Структурные, морфологические и электрофизические свойства пленок Sb_2Se_3, полученных при различных температурах источника селена

Т.М. Разыков[1,2], К.М. Кучкаров[1,2], Б.А. Эргашев[1], А. Олимов[1], Р.Т. Йулдошов[*,1]

[1]Физико-технический институт АН Узбекистана, ул. Чингиза Айтматова, 2Б, 100084, Ташкент, Узбекистан
[2]Научно-исследовательский институт физики полупроводников и микроэлектроники Национального университета имени Мирзо Улугбека, Янги Олмазор, 20, 100057, Ташкент, Узбекистан

Получена 08.08.2022, revised 28.08.2022

*Corresponding author: e-mail ruhiddin@yahoo.com,Phone: +998 90 316 06 98

Методом химического молекулярно-пучкового осаждения (ХМПО) получены пленки Sb_2Se_3 из отдельных источников бинарного соединения Sb_2Se_3 и элемента Se при температуре подложки 500°C. На рентгенограммах наблюдаются основные сильные пики (221), (211) и вторичные слабые пики (020), (120) и (310), которые заметно изменяются при изменении температуры Se. При температуре источника селена 430°C на поверхности пленок Sb_2Se_3 можно наблюдать крупные зерна размером более 4 мкм, кроме того, появляются стержнеобразные зерна Sb_2Se_3. Получено, что пленки Sb_2Se_3 Se-дефицитны при температуре источника селена 350°C, при дальнейшем увеличении температуры приближаются к стехиометрическому составу. Показано, что близкие к стехиометрическому составу пленки Sb_2Se_3 с отношением Sb/Se 0.68 получаются при температуре источника селена 430°C. Удельные электропроводности пленок Sb_2Se_3 колеблются в пределах $\sigma=9\times10^{-5}$–6×10^{-4} $(Ом\cdot см)^{-1}$ в зависимости от технологического режима.

Ключевые слова: Sb_2Se_3, температура источника Se, морфологические свойства, стехиометрический состав, удельная электропроводность.

Sb_2Se_3 crystalline films were obtained by chemical molecular beam deposition (CMBD) from separate sources of the Sb_2Se_3 binary compound and the Se element, at a substrate temperature of 500°C. The main strong peaks (221), (211) and secondary weak peaks (020), (120) and (310) are observed on the X-ray patterns, which noticeably change with the Se temperature. At a selenium source temperature of 430°C, the grains larger than 4 μm are observed on the Sb_2Se_3 film surface, and rod-like grains of Sb_2Se_3 appeared. The Sb_2Se_3 films were Se-deficient at a selenium source temperature of 350°C, and with a further increase in the selenium source temperature, approached the stoichiometric composition. It is shown that Sb_2Se_3 films close to the stoichiometric composition with the ratio Sb/Se 0.68 are obtained at a selenium source temperature of 430°C. The specific electrical conductivities of Sb_2Se_3 films range from $\sigma=9\times10^{-5}$ $(Ohm\cdot cm)^{-1}$ to $\sigma=6\times10^{-4}$ $(Ohm\cdot cm)^{-1}$ depending on the technological regime.

Keywords: Sb_2Se_3, selenium source temperature, morphological properties, stoichiometric composition, electrical conductivity.

DOI: PACS number(s): 00.00.Xx, 00.00.Xx Copyright line will be provided by the publisher

I. Введение

Sb_2Se_3 – один из наиболее оптимальных поглощающих материалов для тонкопленочных солнечных элементов следующего поколения и обладает превосходными фотогальваническими характеристиками. Благодаря таким свойствам, как простая кристаллическая структура, высокий

коэффициент поглощения (>10^5 $см^{-1}$), идеальная ширина запрещенной зоны (1.1–1.3 эВ), значительная подвижность носителей (~10 $см^2В^{-1}с^{-1}$) [1], Sb_2Se_3 считается одним из наиболее привлекательных кандидатов в поглотители для тонкопленочных солнечных элементов следующего поколения.

