

03,13

Физические и оптические свойства поликристаллических пленок $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ и $\text{Cu}_{0.33}\text{Ga}_{1.54}\text{Se}_{2.13}$, синтезированных методом управляемой селенизации

© О.Б. Романова¹, Ю.В. Герасимова^{1,2}, Т.М. Гаджиев³, С.С. Аплеснин^{1,4}, А.С. Александровский^{1,2}, М.Н. Ситников⁴, М.А. Алиев³, Л.В. Удод^{1,4}, Х. Абдельбаки⁴

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

³ Институт физики им. Х.И. Амирханова, ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

⁴ Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

E-mail: rob@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 25 мая 2023 г.

В окончательной редакции 18 июля 2023 г.

Принята к публикации 4 сентября 2023 г.

Синтезированы поликристаллические пленки $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ и $\text{Cu}_{0.33}\text{Ga}_{1.54}\text{Se}_{2.13}$ со структурой халькопирита системы Cu–Ga–Se. Влияние температуры селенизации на химический состав и структуру пленок исследовали методом рентгенофазового анализа и электронной микроскопией. Изучена зависимость сопротивления пленок от концентрации и температуры. На пленках $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ обнаружен эффект фотопроводимости. Проведен расчет спектров комбинационного рассеяния этих пленок. Из спектров поглощения определена энергия Урбаха $E_U = 0.9$ eV, которая свидетельствует о неоднородном распределении локализованных состояний в электронной структуре пленок. Установлены миграционный и дипольно-ориентационный вклады в электрическую поляризацию пленок. В рамках модели Дебая вычислено время релаксации в пленочных образцах системы Cu–Ga–Se.

Ключевые слова: поликристаллические пленки, синтез пленок системы Cu–Ga–Se, КР спектры, электрофизические свойства, фотопроводимость.

DOI: 10.61011/FTT.2023.10.56316.90

1. Введение

Полупроводниковые соединения типа (I–III–VI₂) [1–4] перспективны для применения в фотонике и оптоэлектронике. Эти тройные соединения кристаллизуются в структуре халькопирита. Перспективными для использования в тонкопленочных солнечных элементах являются также материалы на основе твердых растворов $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ или (CIGS). Солнечные элементы на основе CIGS достигают (КПД) до 21.7% демонстрируют увеличение плотности тока короткого замыкания (JSC), высокий уровень напряжения холостого хода (UOC) и улучшенные факторы заполнения (FF) [5–7]. Эти составы не уступают по качеству однопереходным материалам солнечных элементов GaAs на подложке [8]. Изменяя состав CIGS можно регулировать его свойства, в частности, ширину запрещенной зоны E_g от 1.01 до 1.48 eV. Такое плавное изменение E_g твердых растворов CIGS [9] соответствует инфракрасной и видимой области спектра электромагнитного излучения, как и для материалов на основе GaAs [10]. В связи с этим получение и изучение физических эффектов новых составов пленочных материалов на основе Cu–Ga–Se являются

важными задачами для модифицирования солнечных элементов.

Изменяя концентрацию компонентов Cu/Ga в системе Cu–Ga–Se можно монотонно изменять ширину запрещенной зоны соединения CuGaSe_2 [11]. Так в синтезированных тонкопленочных соединениях ширина запрещенной зоны увеличивалась от 1.68 eV для CuGaSe_2 , где $\text{Cu/Ga} = 0.85$ до 1.85 eV для CuGa_3Se_5 , где $\text{Cu/Ga} = 0.33$. Исследование фоточувствительности этих пленок показало, что образцы CuGaSe_2 показывают плотность фототока — 19.0 mA/cm². Это больше, по сравнению с пленками состава CuGa_3Se_5 (где $\text{Cu/Ga} = 0.33$), где плотность фототока составляла — 12.1 mA/cm². Уменьшение значения плотности фототока CuGa_3Se_5 по сравнению с CuGaSe_2 , связывают с увеличением ширины запрещенной зоны, а также с увеличением плотности дефектов и границ зерен в CuGa_3Se_5 . Такие дефекты играют роль центров рекомбинации для фотовозбужденных носителей заряда.

Монокристаллы CuGaSe_2 являются полупроводниками *p*-типа и их можно разделить на две группы, низкоомные ($\rho = 10^2$ – 10^4 Ω·cm) и высокоомные ($\rho = 10^5$ – 10^7 Ω·cm) образцы. Проведены исследования

влияния γ -облучения на проводимость CuGaSe_2 . Обнаружено, что удельное сопротивление низкоомных образцов увеличивается с увеличением дозы γ -облучения, а сопротивление высокоомных образцов не зависит от дозы облучения [12]. Фотопроводимость и люминесценция исследована в области температур 90–300 К на монокристаллах CuGaSe_2 [13]. Особенности спектров фотопроводимости при 90 К объяснены межзонными переходами и переходами с уровней расщепления валентной зоны и возбужденного 3d-уровня меди к потолку валентной зоны. На спектры люминесценции влияет приповерхностный слой монокристалла CuGaSe_2 . Энергетическая структура зоны проводимости и свойства возбуждения в монокристалле CuGaSe_2 рассмотрены в работе [14]. Данные полученные из спектров поглощения тонкой пленки CuGaSe_2 (CGSe), в частности, ширина запрещенной зоны (E_g) CGSe $E_g = 1.64$ eV как функция $[\text{Ga}]/[\text{Cu}]$ используются в солнечном элементе $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuGaSe}_2$ [15].

В обзоре [16] рассматриваются устройства на основе пленки CuGaSe_2 с $E_g = 1.7$ eV и солнечные элементы. Обсуждаются различия, наблюдаемые между пленками CuGaSe_2 и CuInSe_2 или $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ и свойствами устройств, а также корреляции свойств с учетом эффектов щелочных металлов.

Механизмы электронного транспорта тонкопленочных солнечных элементов на основе CuGaSe_2 рассмотрены в работе [17]. Исследованы зависимости транспортных механизмов в гетеропереходных солнечных элементах на основе CuGaSe_2 от стехиометрии, типа подложки и температуры осаждения буферного слоя CdS. Установлено, что определяющим параметром механизма электронных потерь является уровень легирования поглощающего слоя. На легирование влияет тип отклонения стехиометрии, а также содержание добавочных элементов в подложке, например, таких как Na, что значительно ухудшает их качество.

Важным аспектом в проявлении эффекта фотопроводимости является метод получения материала, в частности, монокристалла CuGaSe_2 [18].

