

Т.М. РАЗЫКОВ<sup>1</sup>, А.Х. ШУКУРОВ<sup>1</sup>, К.М. КУЧКАРОВ<sup>1</sup>,  
Г.С. БОЛТАЕВ<sup>2</sup>, Б.Р. КУТЛИМУРТОВ<sup>2</sup>, А.А. МАВЛОНОВ<sup>1,\*</sup>

## ХАРАКТЕРИСТИКА ТОНКИХ ПЛЕНОК $Sb_2Se_3$ , ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ПАРОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Изготовлены тонкие пленки селенида сурьмы который является перспективным альтернативным фотовольтаическим поглощающим материалом, относящимся к тонкопленочным солнечным элементам  $Cu(In,Ga)Se_2$  и  $CdTe$ . Тонкие пленки  $Sb_2Se_3$  были осаждены методом химического парового осаждения (ХПО) на стеклянную подложку. Установлено, что температура осаждения влияет на морфологию пленок, а температура подложки  $\sim 400^\circ C$  дает лучшее качество кристаллических структур (более плотные и однородные зерна с минимальными зазорами). После отжига основные кристаллические ориентации не изменились, а поверхность пленок стала более гладкой.

### Введение

Среди нескольких неорганических селенидов металлов, селенид сурьмы ( $Sb_2Se_3$ ) является перспективным фотоэлектрическим поглощающим материалом, из-за его высоких электрооптических свойств [1]. Например,  $Sb_2Se_3$  имеет прямую запрещенную зону 1,1-1,3 эВ, высокий коэффициент поглощения ( $> 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) и довольно простой состав по сравнению с тонкопленочными солнечными элементами  $Cu(In,Ge)Se_2$  [2, 3]. Кроме того, тонкопленочные солнечные элементы на основе  $Sb_2Se_3$  были изготовлены с измеряемой эффективностью преобразования более 5% за последние 2-3 года [4, 5]. Поскольку слой  $Sb_2Se_3$  является ключевым материалом для тонкопленочных солнечных элементов на основе  $Sb_2Se_3$ , кристаллическая структура пленки имеет решающее значение. В литературе имеются данные о тонких пленках  $Sb_2Se_3$ , которые осаждаются с использованием различных методов роста, например, тепловое испарение [6], газотранспортная эпитаксия в потоке водорода [7], химическое жидкофазное осаждение [8], магнетронное распыление [9], спин-покрытие [10] и т. д. В работе сообщается о тонких пленках  $Sb_2Se_3$ , изготовленных методом химического парового осаждения [11].

### Эксперимент

Исходный материал  $Sb_2Se_3$  со стехиометрическим составом был приготовлен в закрытом кварцевом тигле, в вакууме путем нагревания его в печи в течение 8 час. при  $630^\circ C$ . Для этого использовались коммерчески доступные порошки Sb и Se. Этот исходный материал  $Sb_2Se_3$  использовался для выращивания тонких пленок. При этом были использованы гранулы Sb и Se высокой чистоты 99,999%.

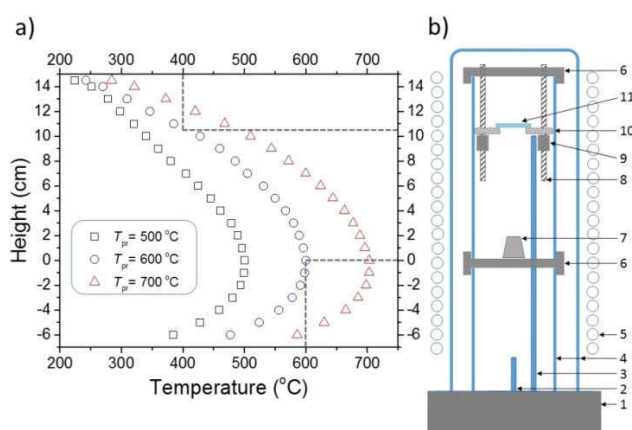


Рис. 1. (а) Изменение температуры вдоль вертикального направления установки для трех разных температур исходного материала при  $T_p=500^\circ C$ ,  $600^\circ C$  и  $700^\circ C$ . Пунктирные линии изображают температуру исходного материала и подложки при  $600^\circ C$  и  $400^\circ C$ , соответственно. (б) Схематическая диаграмма квазизамкнутой установки: 1 - реактор, 2 - газовая трубка, 3 - термопара, 4 - кварц, 5 - нагреватель печи, 6 - графитовый держатель, 7 - исходный материал, 8 - держатель маски (Mo), 9 - держатель маски (графит), 10 - маска (Mo) и 11 - подложка. Примечание. В схеме показано, что исходный материал и подложка расположены в местах, где температура достигает  $600^\circ C$  и  $400^\circ C$ , соответственно (в сравнении с (а)).