Кроме того, важным преимуществом Sb_2Se_3, по сравнению с наиболее хорошо разработанными тонкопленочными солнечными элементами $CuInGaSe(S)_4$ (CIGS) и CdTe является низкая стоимость материала. Sb и Se являются широко распространенными и малотоксичными элементами. Можно предположить, что технология Sb_2Se_3 станет серьезным претендентом на массовое производство тонкопленочных фотоэлектрических модулей.

Пленка Sb_2Se_3, [*hk*1]-ориентированная (вертикально ориентированная), выгоднее для эффективного переноса носителей заряда, чем пленка [*hk*0]-ориентированного соединения Sb_2Se_3. Управление ориентацией тонкой пленки остается основным препятствием для дальнейшего повышения эффективности солнечных элементов на основе Sb_2Se_3.

Следует отметить, что в процессе получения пленок Sb_2Se_3 физическими методами происходит значительная потеря Se из-за процессов разложения пленок на Sb, Se и SbSe во время их синтеза. Это приводит к образованию вакансий Se, что, в свою очередь, увеличивает плотность рекомбинационных центров в пленках [2]. Увеличение вакансий селена и междоузлий Sb приводит к ухудшению параметров солнечных элементов. Это негативно отражается на оптических и электрофизических свойствах пленок и солнечных элементов на их основе. Для устранения данного недостатка многими исследователями предложено проводить дополнительную термическую обработку в парах Se. Например, Чжицян Ли [2] получил тонкие пленки Sb_2Se_3 с использованием метода соиспарения Sb_2Se_3 и Se [3, 4], а Шонгалова [5] для получения пленок Sb_2Se_3 использовала метод напыления с последующим «селенизированным» отжигом в газовой атмосфере H_2Se. Получение поглощающего слоя Sb_2Se_3 путем селенизации показало эффективность преобразования энергии от 0.72% до 3.47% [6, 7].

Для получения пленок Sb_2Se_3 используются различные методы осаждения: термическое испарение [8-12], газотранспортное осаждение [13, 14] методом сублимации в закрытом объеме [15] и магнетронным распылением [16].

В данной работе для получения пленок Sb_2Se_3 для солнечных элементов мы впервые применили метод химического молекулярно-пучкового осаждения (ХМПО).

II. Эксперимент

Установлен технологический режим оптимального выращивания качественных пленок Sb_2Se_3 на поверхности известково-натриевого стекла (SLG-soda-limeglass) методом химического молекулярно-пучкового осаждения (рис. 1).

Процесс получения пленок Sb_2Se_3 методом ХМПО заключался в следующем: в качестве исходного материала использованы гранулы бинарного соединения Sb_2Se_3 и элемент Se полупроводниковой чистоты (99.999%), которые помещали в разные контейнеры: Sb_2Se_3 в один и Se – в другой. Далее систему приводили в рабочее состояние и продували водородом с целью удаления атмосферных загрязняющих газов. Размеры образцов – 2.0×2.0 $см^2$. Для получения пленки Sb_2Se_3, обогащенной селеном и стехиометрического состава, было изменено парциальное давление Se в паровой фазе в процессе их роста.

В данном случае температура подложки была 500°C, температуру источников элементов варьировали в диапазонах: 350°C÷430°C для Se и 700°C для Sb_2Se_3, скорость роста составила 0.1÷1 Å/сек при потоке водорода W_{H2}=20 $см^3$/мин.