Методом адмиттансной спектроскопии исследована зависимость эквивалентного давления пучка Se (BEP) при выращивании пленок от плотности дефектов в солнечных элементах на основе CIGS [19]. Отмечено, что BEP Se ($1.3 \cdot 10^3 - 4.4 \cdot 10^3$ Pa) влияет на дефицит как Se, так и Cu. Наблюдалось увеличение содержания фазы $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$ при снижении BEP Se. Указано, что происхождение ловушек с энергиями активации 300 meV может быть связано с дивакансионным комплексом $V_{\text{Se}} - V_{\text{Cu}}$. Поэтому для получения высокоэффективных солнечных элементов важно контролировать давление пучка Se.

Методом позитронной аннигиляционной спектроскопии исследованы пленки $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ (CIGS), выращенные в различных потоках Se [20]. Увеличение дефектной фазы $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})_3\text{Se}_5$ наблюдалось в пленках, выращенных при более низком потоке Se. Параметр формы линии (S) спектров аннигиляции позитронов использовался для характеристики дефектов в пленках CIGS.

При уменьшении потока Se параметр S на поверхности и в приповерхностной области пленок увеличивался. Это явление связывают с повышенной концентрацией комплекса дефектов, образующегося между вакансиями Se и Cu.

В работе [21] пленки CIGS были получены с помощью трехэтапного метода выращивания. Этот метод чувствителен к критическим составам, включая стехиометрические составы с соотношением $\text{Cu}/\text{In} + \text{Ga}$, при достаточной подаче Se. Солнечный элемент, изготовленный с использованием полученной пленки CIGS, показал эффективность преобразования активной площади 16.4% без использования просветляющего покрытия. Показано, что сегрегация избыточного Na повреждает поверхность CIGS, и этот дефект устраняется путем оптимизации давления распыления нижележащего слоя молибдена.

Физика межфазных и объемных дефектов на границе раздела и в объеме тонкопленочных фотовольтаиков на основе CuInSe_2 изучены в обзоре [22]. С помощью электронно-зондового микроанализатора и метода синхротронной рентгеновской дифракции в работе [23] исследован Cu-зависимый фазовый переход в тонких поликристаллических пленках CuGaSe_2 . Показано, что на разрезе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ состав полученных пленок изменяется от стехиометрического CuGaSe_2 (1:1:2) в сторону богатую галлием. В работе [24] приведены основные ограничения производительности устройств, роль дефектов и интерфейсов для производительности солнечных элементов $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ с гетеропереходом. Указано, что контроль над дефектами должен быть обеспечен в течение двух, максимум трех стадий, в процессе роста пленки, в процессе формирования гетероперехода и, возможно, в течение одной стадии обработки после осаждения.

Из вышеуказанного краткого обзора следует, что получение поликристаллических пленок системы $\text{Cu}-\text{Ga}-\text{Se}$ с заданной стехиометрией и исследование их оптических и электрофизических свойств являются актуальным для разработки эффективных фотопреобразовательных устройств.

Цель данной работы заключалась в получении поликристаллических пленок составов $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ и $\text{Cu}_{0.33}\text{Ga}_{1.54}\text{Se}_{2.13}$ и изучение их оптических, электрофизических и фотоэлектрических свойств.

2. Синтез пленок и методы измерения

Поликристаллические пленки $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ и $\text{Cu}_{0.33}\text{Ga}_{1.54}\text{Se}_{2.13}$ получали двухэтапным методом управляемой селенизации предварительно нанесенных на стеклянные подложки интерметаллических слоев $\text{Cu}-\text{Ga}$ в двухзонной термодиффузионной установке с участием газа-носителя (N_2) реакционной компоненты Se. Температура селенизации (T_{sel}) в зоне реакции слоев $\text{Cu}-\text{Ga}$ с Se варьировалась в интервале $200^\circ\text{C} \leq T_{\text{sel}} \leq 550^\circ\text{C}$, а давление парогазовой

смеси Se + N₂ на этапе рекристаллизации увеличивали от 10⁻⁴ до 10⁻¹ Па. Концентрации меди и галлия в системе Cu–Ga–Se зависела от температуры селенизации пленки. Образцы Cu_{0.27}Ga_{1.85}Se_{1.88} (1) Cu_{0.33}Ga_{1.54}Se_{2.13} (2) и Cu_{0.25}Ga_{0.58}Se (3) были получены при T_{sel} = 500, 450 и 350°C, соответственно [25].

Рентгенофазовые исследования выполнялись на дифрактометре Empyrean Series 2 (PANalytical, Нидерланды) с использованием Cu-Kα излучения (1.5405 Å), углы сканирования: 10–140°, β-фильтр. Идентификация фаз проводилась сравнением экспериментально полученных межплоскостных расстояний *d* с данными картотеки Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS).

Морфология пленок, качественный и полуколичественный элементный анализ, а также элементное картирование поверхности пленок Cu_{0.27}Ga_{1.85}Se_{1.88} и Cu_{0.33}Ga_{1.54}Se_{2.13} при различных увеличениях изучены методом сканирующей электронной микроскопии S5500 (Hitachi, Япония).

Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери определены из измерения емкости и тангенса угла потерь, измеренных на приборе AM-3028 анализатор компонент в области частот 10²–10⁶ Hz и температур 300–500 К.

Электрофизические измерения пленок Cu_{0.27}Ga_{1.85}Se_{1.88} и Cu_{0.33}Ga_{1.54}Se_{2.13} проводились в интервале температур 77–400 К, частотный диапазон ω = 10²–10⁶ Hz, в нулевом и магнитном поле 12 кОе. Измерение электросопротивления проведено в интервале температур 80–450 К четырехконтактным методом.

Измерения фотопроводимости проведены двухконтактным и четырехконтактным методом. Поверхность образца между контактами освещалась лазером с длиной волны 420 nm (синий цвет). Длительность измерения сопротивления при освещении составляла ~ 1 min. Мощность светового потока поддерживалась постоянной в процессе эксперимента.

Для исследования спектров комбинационного рассеяния (КР) поликристаллических пленок Cu_{0.27}Ga_{1.85}Se_{1.88} и Cu_{0.33}Ga_{1.54}Se_{2.13} при комнатной температуре использован конфокальный спектрометр-микроскоп комбинационного рассеяния SENTERRA (Bruker-Optics GmbH, Германия) с спектральным разрешением 3 ÷ 5 см⁻¹ в диапазоне измерений 80 ÷ 4500 см⁻¹. Для возбуждения использовался лазер с длиной волны 523 nm (зеленый цвет).