Тонкая пленка  $Sb_2Se_3$  выращивалась методом ХПО, под давлением водорода, на стеклянной подложке. Схемы роста и изменение температуры вдоль вертикального направления установки показаны на рис. 1. Все внутренние компоненты установки были изготовлены с использованием высокотемпературных стабильных материалов, кварца, графита и молибдена, чтобы избежать влияния непреднамеренных примесей в процессе роста. Так как температуры подложки ( $T_S$ ) и исходного материала ( $T_P$ ) зависят от их положения, то есть вдоль вертикального направления установки, держатель подложки и термопары установлены в определенном положении, их положение можно регулировать. В работе тонкопленочные  $Sb_2Se_3$  были выращены при температуре подложки и исходного материала  $T_S=400^\circ C$  и  $T_P=630^\circ C$ , соответственно.

Дифрактограммы рентгеновских лучей исходного материала  $Sb_2Se_3$  и тонкой пленки получены на мощном дифрактометре УМ-1, с монохроматическим излучением  $CuK\alpha$ . Морфология пленки наблюдалась с помощью атомного силового микроскопа (AFM, Solver Next, NT-MDT). Ширину запрещенной зоны оценивали по экспериментальным данным, полученным спектрофотометром (HR4000, Ocean Optics).

### Результаты и их обсуждение

Первоначальное измерение рентгеновской дифракции (XRD) проводилось для характеристики кристаллографической фазы исходного материала  $Sb_2Se_3$  и пленки. На рис. 2 показаны рентгеновская дифрактограммы с углом  $2\theta$  для исходного материала  $Sb_2Se_3$ , а также для выращенных и после отожженных пленок. Также для сравнения представлена карта JCPDS  $Sb_2Se_3$  (JCPDS-00-015-0861). Как показано, исходный материал  $Sb_2Se_3$  демонстрирует подобные пики, которые могут быть отнесены к орторомбическому  $Sb_2Se_3$ . В частности, не были обнаружены явные примесные фазы, таких как  $Sb_2O_3$ . Кроме того, образцы XRD показали, что пленка  $Sb_2Se_3$ , полученная с использованием исходного материала  $Sb_2Se_3$ , является поликристаллической. Выращенная пленка демонстрировала два пика, которые очень близки к (221) и (400) «пиковым» положениям. После термообработки эти пики остаются, хотя их интенсивность, как правило, уменьшается. Кроме того, в этой отожженной пленке начинают появляться другие мелкие пики, которые могут быть вызваны эффектом рекристаллизации.

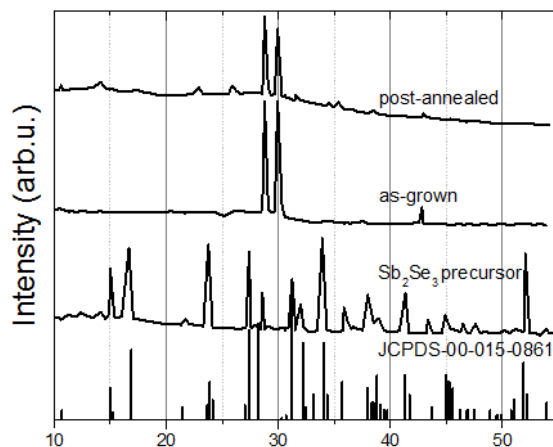


Рис. 2. Данные рентгеновской дифракции исходного материала  $Sb_2Se_3$  и пленки до и после отжига. Для сравнения также приведены данные JCPDS Card (00-015-0861)  $Sb_2Se_3$ .