Морфологические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM-EVO MA 10, а составы пленок определяли с помощью энергодисперсионного элементного анализатора марки EDX (Oxford Instrument) – AztecEnergyAdvanced X-act SDD. Кристаллическую структуру и фазовый состав материалов исследовали методом дифракции рентгеновских лучей с использованием дифрактометра «PanalyticalEmpyrean» на излучении CuKα (λ = 1. 5418 Å) с измерением 2θ в диапазоне от 20° до 80° и шагом 0.01°. Анализ фазового состава производили с использованием базы Joint Committeeon Powder Diffraction Standard (JCPDS). Темновые ВАХ пленок Sb_2Se_3 измеряли с помощью Keithley 2420 SourceMete.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

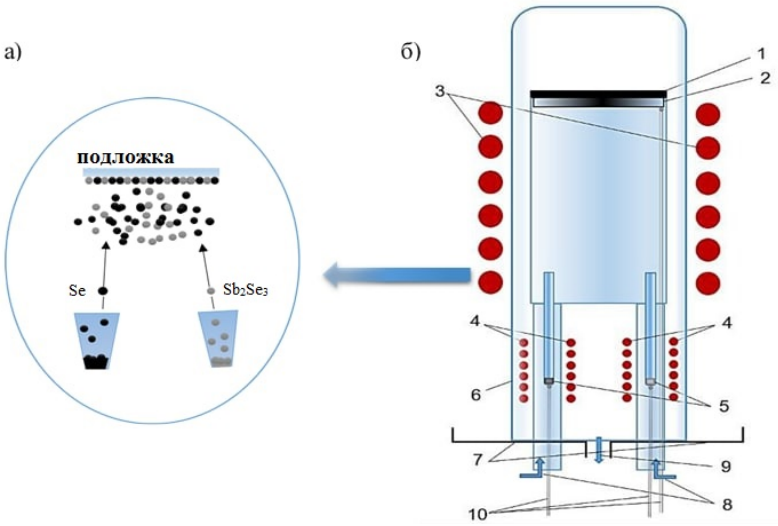


Рисунок 1. а) Принципиальная схема системы; б) Схематическое изображение метода химического молекулярно-пучкового осаждения. 1, 2 – подложка и ее держатель, 3 – нагреватель подложек, 4 – нагреватели источников, 5 – источники испаряемых компонентов, 6 – газоносители водорода (H2), 7 – держатель фланц, 8 – вход вадорода, 9 – выход водорода, 10 – термопара.

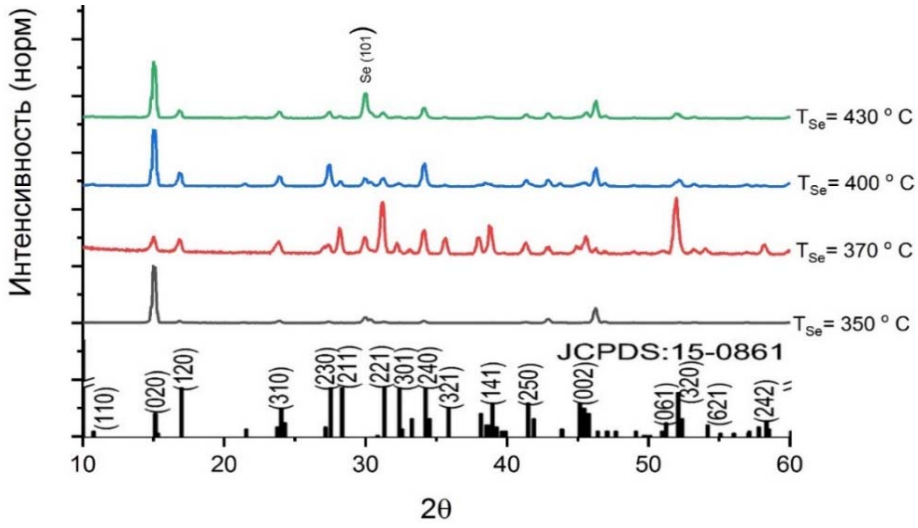


Рисунок 2. Рентгенограмма пленок Sb_2Se_3 при различных температурах источника селена

III. Результаты

III.1. Структурные свойства пленок Sb_2Se_3

Определение кристаллических фаз и кристаллической структуры пленок Sb_2Se_3, полученных при различной температуре источника селена, было проведено с помощью рентгеноструктурного анализа, и результаты показаны на рис. 2. На рентгенограммах наблюдаются основные сильные пики (221), (211) и вторичные слабые пики (020), (120) и (310), которые заметно изменяются при изменении температуры Se.