3. Результаты и обсуждения

На рентгенограмме (рис. 1) тонкопленочных образцов Cu_{0.27}Ga_{1.85}Se_{1.88} (1) и Cu_{0.33}Ga_{1.54}Se_{2.13} (2) полученных при температурах селенизации T_{sel} выше 400°C присутствует серия дифракционных линий (112), (204), (116) соответствующая структуре халькопирита. С ростом температуры селенизации и изменением концентрации меди и галлия в образце наблюдается небольшое смещение основного пика (112) [26] в сторону меньших

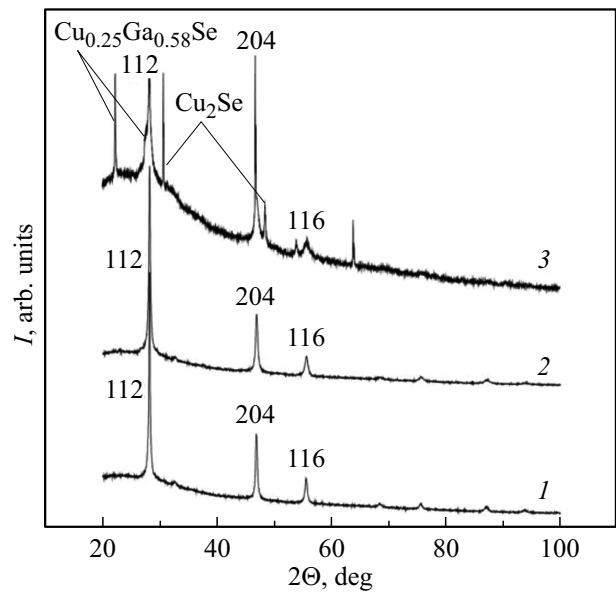


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа при T = 25°C образцов Cu_{0.27}Ga_{1.85}Se_{1.88} (1) синтезированном при T = 500°C; Cu_{0.33}Ga_{1.54}Se_{2.13} (2) синтезированном при 450°C и CuGaSe₂+фаза Cu₂Se+ фаза (Cu_{0.25}Ga_{0.58}Se) (3) [25] синтезированном при T = 350°C.

углов 2θ (рис. 1). А также наблюдается уменьшение интенсивности пика (112) связанное с увеличением концентрации меди и уменьшением концентрации галлия. Ионные радиусы для Cu⁺ и Ga³⁺ близки по значению и составляют 0.6 и 0.47 Å соответственно [27]. Определены параметры элементарной ячейки для Cu_{0.27}Ga_{1.85}Se_{1.88} a = 5.593 Å и c = 10.918 Å; для Cu_{0.33}Ga_{1.54}Se_{2.13} a = 5.5906 Å и c = 10.911 Å; величина тетрагонального сжатия для пленок γ = c/a = 1.95. При температурах селенизации T_{sel} < 400°C на рентгенограмме помимо основной фазы соответствующей CuGaSe₂ наблюдаются дополнительные линии, что соответствуют фазам Cu₂Se и Cu_{0.25}Ga_{0.58}Se [25].

Морфологическая картина поликристаллических пленок Cu_{0.27}Ga_{1.85}Se_{1.88} (1) и Cu_{0.33}Ga_{1.54}Se_{2.13} (2) толщиной около 1 μm представлена на рис. 2. На изображениях обеих составов пленок обнаружены микровключения, масштаб которых колеблется в пределах 100 nm. В табл. 1, 2 представлены результаты полуколичественного анализа присутствующих элементов (Ga, Cu, Se) в образцах. Уменьшение температуры селенизации получения пленок приводит к увеличению концентрации меди и к уменьшению концентрации галлия в системе Cu–Ga–Se.

На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния (КР), измеренные при комнатной температуре на двух поликристаллических пленках Cu_{0.27}Ga_{1.85}Se_{1.88} (1) и Cu_{0.33}Ga_{1.54}Se_{2.13} (2). Для идентификации наблюдаемых мод данные были сопоставлены с расчетным КР спектром, полученным для исходного халькопирита CuGaSe₂ (вставка к рис. 3).

Таблица 1. Полуколичественный анализ пленки $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$

Элемент	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Галлий (Ga)	43.87	46.35
Селен (Se)	50.40	47.02
Медь (Cu)	5.73	6.63
	100.00	100.00

Таблица 2. Полуколичественный анализ пленки $\text{Cu}_{0.33}\text{Ga}_{1.54}\text{Se}_{2.13}$

Элемент	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Галлий (Ga)	36.33	38.62
Селен (Se)	56.60	53.13
Медь (Cu)	7.07	8.25
	100.00	100.00

Расчет электронной структуры для кристаллов Cu–Ga–Se проводился методом теории функционала плотности, с использованием пакета CASTEP [28]. Расчеты выполнены для состояний атомов в конфигурации Cu: $3d^{10}, 4s^1$; Ga: $3d^{10}, 4s^2, 4p^1$; Se: $4s^2, 4p^4$. Релаксация структуры проводилась с использованием квазиньютоновской схемы BFGS [29] нахождения минимумов функций многих переменных при наличии первой производной. Постоянные решетки и координаты атомов образцов оптимизировались путем минимизации полной энергии. Сходимости энергии отсечки были установлены на уровне 700 eV . Самосогласованные полные энергии сходились в пределах $1.0 \cdot 10^{-9} \text{ eV/atom}$. Для вычисления использован функционал приближения локальной плотности (LDA). Структура исходного соединения CuGaSe_2 принадлежит к пространственной группе $I - 42d$ (№ 122) [30]. На рис. 3 на вставке представлен расчетный спектр КР CuGaSe_2 . Данный спектр соответствует экспериментальному спектру CuGaSe_2 [31].

Колебательные представления мод частиц в центре зоны Бриллюэна образцов Cu–Ga–Se представляли следующими:

$$G_{\text{КР}} = 3B_2 + 6E \text{ (акустические режимы не учитываются)}$$

$$G_{\text{acoustic}} = B_2 + E. \quad (1)$$

$$G_{\text{КР}} = A_1 + 3B_1 + 3B_2 + 6E \text{ (акустические режимы не учитываются)}$$

Здесь A_1 — невырожденные симметричные неприводимые представления, B_1 и B_2 — невырожденные антисимметричные неприводимые представления, E — дважды вырожденные представления. Рассчитанные активные моды представлены в табл. 3.