Были исследованы морфология кристаллического строения выращенной пленки до и после отжига на атомно-силовом микроскопе, результаты показаны на рис. 3. Снимки пленки, полученные атомно-силовым микроскопом показывают два аспекта. Во-первых, на поверхностях выращенных пленок наблюдаются довольно плотно упакованные микроstructures с несколькими пятнами (рис. 3а, б). Во-вторых, на отожженных пленках можно увидеть более однородное распределение и одинаковые размеры зерен с меньшим межкристаллитным расстоянием, к тому же эти зерна прозрачные. (рис. 3б). Это может быть признаком эффекта перекристаллизации после термообработки.

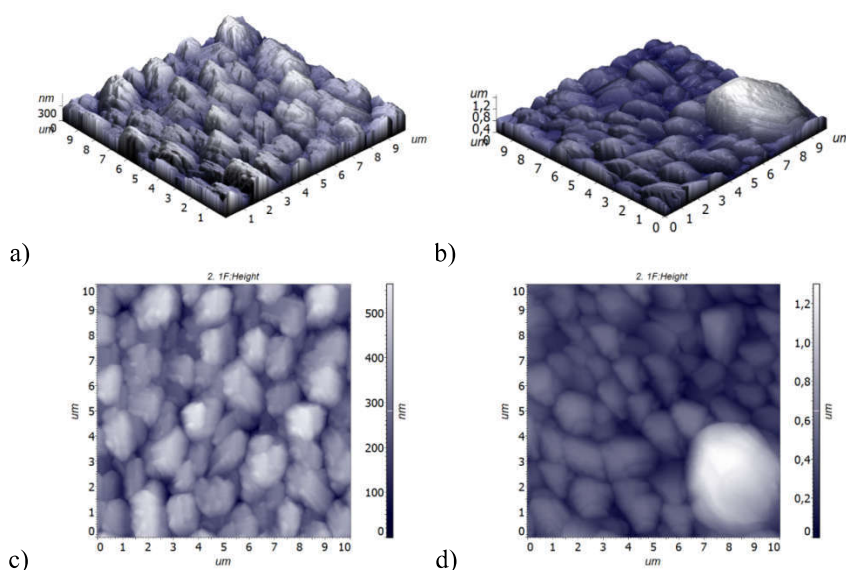


Рис. 3. Снимки тонкой пленки  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  до (a, c) и после (b, d) отжига в воздухе при  $300^\circ\text{C}$  полученные на атомным силовом микроскопе причем (a) и (c), а также (b) и (d) представляют собой одни и тот же AFM-снимки, но с 2D и 3D видами, соответственно.

На рис. 4 показана оптическая плотность выращенной тонкой пленки  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  в зависимости от энергии падающего фотона. В общем, оптическая плотность является мерой поглощения материала. Оптическая плотность описывает долю входящего света, поглощаемого материалом. Она вычисляется по формуле:

$$OD = \log_{10} \frac{I_{\text{film}}}{I_0} \quad (1)$$

где,  $I_{\text{film}}$  и  $I_0$  полученные с интенсивностью света, и с материалом на пути пучка и материалом, удаленным с пути пучка соответственно. Согласно уравнению 1, если материал позволяет пропускать  $1/10$  входящего света, оптическая плотность равна 1. Если он пропускает  $1/100$  входящего света, оптическая плотность равна 2 и т. д.

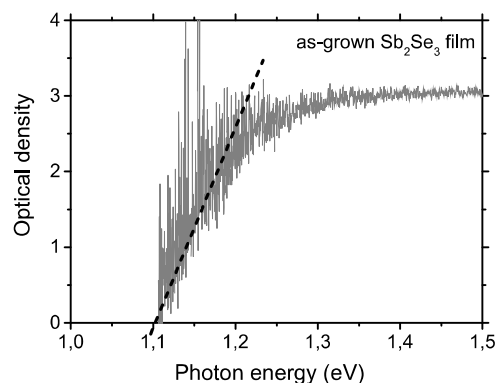


Рис. 4. Зависимость оптической плотности от энергии падающих фотонов для выращенной тонкой пленки  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Пунктирная линия является разделом оптической ширины запрещенной зоны при  $\sim 1,1$  эВ.