При температуре T_{Se}=370°C наблюдаются два сильных пика (221), (211), а слабые пики (020), (120), (310), (230), (240), (002), (320) практически не заметны при температурах до T_{Se}=370°C. Дальнейшее повышение температуры до T_{Se}=430°C приводит к уменьшению пиков (221), (211), а слабые пики (020), (120), (230) и (240) значительно увеличиваются. Также при 2θ = 29.66° для пика (101) обнаружен рефлекс низкой интенсивности, свидетельствующий о формировании фазы Se.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

Для количественного исследования ориентации пленок Sb_2Se_3 были рассчитаны текстурные коэффициенты (ТК) дифракционных пиков на основе следующего уравнения [17]:

$$T_c = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \Bigg/ \left(\frac{1}{N} \sum\nolimits_{i=1}^{N} \frac{I_{(h_i k_i l_i)}}{I_{0(h_i k_i l_i)}} \right), \qquad (1)$$

где $I_{(hkl)}$ и $I_{0(hkl)}$ – интенсивности дифракционных пиков плоскостей (*hkl*) на измеренной и стандартной рентгенограммах Sb_2Se_3 (JCPDS 15–0861) соответственно. Большое значение ТК дифракционного пика указывает на преимущественную ориентацию именно в этом направлении.

Значения ТК плоскостей (*hk*0) наших образцов имеют тенденцию к снижению при температуре источника селена 370°C, а затем начинают увеличиваться при дальнейшем повышении температуры источника селена.

III.2. Морфологические свойства пленок Sb_2Se_3

В образце, полученном при температуре источника селена 370°C, формируются зерна размером менее 2 мкм, равномерно распределенные по поверхности подложки. При температуре селена 430°C на поверхности пленки наблюдаются значительно более крупные зерна размером более 4 мкм и появляются стержнеобразные зерна Sb_2Se_3, ориентированные параллельно подложке (рис. 3). Это согласуется с нашими данными, поскольку текстурные коэффициенты пиков (*hk*0) начинают увеличиваться при температуре 430°C.