В экспериментальных спектрах, представленных на рис. 3, для обоих составов пленок обнаружено интенсивное колебание на частоте $\sim 146 \text{ cm}^{-1}$, которое можно

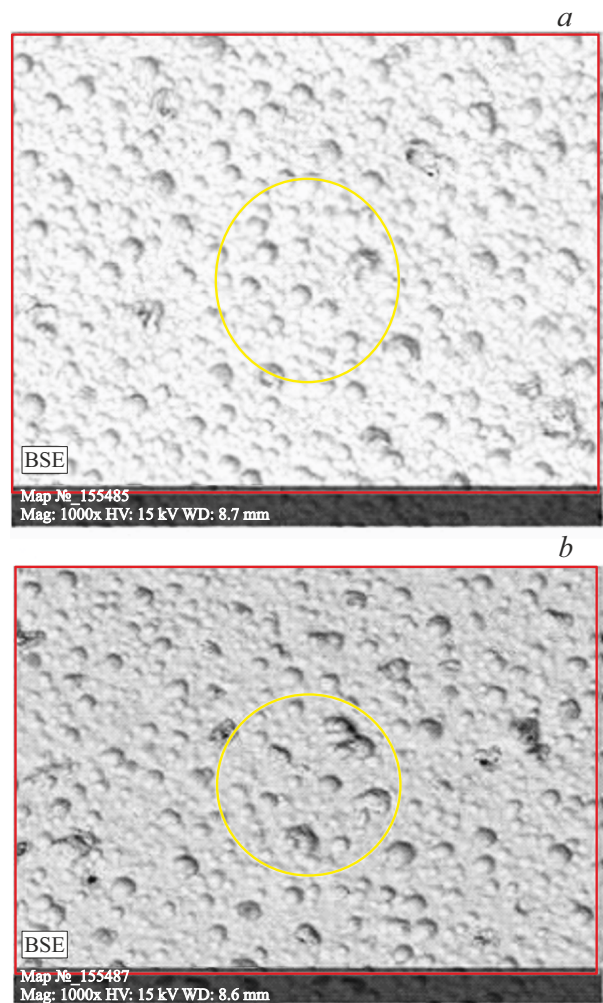


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности пленок $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ (1) и $\text{Cu}_{0.33}\text{Ga}_{1.54}\text{Se}_{2.13}$ (2).

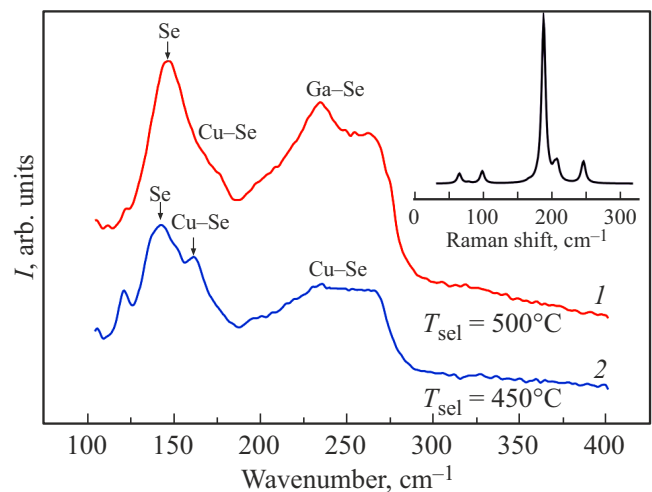


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ (1) и $\text{Cu}_{0.33}\text{Ga}_{1.54}\text{Se}_{2.13}$ (2) при комнатной температуре. На вставке: расчетный КР спектр CuGaSe_2 со структурой халькопирита.

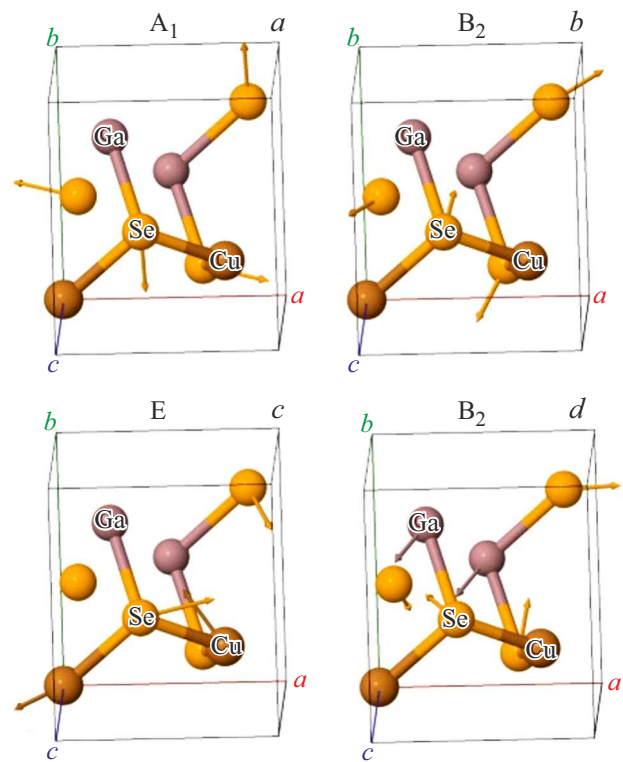
Таблица 3. Вычисленные частоты (ν_{calc} , cm^{-1}) для образцов системы Cu–Ga–Se

Тип	ν_{calc}	I_{calc} (rel.units)
E	64.0	28.74
E	64.0	28.74
B ₂	74.7	0.1
B ₁	77.7	8.8
E	97.3	76.78
E	97.3	76.78
E	164.8	20.59
E	164.8	20.59
B ₁	176.7	26.1
A ₁	186.3	6319.3
B ₂	202.1	410.0
E	206.3	358.38
E	206.3	358.38
E	242.1	117.24
B ₂	244.4	1098.1
E	245.8	14.92
E	245.8	14.92
B ₁	248.0	4.6

относительно к полносимметричной моде A₁. Эта мода структурно составляющих Cu–Ga–Se возникает в результате движения атома Se, а атомы Cu и Ga остаются в покое (рис. 4) и соответствует спектру CuGaSe₂ [31].

Для CuGaSe₂ частота колебаний спектра составляет 186 cm^{-1} . Смещение частоты колебаний на 40 cm^{-1} относительно расчетной частоты в низкочастотную область, скорее всего, связано с присутствием точечных дефектов в структуре образца. Интенсивность пиков КР, представленных на рис. 3, сильно зависит от морфологии поверхности и фазового состава пленок синтезированных при разных температурах селенизации. Пленки со структурными дефектами дают слабый пик A₁. Двойной пик на частотах 234, 260 и 122 cm^{-1} относятся к селенидам галлия, пик на 160 cm^{-1} соответствует колебаниям компонентов фаз на основе Cu–Se.