Как показано на рис. 4, с увеличением энергии фотонов поглощение в пленке быстро возрастает, что связано с переходом электронов между зонами. С другой стороны, это позволяет определить оптическую ширину запрещенной зоны, т.е.  $\sim 1,1$  эВ, для выращенной тонкой пленки  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (см. пунктирную линию на рис. 4). В литературе имеется информация об аналогичном значении оптической ширины запрещенной зоны  $1,15$  эВ, которое, как было установлено, почти не зависит от температуры после отжига пленок [12]. Кроме того, Chen et al. подтвердил оптический переход-

ный тип  $c\text{-Sb}_2\text{Se}_3$  по температурно-зависимому спектру пропускания (TDTS) и измерениям фотолуминесценции (TDPL), зависящим от температуры [2], обнаружено, что  $c\text{-Sb}_2\text{Se}_3$  является непрямозонным материалом, имеющим ширину запрещенной зоны ( $E_{g,i}$ )  $E_{g,i}$  ( $1,03 \pm 0,01$ ) эВ с наименьшей прямой зонной щелью  $E_g$ ,  $\approx$  ( $1,17 \pm 0,02$ ) эВ при 300 К.

#### Заключение

Изготовлены тонкие пленки  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  с использованием не вакуумной технологии химического парового осаждения. Было показано, что тонкая пленка  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  является поликристаллической до и после термообработки. Исследования морфологии поверхности пленки показывают, что имеется довольно плотно упакованная микроструктура на поверхности выращенной пленки и более однородное распределение размера зерна с образованием столбчатых зерен в пленках, после отжига. Оптические измерения показали, что тонкая пленка  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  имеет оптическую ширину запрещенной зоны  $\sim 1,1$  эВ, которая соответствует однопериодным солнечным элементам.

Авторы признательны А.С. Ачилову (Физико-технический институт), М. Адилову (Институт ИП и ЛТ) за техническую помощь, лаборатории М.К. Бахадыханова (ТГТУ) для подготовки прекурсоров, Ж.Ш. Турдиеву и С.Х. Бобокулову (Физико-технический институт) для проведения рентгеновских измерений. Эта работа выполнена на основе гранта Академии наук Республики Узбекистан (№ FA-F3-003).

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Sun P., et al., Thermal evaporation of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  as novel counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Chemistry Select* 1. 2016. V. 1. N 8. pp. 1824–1831. [2] Chen C., et al., Optical properties of amorphous and polycrystalline  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films prepared by thermal evaporation. *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 107, N 4. p. 043905(5). [3] Bajpeyee A. U., et al., Deposition and characterization of Antimony Selenide thin films. *Multilogic in Science An International Refreed & Indexed Quarterly Journal*. 2012. V. 2. N 2. pp. 38-43. [4] Liu X., et al., Improving the performance of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin film solar cells over 4% by controlled addition of oxygen during film deposition. *Progress in Photovoltaics*. 2015. V. 23. N 12. pp. 1828–1836. [5] Zakutayev A. Brief review of emerging photovoltaic absorber materials. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2017. V. 4. pp. 1-14. [6] Liu X., et al., Thermal evaporation and characterization of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin film for substrate  $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$  solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. V. 6. N 13. pp. 10687–10695. [7] Мирсагатов Ш.А., Атабоев О.К., Махмудов М.А., Атабоева Ф.К. Влияние ультразвукового облучения на выходные параметры светочувствительной гетероструктуры  $\text{In-n}^+\text{CdS-nCdS}_x\text{Te}_{1-x}\text{-pZn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te-Mo}$ . *Гелиотехника*. 2016. №2. С. 45-49. [8] Kulkarni A. N., et al.,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  sensitized heterojunction solar cells. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*. 2015. V. 4. N 15. pp. 1-6. [9] Siol S., et al., Combinatorial In Situ photoelectron spectroscopy investigation of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{ZnS}$  heterointerfaces. *Adv. Mater. Interfaces*. 2016. V. 3. N 13. P. 1600755(5). [10] Zhou Y., et al., Solution-processed Antimony Selenide heterojunction solar cells. *Adv. Energy Mater.* 2014. V. 4. N. 8. P. 1301846(8). [11] Разыков Т.М., Кучкаров К.М., Эргашев Б.А., и др. Получение и физические свойства пленок SnSe для использования в тонкопленочных солнечных элементах. *Гелиотехника*. 2017. № 2. [12] Yuan C., et al., Rapid thermal process to fabricate  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin film for solar cell application. *Solar Energy*. 2016. V. 137 (1). pp. 256-260.

<sup>1</sup>Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз

<sup>2</sup>Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз

a.a.mavlonov@gmail.com

Дата поступления

28.07.2017