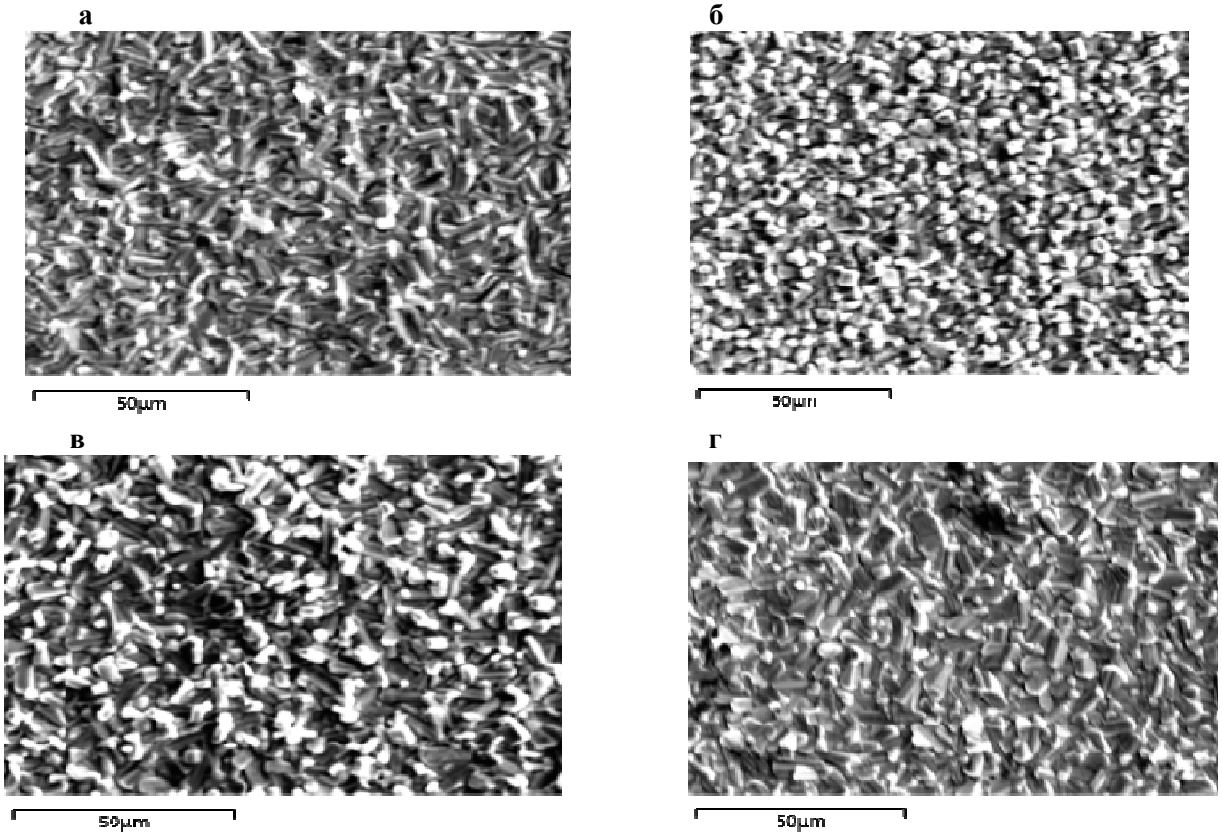


Рисунок 3. СЭМ-изображения пленок Sb_2Se_3 при различных температурах селена: а) 350°C; б) 370°C; в) 400°C; г) 430°C.

Более крупный размер зерна приводит к уменьшению рекомбинационных потерь из-за меньшего количества дефектов между границами зерен, что может улучшить характеристики солнечных элементов. Химический состав осажденных пленок Sb_2Se_3 проанализирован с помощью энергодисперсионного элементного анализатора и приведен в табл. 1. Эти результаты показывают, что содержание Se в тонких пленках Sb_2Se_3 увеличивается с увеличением потока Se.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

Как видно из данной таблицы, при повышении температуры Se от 350°C до 430°C соотношение атомарных концентраций Sb/Se приближается к стехиометрическому составу, вероятно, из-за высокого давления паров Se. При температуре источника селена 350°C пленки Sb_2Se_3 Se-дефицитны. Пленки Sb_2Se_3, близкие к стехиометрическому составу с соотношением Sb/Se 0.68, удалось получить при температуре источника селена 430°C. В целом температура источника селена играет важную роль при получении высококачественных пленок Sb_2Se_3.

Таким образом, стехиометрические, вертикально ориентированные зерна Sb_2Se_3 размером более 4 мкм были успешно получены при температуре селена 430°C, которые, как считается, удобны для переноса носителей заряда.

Пленки Sb_2Se_3 в основном относятся к *p*-типу проводимости. Однако некоторые образцы Sb_2Se_3 проявляют проводимость *n*-типа, если они содержат большое количество Sb или примеси [18]. Кроме того, (V_{Se}) может быть дефектом *n*-типа или донором.

Таблица 1. Химический состав пленок Sb_2Se_3при различных температурах источника селена.