Из рис. 3 видно, что в пленке с составом Cu_{0.33}Ga_{1.54}Se_{2.13}, полученной при $T = 450^\circ\text{C}$ колебание компонент Cu–Se интенсивней, чем в пленке с составом Cu_{0.27}Ga_{1.85}Se_{1.88} (1), полученной при $T = 500^\circ\text{C}$. В образце Cu_{0.33}Ga_{1.54}Se_{2.13} (2) концентрация меди больше, поэтому и колебание более интенсивное, в тоже время пики соответствующие колебаниям компонент Ga–Se имеют меньшую интенсивность, связанную с уменьшением концентрации галлия в образце.

**Рис. 4.** Смоделированные активные колебания образцов системы Cu–Ga–Se.

Проведены исследования транспортных свойств тонкопленочных образцов Cu_{0.27}Ga_{1.85}Se_{1.88} (1) и Cu_{0.33}Ga_{1.54}Se_{2.13} (2). Синтезированные образцы разделились на два типа высокоомные Cu_{0.27}Ga_{1.85}Se_{1.88} с энергией активации $E_a = 0.3 \text{ eV}$ (рис. 5, a) и низкоомные Cu_{0.33}Ga_{1.54}Se_{2.13} (рис. 5, b). Возможно, такое отличие вызвано дефицитом селена, который присутствует в высокоомных образцах по сравнению с низкоомными образцами. Уменьшение концентрации меди в образце Cu_{0.27}Ga_{1.85}Se_{1.88} приводит к образованию примесной подзоны, а проводимость обусловлена межзонными переходами. Полочка, наблюдаемая на зависимости $\log(\rho(T))$ при $T = 320 \text{ K}$ для этих образцов подтверждает предположения о примесной проводимости. Для образцов Cu_{0.33}Ga_{1.54}Se_{2.13} зависимость $\rho(T)$ имеет две (рис. 5, b) при которых проводимость достигает максимума. Первая аномалия, обнаруженная при $T = 170 \text{ K}$, вызвана, скорее всего, перестройкой в электронной структуре образца. Вторая аномалия наблюдается при комнатной температуре.

Методом импедансной спектроскопии проведены измерения активного и реактивного сопротивления поликристаллических образцов Cu_{0.33}Ga_{1.54}Se_{2.13} в интервале температур 80–380 K, зависимости от магнитного поля не наблюдалось (рис. 6). С повышением температуры значения активного (R) и реактивного (X) сопротивлений увеличиваются по модулю и их частотные зависимости видоизменяются. Кривые $R(\omega)$ и $X(\omega)$ описывали моделью Дебая и вычислили время релаксации, которое

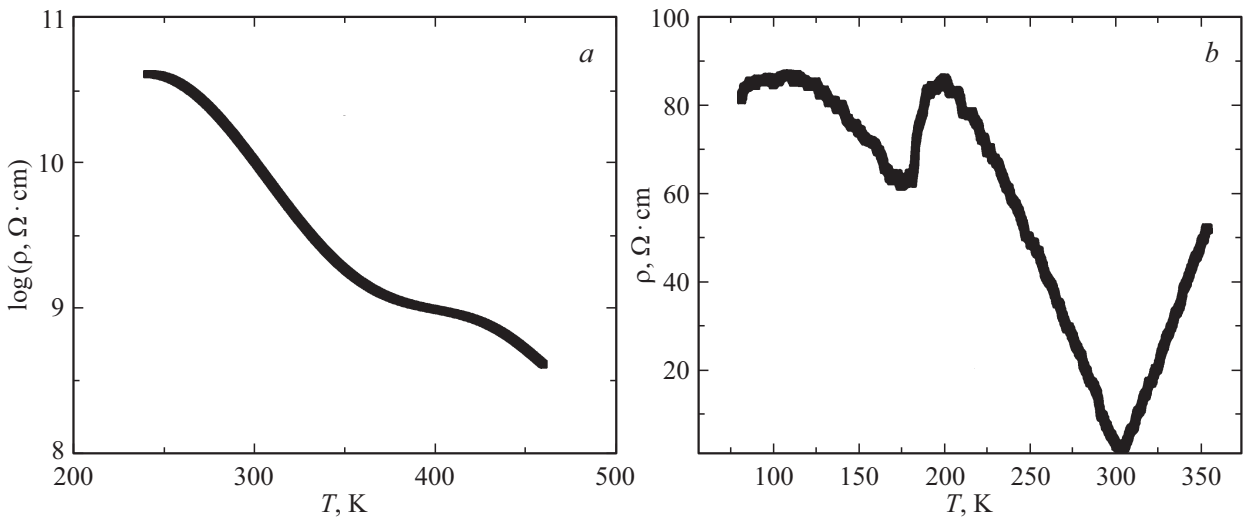


Рис. 5. Температурные зависимости удельного сопротивления поликристаллических пленок $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ (a) и $\text{Cu}_{0.33}\text{Ga}_{1.54}\text{Se}_{2.13}$ (b).

