твердых растворов $Sb_2(S_x, Se_{1-x})_3$, полученных методом химического молекулярного пучкового осаждения. Установлено изменение значений ширины запрещенной зоны в сторону более высоких энергий от 1,09 эВ до 1,65 эВ с увеличением содержания серы в синтезированных тонких пленках.

Одним из основных параметров, определяющих эффективность фотопреобразования, является ширина запрещенной зоны E_g . Теоретические расчеты показывают, что наиболее эффективными фотопреобразователями с одним переходом являются те, что в качестве базового слоя используют материал с E_g в пределах от 1.0 до 1.5 эВ [2]. Прямозонные полупроводники сульфид сурьмы (Sb_2S_3) и селенид сурьмы (Sb_2Se_3) с E_g 1.5-1.8 эВ и 0.9-1.1 эВ, соответственно, образуют твердые растворы $Sb_2(S_x, Se_{1-x})_3$ с E_g в границах этого интервала [3, 4]. Именно от пленок с оптимальным значением запрещенной зоны следует ожидать максимально возможной эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую.

В данном исследовании установлены электрические и оптические свойства тонких пленок твердых растворов $Sb_2(S_x, Se_{1-x})_3$ синтезированных методом химического молекулярного пучкового осаждения (ХМПО) на подложке из натриевого стекла при различных соотношениях сульфида и селенида сурьмы в процессе синтеза. Соотношение компонентов синтезируемой пленки регулировалось количеством испаряемого вещества из источников Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 .

Элементный (химический) состав синтезированных пленок определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием энергодисперсионного безазотного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80. Содержание С (ат. %) химических элементов в образцах приведено в Таблице 1.

Таблица 1

Химический состав пленок $Sb_2(S_x, Se_{1-x})_3$

Образец, N		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C, ат. %	Sb	40.22	40.38	40.53	39.9	39.81	39.76	39.93	39.45	38.92	40.76
	S	-	8.29	12.98	23.87	25.67	32.73	40.09	49.75	51.26	59.24
	Se	59.78	51.33	46.49	36.23	34.51	27.51	19.98	10.8	9.83	-
Sb/(S+Se)		0.67	0.68	0.68	0.66	0.66	0.66	0.66	0.65	0.64	0.69
S/(S+Se)		0.00	0.14	0.22	0.40	0.43	0.53	0.67	0.82	0.84	1.00

Для синтеза тонких пленок использовались порошки высокой чистоты (99.999%) селенида сурьмы Sb_2Se_3 и трисульфида сурьмы Sb_2S_3 . В качестве подложки применялось содово-известковое стекло, температура которого при синтезе составляла 300 °С.

С использованием многофункционального сканирующего спектрофотометра PHOTON RT (EssentOptics) были определены зависимости коэффициента отражения (R) и коэффициента пропускания (T) от длины волны излучения (λ) в диапазоне от 400 до 3000 нм в неполяризованном свете, представленные на Рисунке 1.