T_{Se} (температура селена, °C)	$T_п$ (температура подложки, °C)	Весовой процент, %		Атомарный процент,%		Sb/Se
		Sb	Se	Sb	Se	
350	500	53.3	46.7	0.43	0.59	0.74
370	500	52.6	47.4	0.43	0.60	0.72
400	500	51.8	48.2	0.42	0.61	0.70
430	500	51.2	48.8	0.42	0.618	0.68

III.3.Электрофизические свойства пленок Sb_2Se_3

В солнечных элементах типа «сэндвич», состоящих из пленок, направление механизма передачи тока перпендикулярно подложке. Для этого требуется низкое электрическое сопротивление в пленках Sb_2Se_3.

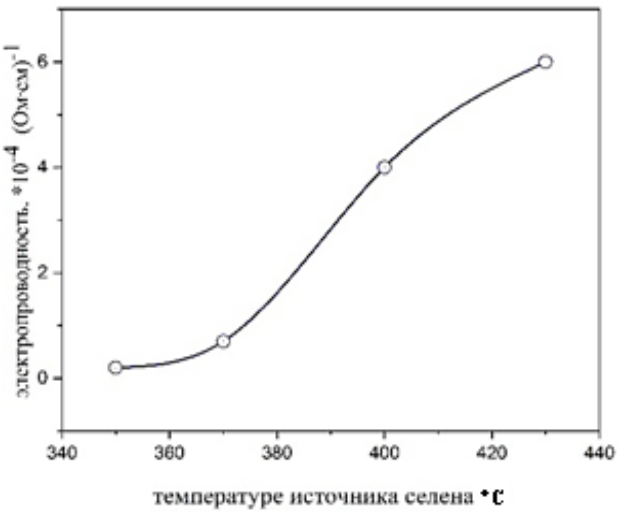


Рисунок 4. Удельная электропроводность пленок Sb_2Se_3 при различных температурах селена.

Удельная электропроводность пленки Sb_2Se_3 (рис. 4) варьируется в пределах от $\sigma=9\times10^{-5}$ $(Ohm\cdot cm)^{-1}$ to $\sigma=6\cdot\times10^{-4}$ $(Ohm\cdot cm)^{-1}$. С увеличением среднего размера зерен, граничная плотность дефектов между кристаллами уменьшается и приводит к уменьшению количества центров захвата для рассеяния заряда, что повышает подвижность носителей заряда. Это, в свою очередь, приводит к увеличению электропроводности пленок селенида сурьмы.

Подвижность носителей заряда определяется механизмом рассеяния. В идеальных кристаллах пренебрегают рассеянием носителей заряда из-за малой концентрации дефектов. Однако в поликристаллических пленках граничная плотность дефектов между кристаллами оказывает большое влияние на механизмы рассеяния носителей заряда.

IV. Заключение

Методом химического молекулярно-пучкового осаждения (ХМПО) получены пленки Sb_2Se_3 из отдельных источников бинарного соединения Sb_2Se_3 и элемента Se при температуре подложки 500°C. Пленки Sb_2Se_3 Se-дефицитны

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

при температуре источника селена 350°C. При температуре источника селена 430°C, на поверхности пленки Sb_2Se_3 можно наблюдать крупные стержнеобразные зерна, при этом состав пленки Sb_2Se_3 приближается к стехио-метрическому. Увеличивается удельная электропроводность пленок Sb_2Se_3 в зависимости от технологического режима. Электрофизические величины пленок Sb_2Se_3 *p*-типа соответствуют требованиям, предъявляемым к эффективным солнечным элементамв, следовательно, на их основе можно получить дешевые и эффективные солнечные элементы.