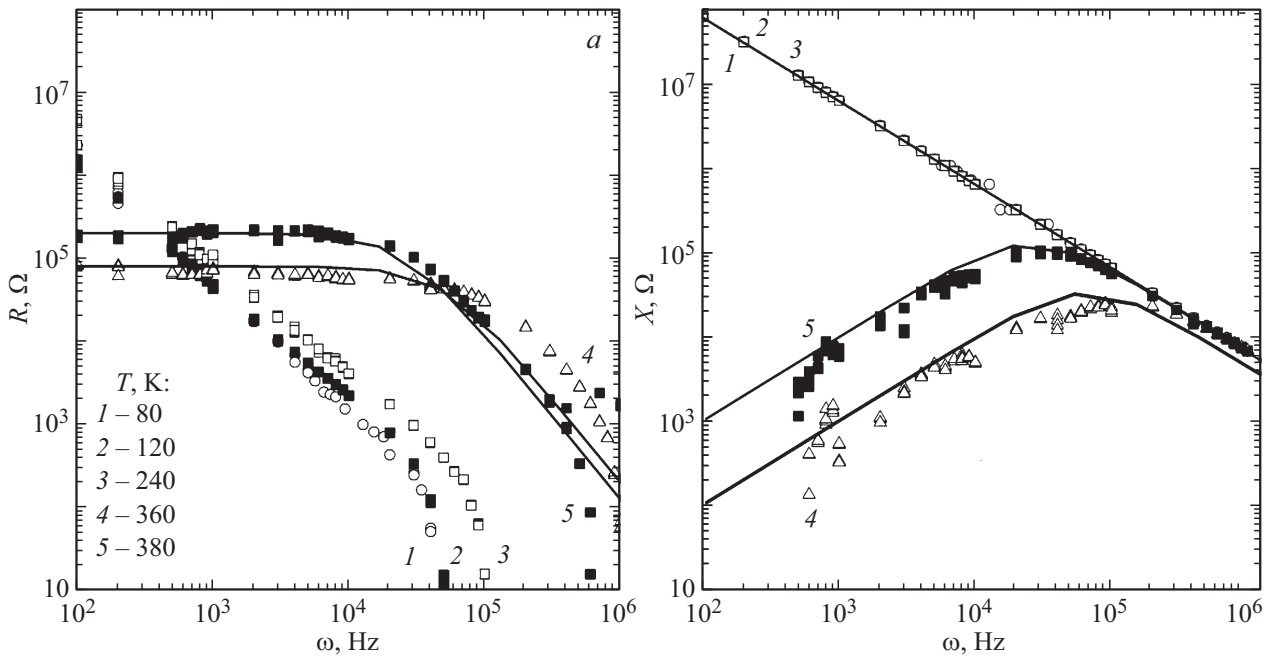


Рис. 6. Частотные зависимости активного (a) и реактивного сопротивлений (b) поликристаллических пленок $\text{Cu}_{0.33}\text{Ga}_{1.54}\text{Se}_{2.13}$ измеренные при $T = 80, 120, 200, 240, 360, 380$ К. Сплошные линии подгоночная функция модели Дебая.

составляет $\tau \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ s при температурах выше 300 К.

$$R(\omega) = \frac{A}{1 + (\omega\tau)^2}; \quad X(\omega) = \frac{B\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2)$$

где A и B — постоянные параметры и не зависят от температуры, τ — время релаксации носителей тока.

Локализация электронов в потенциальных ямах обуславливает емкостной вклад в линейную зависимость $X(\omega)$. Как уже говорилось выше, образец пленки $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ высокоомный и измерительный диапа-

зон импеданса для образца лежат за пределами этого диапазона.

Спектры пропускания пленок $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ и $\text{Cu}_{0.33}\text{Ga}_{1.54}\text{Se}_{2.13}$, измеренные в диапазоне 190–3300 nm, были использованы для определения ширины запрещенной зоны образцов пленок (рис. 7). Эти спектры как для высокоомных, так и для низкоомных пленок принципиально не отличаются ввиду небольшого изменения концентрации меди в исследуемой системе. На рис. 7, a приведен график Тауца, модифицированный для прямого межзонного перехода, для одной из пленок $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$. В спектрах исследуемых образцов

имеются как минимум две области со скачкообразным нарастанием поглощения. Им соответствуют ширины запрещенной зоны E_g , равные $E_{g1} = 1.65$ eV и $E_{g2} = 3.71$ eV. Первая запрещенная зона соответствует CuGaSe_2 , который по данным [32], обладает прямым межзонным переходом с шириной запрещенной зоны 1.71 eV. E_{g2} не может быть приписана простым фазам типа Cu_{2-x}Se или Ga_2Se_3 , поскольку прямой переход в них лежит при 2.1–2.3 и 2.07 eV соответственно. Таким образом, этот переход следует отнести к переходу между электронными состояниями CuGaSe_2 , лежащими заметно ниже потолка валентной зоны и/или выше дна зоны проводимости. Следовательно, прямая щель в спектре электронных возбуждений не влияет на проводимость, которая носит примесно-дефектную природу. По кривой зависимости логарифма поглощения от энергии фотона (рис. 7, b) определили энергию Урбаха,

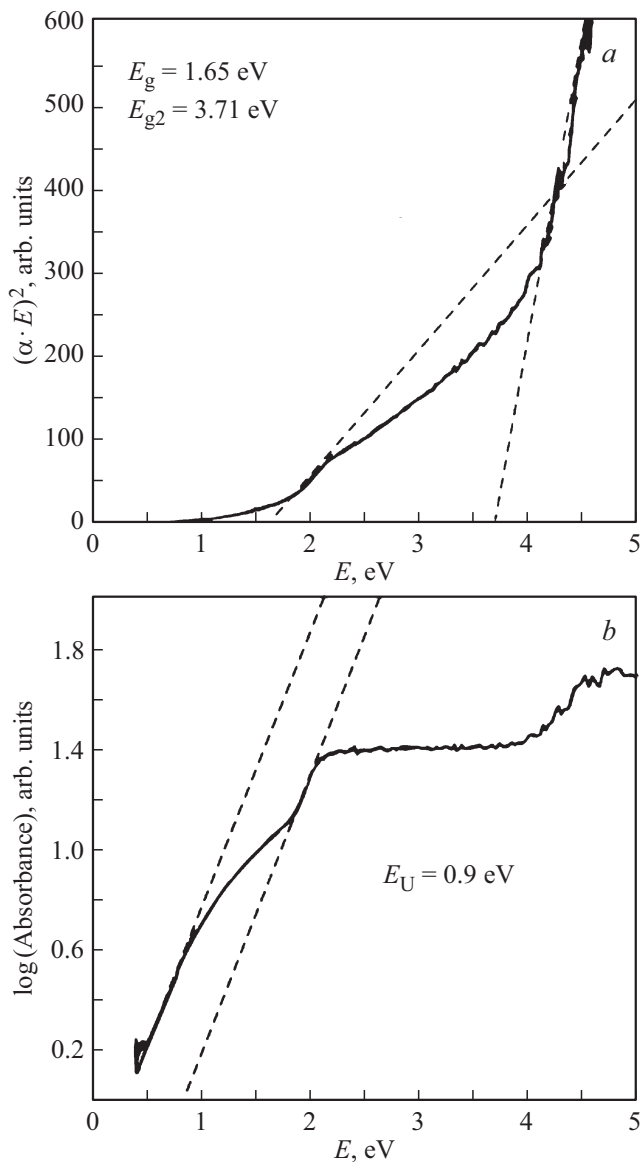


Рис. 7. График Тауца (a) для пленки $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ и энергии Урбаха (b).

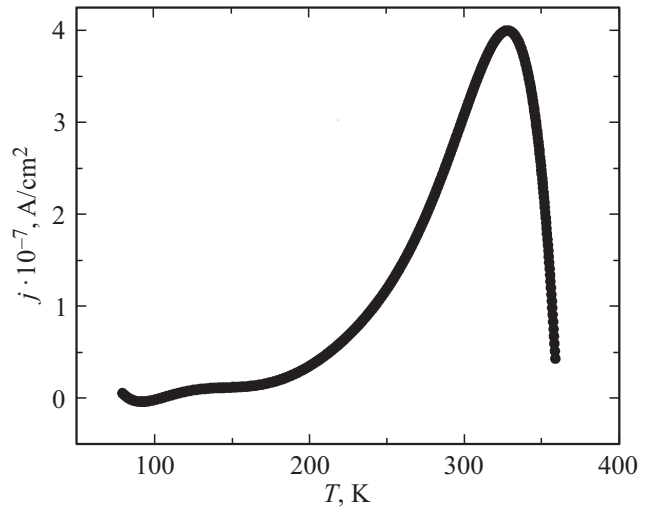


Рис. 8. Температурная зависимость плотности тока при освещении образца $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ лазерным излучением длины волны 420 nm.