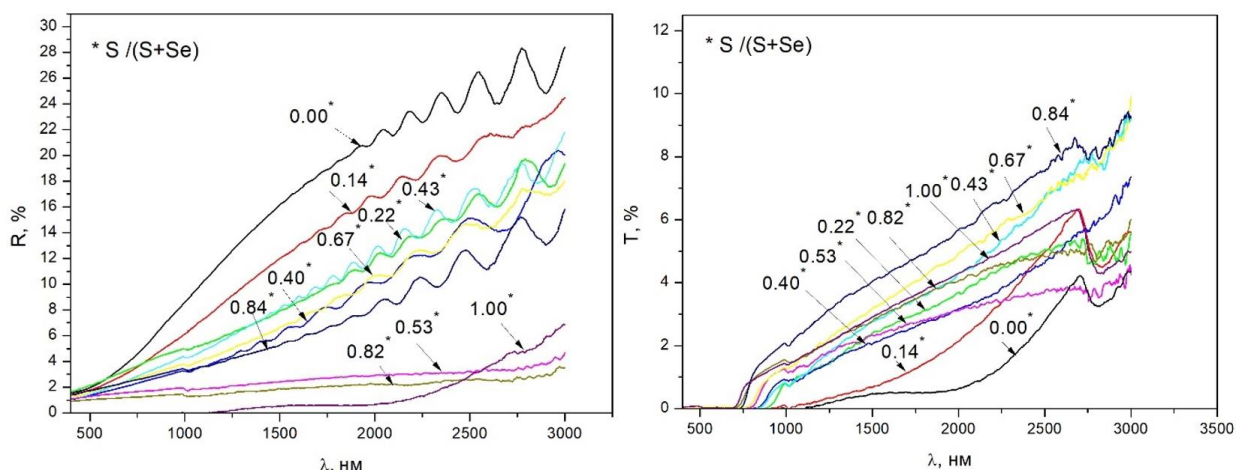


Рисунок 1 – Спектры отражения и пропускания тонких пленок $\text{Sb}_2(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_3$

Как видно из рисунка 1, тонкие пленки $\text{Sb}_2(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_3$ практически не пропускают световое излучение видимого диапазона. На спектрах отражения видны периодические пики и впадины, обусловленные интерференционными явлениями, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве тонких пленок.

Коэффициент поглощения α может быть рассчитан из измерений коэффициента отражения R и коэффициента пропускания T по формуле:

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

где t – толщина образца, R – коэффициент отражения, T – коэффициент пропускания.

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. Спектральные зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ для пленок $\text{Sb}_2(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_3$ и рассчитанные по ним значения ширины запрещенной зоны приведены на Рисунке 2. Зависимость значения ширины запрещенной зоны от элементного состава $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$ в тонких пленках представлена на Рисунке 3, сплошная кривая представляет собой квадратичную аппроксимацию измеренных значений энергии запрещенной зоны. Наблюдается рост значений ширины запрещенной зоны от 1,09 эВ для Sb_2Se_3 до 1,65 эВ для Sb_2S_3 по мере увеличения концентрации S в синтезируемых тонких пленках $\text{Sb}_2(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_3$.

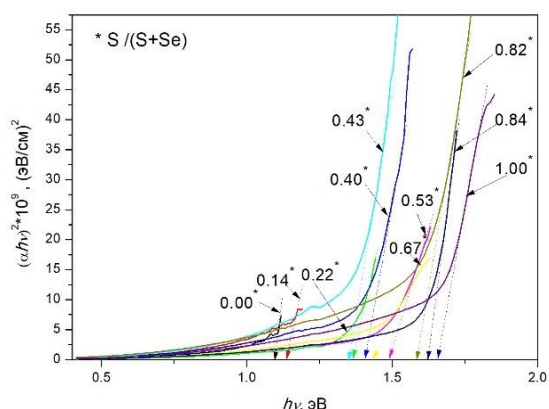


Рисунок 2 – Определение ширины запрещенной зоны пленок $\text{Sb}_2(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_3$

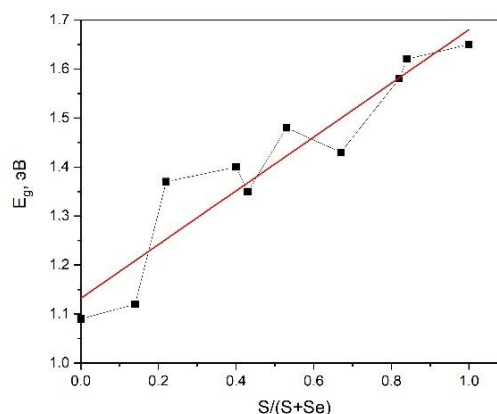


Рисунок 3 – Зависимость значения ширины запрещенной зоны от элементного состава $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$ в образцах

Энергия Урбаха E_U дает информацию о существовании локализованных состояний в области запрещенной зоны. Их наличие связано с ненасыщенными связями и/или дефектами в пленках. В области низких энергий фотонов ($h\nu < E_g$) выполняется эмпирическое правило Урбаха [5]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[\frac{h\nu}{E_U} \right], \quad (2)$$

где α_0 - константа.