Метаданные

Structural, morphological and electrochemical properties of Sb_2Se_3 films received at different temperatures of the selenium source

T.M. Razykov[1,2], K.M. Kuchkarov[1,2], B.A. Ergashev[1], A. Olimov[1], R.T. Yuldoshov[1]

[1]Physical-Technical Institute, Uzbekistan Academy of Sciences, Chingiz Aytmatov str. 2B, 100084 Tashkent, Uzbekistan

[2]Research Institute of Semiconductor Physics and Microelectronics at the National University, New Almazar str., 20, 100057, Tashkent, Uzbekistan

Sb_2Se_3 crystalline films were obtained by chemical molecular beam deposition (CMBD) from separate sources of the Sb_2Se_3 binary compound and the Se element, at a substrate temperature of 500°C. The main strong peaks (221), (211) and secondary weak peaks (020), (120), and (310) are observed on the X-ray patterns, which noticeably change with the Se temperature. At a selenium source temperature of 430°C, the grains larger than 4 μm are observed on the Sb_2Se_3film surface, and rod-like grains of Sb_2Se_3 appeared. The Sb_2Se_3 films were Se-deficient at a selenium source temperature of 350°C, and with a further increase in the selenium source temperature, approached the stoichiometric composition. It is shown that Sb_2Se_3 films close to the stoichiometric composition with the ratio Sb/Se 0.68 are obtained at a selenium source temperature of 430°C. The specific electrical conductivities of Sb_2Se_3 films range from $\sigma=9\times10^{-5}$ $(Ohm\cdot cm)^{-1}$ to $\sigma=6\times10^{-4}$ $(Ohm\cdot cm)^{-1}$ depending on the technological regime.

Keywords: Sb_2Se_3 (antimony selen), selenium source temperature, morphological properties, stoichiometric composition, electrical conductivity.

Литература (References)

[1] T. Razykov, A. Mavlonova, F. Raziq, J. Gan, J.Chantana, Yu. Kawano. Solar Energy **201**, 227-246 (2020).

[2] Z. Li, H. Zhu, Y. Guo, X. Niu, X. Chen, C. Zhang, W. Zhang, X. Liang, D. Zhou, J. Chen. Appl. Phys. Express **9**, No.5, 052302 (2016).

[3] Changhao Ma, Huafei Guo, Xin Wang, Zhiwen Chen, Qingfei Cang, Xuguang Jia, Yan Li, Ningyi Yuan, Jianning Ding. Solar Energy **193**, 275-282 (2019).

[4] Ying Zhou, Liang Wang, Shiyou Chen, Ying Zhou, Liang Wang, Shiyou Chen, Sikai Qin, Xinsheng Liu, Jie Chen, Ding-Jiang Xue, Miao Luo, Yuanzhi Cao, Yibing Cheng, Edward H. Sargent, Jiang Tang. Nature Photonics **9**, No.6, 409-415 (2015).

[5] A. Shongalova, Maria Rosário Pimenta Correia, J.P. Texeira, J. P. Leitao, Juan C. González, Samaneh Ranjbar, Siddhartha Garud, Bart Vermang, José M.V. Cunha, P.M.P. Salomé, P.A. Fernandes. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **187**, 219-226 (2018).

[6] C.C. Yuan, X. Jin, G.S. Jiang, W.F. Liu, C.F. Zhu. J. Mater. Sci. **27**, 8906-8910 (2016).

[7] C.C. Yuan, L.J. Zhang, W.F. Liu, C.F. Zhu. Sol. Energy **137**, 256-260 (2016).

[8] E.A. El-Sayad. Journal of Non-Crystalline Solids **354** (32) (2008);

[9] Z. Li, X. Chen, H. Zhua, J. Chen, Y. Guo, C. Zhang, W. Zhang, X. Niu, Y. Mai. Solar Energy Materials and Solar Cells **161**, 190-196 (2017).

[10] X. Liu, J. Chen, M. Luo, M. Leng, Z. Xia, Y. Zhou, S. Qin, D.J. Xue, L.H. Huang, D. Niu, J. Tang. ACS Applied Materials & Interfaces **6**, No.13, 10687-10695 (2014).

[11] Z. Li, H. Zhu, Y. Guo, X. Niu, X. Chen, C. Zhang, W. Zhang, X. Liang, D. Zhou, J. Chen, Y. Mai. Applied Physics Express **9**, No.5 (2016).