являющуюся показателем масштаба энергетического беспорядка на краях зон полупроводника. На данной кривой имеются два линейных участка (ниже E_{g1} и выше E_{g1}), каждый из которых имеет тангенс угла наклона 1.1 eV^{-1} . Следовательно, энергия Урбаха составляет примерно $E_U = 0.9$ eV, что свидетельствует о больших флуктуациях энергетической структуры. Это значение энергии Урбаха можно объяснить изменением концентрации Ga в аналогичном материале $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ [33] и меди по толщине пленки $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$, которое установилось в процессе селенизации.

Экспериментально было установлено, что только высокоомные пленки $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ обладают фоточувствительностью (рис. 8). Под действием лазерного излучения длиной волны 420 nm плотность тока увеличивается более чем на порядок при нагреве и достигает максимума при $T = 320$ K, где согласно данным электрических свойств концентрация электронов на уровне химпотенциала резко возрастает. Так как уровень химпотенциала есть функция материала сильно зависящая, в данном случае от концентрации и типа носителей в пленке и поэтому определяет поведение системы $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$. С ростом температуры значение плотности тока резко уменьшается. Низкоомные образцы $\text{Cu}_{0.33}\text{Ga}_{1.54}\text{Se}_{2.13}$ эффекта фотопроводимости не обнаруживают.

На рис. 9 представлены частотные зависимости емкости $C(\omega)$ измеренной в области температур 77–400 K и диапазоне частот $\omega = 10^2 - 10^6$ Hz, пленки $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$. Измерения проводилось в нулевом магнитном поле и поле 8 kOe, приложенном параллельно пластинам конденсатора, однако зависимости от поля обнаружено не было. На кривой $C(\omega)$ можно выделить две области частот, низкочастотную $\omega < \omega_c = 10^4$ Hz и в высокочастотную $\omega > \omega_c$, которые удовлетворительно описываются моделью Дебая.

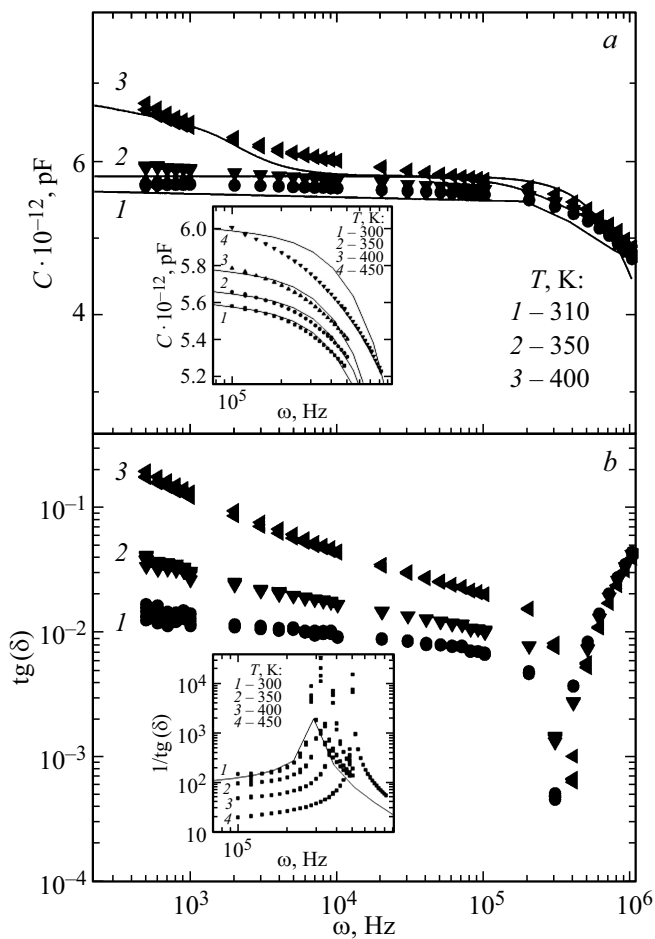


Рис. 9. Частотные зависимости емкости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (b) для образца $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ в интервале температур 77–400 К и частотном диапазоне $\omega = 10^2\text{--}10^6$ Гц. На вставке к рис. 9, а частотная зависимость емкости и к рис. 9, b частотная зависимость $1/\text{tg}(\delta)$ соответственно для этого же образца в увеличенном масштабе.

Емкость пленки $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ при нагреве в низкочастотной области растет (рис. 9, а). Такое поведение характерно для диэлектриков и полупроводников с миграционной поляризацией [34], имеющих достаточно большие значения время релаксации и наблюдающихся на низких частотах. В высокочастотной области поведение емкости характерно для механизма дипольно-ориентационной поляризации, протекающей с потерями энергии на преодоление сил связи и внутреннего трения. Существенные изменения характерные для этого механизма обнаружены в тангенсе угла диэлектрических потерь $\text{tg}(\delta)$ (рис. 9, b). Эта величина зависит от активных потерь, в результате увеличения рассеяния электронов на локальных деформациях и фононах. При переходе от одного механизма поляризации к другому емкость с частотой не меняется, что свидетельствует об отсутствии релаксационных процессов, а тангенс угла диэлектрических потерь стремится к нулю. На вставке к рис. 9, b частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $1/\text{tg}(\delta)$ удовлетворительно описывается

формулой резонанса

$$1/\text{tg}(\delta) = \frac{A\omega^n}{\sqrt{(\omega_p^2 - \omega^2)^2 + 4\beta^2\omega^2}}, \quad (3)$$

где A — параметр, не зависящий от частоты, ω_p — резонансная частота, ω — частота внешнего электрического поля, β — коэффициент затухания. Максимум обнаруженный на $1/\text{tg}(\delta)$ (ω) сдвигается в сторону более высоких частот при нагревании в соответствии с уравнением (3).