Значение E_U может быть получено по наклону линейной части кривой зависимости $\ln(\alpha)$ от $h\nu$, как показано на Рисунке 4. Зависимость значения энергии Урбаха от элементного состава $S/(S+Se)$ в тонких пленках представлена на Рисунке 5, сплошная кривая представляет собой квадратичную аппроксимацию измеренных значений энергии запрещенной зоны.

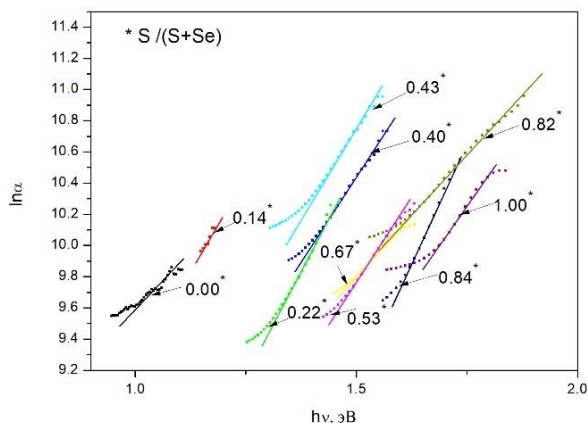


Рисунок 4 – Определение энергии Урбаха E_U пленок $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$

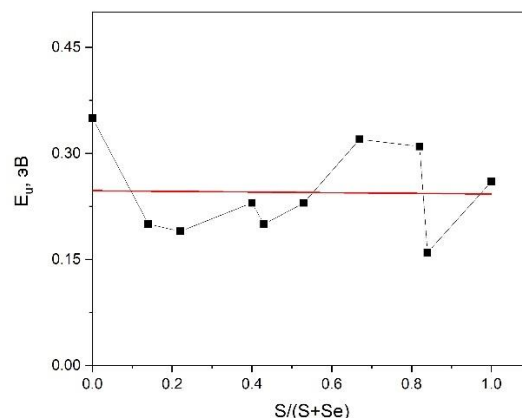


Рисунок 5 – Зависимость значения энергии Урбаха от элементного состава $S/(S+Se)$ в образцах

Для всех образцов значения энергии Урбаха E_U находятся в пределах от 0.16 эВ до 0.35 эВ, что свидетельствует о достаточно низкой дефектности пленок.

Методом химического молекулярного пучкового осаждения получены тонкие пленки твердых растворов $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$. Установлено, что с увеличением доли серы монотонно возрастает ширина запрещенной зоны и синтезированные тонкие пленки, полученные при соотношениях $S/(S+Se)$ равных 0.00, 0.14, 0.22, 0.40, 0.43, 0.53, 0.67, обладают шириной запрещенной зоны из наиболее эффективного промежутка от 1.0 до 1.5 эВ. Исследованные пленки обладают достаточно низкой дефектностью.

Список литературы

1. Y. Zhou et al. / Solution-processed antimony selenide heterojunction solar cells // Adv. Energy Mater. 4, 1301846 (2014).
2. A. Mavlonov, T. Razykov, F. Raziq et al. / A review of Sb_2Se_3 photovoltaic absorber materials and thin-film solar cells // Solar Energy, V. 201, p. 227-246 (2020).
3. B. Yang et al. / Hydrazine solution processed Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 and $Sb_2(S_{1-x}Se_x)_3$ film: molecular precursor identification, film fabrication and band gap tuning // Scientific Reports, V. 5, 10978 (2015).
4. R. Poerschke, O. Madelung / Semiconductors other than group IV elements and III-V compounds // Data in Science and Technology, SpringerVerlag, P. 49 (1992).
5. F. Urbach / The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // Phys. Rev., V. 92. p. 1324 (1953).