[12] X.X. Wen, C. Chen, S.C. Lu, K.H. Li, R. Kondrotas, Y. Zhao, W.H. Chen, L. Gao, C. Wang, J. Zhang, G.D. Niu, J. Tang. Nat. Commun. **9**, 21-79(2018).

[13] X.B. Hu, J.H. Tao, S.M. Chen, J.J. Xue, G.E. Weng, K. Jiang, Z.G. Hu, J.C. Jiang, S.Q. Chen, Z.Q. Chen, Z.Q. Zhu, J.H. Chu. Sol. Energy Mater. Sol.Cells **187**, 170-175 (2018).

[14] D.B. Li, X.X. Yin, C.R. Grice, L. Guan, Z.N. Song, C.L. Wang, C. Chen, K.H. Li, A.J. Cimarolib, R.A. Awnib, D.W. Zhao, H.S. Song, W.H. Tang, Y.F. Yan, J. Tang. Nano Energy **49**, 346-353 (2018).

[15] C.C. Yuan, X. Jin, G.S. Jiang, W.F. Liu, C.F. Zhu. J. Mater. Sci. **27**, 8906-8910 (2016).

[16] S. Dias, B. Murali, S.B. Krupanidhi. Sol. Energy Mater. Sol. Cells **143**, 152-158 (2015).

[17] F.I. Mustafa, S. Gupta, N. Goyal, S. Tripathi. Thin Films. In: AIP Conference Proceedings AIP, 75-76 (2011).

Турли хил селен манбаа ҳароратида олинган Sb_2Se_3 юпқа қатламларининг структуравий, морфологик ва электрофизик хусусиятлари

Т.М. Разыков[1,2], К.М. Кучкаров[1,2], Б.А. Эргашев[1], А. Олимов[1], Р.Т. Йулдошев[1]

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.

[1]Ўзбекистон Фанлар Академияси Физика-техника институти, Чингиз Айтматов кўч., 2Б, 100084, Тошкент, Ўзбекистон
[2]Яримутказгич ва микроэлектроника институти, Ўзбекистон Миллий Университети, Янги Олмозор куч., 20,100057 Тошкент, Ўзбекистон

Юқори сифатли Sb_2Se_3 кристалли юпқа қатламлар Sb_2Se_3бинар бирикмаси ва Se элементининг алоҳида манбаларидан, 500°C таглик ҳароратида кимёвий молекулалар дасталаридан ўтқазиш (КМДЎ) усулида олинди. Рентген тасвирларида асосий чўққилар (221), (211) ва иккиламчи заиф чўққилар (020), (120) ва (310) кузатилади, улар Se ҳароратига боғлиқ ҳолда сезиларли даражада ўзгарди. 430°C селен манбааси ҳароратида юпқа қатлам юзасида 4 мкм дан каттароқ доналар кузатилади ва Sb_2Se_3 нинг таёқчасимон доналари пайдо бўлди. Sb_2Se_3 юпқа қатламлари селен манбаа ҳарорати 350°C бўлганида Se миқдори кам ва манбаа ҳароратининг янада ошиши билан стехиометрик таркибга яқинлашди. 430°C манбаа ҳароратида Sb/Se 0.68 нисбатдаги стехиометрик таркибга яқин бўлган Sb_2Se_3 юпқа қатламлари олинди. Технологик режимга бўғлиқ ҳолда Sb_2Se_3 юпқа қатламларининг солиштирма электр ўтказувчанликлари $\sigma=9\times10^{-5}$ $(Ohm\cdot cm)^{-1}$ дан $\sigma=6\times10^{-4}$ $(Ohm\cdot cm)^{-1}$ гача ораликда ўзгарди.

Калит сўзлар: Sb_2Se_3 (Сурма селен), Селен манбаа ҳарорати, морфологик хоссалар, стехиометрик таркиб, электрўтказувчанлик.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2022 г.