4. Заключение

Синтезированные в интервале температур $200^\circ\text{C} \leq T_{\text{sel}} \leq 550^\circ\text{C}$ и давления парогазовой смеси $\text{Se} + \text{N}_2$ при рекристаллизации 10^{-1} Па поликристаллические пленки имели тетрагональную структуру халькопирита. В составе пленок системы Cu-Ga-Se с уменьшением T_{sel} концентрация меди увеличивается. В зависимости от температуры селенизации (T_{sel}) однофазные пленки с составами $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ (при $T_{\text{sel}} = 500$ К) и $\text{Cu}_{0.33}\text{Ga}_{1.54}\text{Se}_{2.13}$ (при $T_{\text{sel}} = 450$ К) имели параметры ячейки $a = 5.593$ Å и $c = 10.918$ Å и $a = 5.5906$ Å и $c = 10.911$ Å соответственно. Спектры КР и расчетные спектры полученных пленок системы Cu-Ga-Se согласуются между собой. Они состоят из линий, отвечающих деформационным и валентным колебаниям химических связей между атомами элементов Se, Cu и Ga, линий характеристических колебаний фаз Cu-Se , а также линий фаз со структурой халькопирита. Температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ высокоомных пленок состава $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ с энергией активации примесной подзоны $E_a = 0.3$ eV, имеют вид, характерный для материалов на основе CuGaSe_2 . На зависимости $\rho(T)$ низкоомных пленок $\text{Cu}_{0.33}\text{Ga}_{1.54}\text{Se}_{2.13}$ обнаружены две аномалии, при которых проводимость достигает максимума. Первая аномалия при $T = 170$ К, связана с перестройкой в электронной структуре, а вторая аномалия наблюдается при комнатной температуре. Измеренные методом импедансной спектроскопии активное (R) и реактивное (X) сопротивление пленок $\text{Cu}_{0.33}\text{Ga}_{1.54}\text{Se}_{2.13}$ в интервале температур 80–380 К показывают, что они не зависят от магнитного поля, а их значения с повышением температуры увеличиваются по модулю. При температурах выше 300 К определено время релаксации $\tau \sim 10^{-4}\text{--}10^{-5}$ с из частотных зависимостей активного и реактивного сопротивления, которые удовлетворительно описываются моделью Дебая. В спектрах пропускания пленки $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ обнаружены две области со скачкообразным нарастанием поглощения. Им соответствуют ширины запрещенной зоны $E_{g1} = 1.65$ eV и $E_{g2} = 3.71$ eV. Высокоомные пленки $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ обладают фоточувствительностью и под действием лазерного излучения ($\lambda = 420$ nm) плотность тока увеличивается на порядок при нагреве и достигает максимума при $T = 320$ К. Энергия Урбаха

$E_U = 0.9 \text{ eV}$, определенная из спектров поглощения, свидетельствует о неоднородном распределении локализованных состояний в структуре пленок. На кривой частотной зависимости емкости $C(\omega)$ выделяются две области частот, низкочастотная $\omega < \omega_c = 10^4 \text{ Hz}$ и высокочастотная $\omega > \omega_c$, которые позволяют оценить миграционный и дипольно-ориентационный вклады в электрическую поляризацию пленок.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания ИФ СО РАН. Исследование микроструктуры поликристаллических пленок $\text{Cu}_{0.27}\text{Ga}_{1.85}\text{Se}_{1.88}$ и $\text{Cu}_{0.33}\text{Ga}_{1.54}\text{Se}_{2.13}$ было проведено на электронном микроскопе Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.N. Mustafaeva, M.M. Asadov, D.T. Guseinov, I. Kasymoglu. *Phys. Solid State* **57**, 1095 (2015).
- [2] S.N. Mustafaeva, S.M. Asadov, D.T. Guseinov, I. Kasimoglu. *Semicond.* **19**, 201 (2016).
- [3] Xiaobo Hu, Juanjuan Xue, Jiao Tian, GuoenWeng, Shaoqiang Chen. *Appl. Opt.* **56**, 2330 (2017).
- [4] D.W. Houck, S.V. Nandu, T.D. Siegler, B.A. Korgel. *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 4673 (2019).
- [5] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T.M. Friedlmeier, M. Powalla. *pss (RRL)* **9**, 28 (2015).
- [6] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop. *Prog. Photovoltaics* **24**, 905 (2016).
- [7] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla. *Prog. Photovoltaics* **19**, 894 (2011).
- [8] G.J. Bauhuis, P. Mulder, E.J. Haverkamp, J.C.C.M. Huijben, J.J. Schermer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 1488 (2009).
- [9] Abderrahmane Belghachi, Naima Liman. *Chin. J. Phys.* **55**, 1127 (2017).
- [10] Y. Xu, J.N. Munday. *IEEE J. Photovoltaics* **4**, 233 (2014).
- [11] B. Mahmoudi, F. Caddeo, T. Lindenberg, T. Schneider, T. Hölscher, R. Scheer, W. Maijenburg. *Electrochim. Acta* **367**, 13718 (2021).
- [12] I. Kasmoglu, T.G. Kerimova, I.A. Mamedova. *J. Semicond.* **45**, 30 (2011).
- [13] O.C. Cantser, L.L. Kulyuk, T.D. Shemakova, A.V. Siminel, V.E. Tezlevan. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 630 (1993).
- [14] S. Levchenko, N.N. Syrбу, V.E. Tezlevan, E. Arushanov, J.M. Merino, M. Leon. *J. Phys. D* **41**, 055403 (2008).
- [15] M. Rusu, S. Doka, C.A. Kaufmann, N. Grigorieva, Th. Schedel-Niedrig, M.Ch. Lux-Steiner. *Thin Solid Films* **480–481**, 341 (2005).
- [16] Shogo Ishizuka. *Phys. Status Solidi A* **216**, 1800873 (2019).
- [17] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, H.W. Schock. *J. Appl. Phys.* **87**, 584 (2000).
- [18] Shigeru Ikeda, Wakaba Fujita, Riku Okamoto, Yoshitaro Nose, Ryoji Katsube, Kenji Yoshino and Takashi Harada. *RCS Adv.* **10**, 40310 (2020).
- [19] M.M. Islam, T. Sakurai, A. Yamada, S. Otagiri, S. Ishizuka, K. Matsubara, S. Niki, K. Akomoto. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 231 (2011).
- [20] D. Schmid, M. Ruckh, F. Grunwald, H.W. Schock. *J. Appl. Phys.* **73**, 2902 (1993).
- [21] K. Sakurai, R. Hunger, N. Tsuchimochi, T. Baba, K. Matsubara, P. Fons, A. Yamada, T. Kojima, T. Deguchi, H. Nakanishi, S. Niki. *Thin Solid Films* **431–432**, 6 (2003).
- [22] S. Ishizuka, J. Nishinaga, K. Beppu, T. Maeda, F. Aoyagi, T. Wada, A. Yamada, J. Chantana, T. Nishimura, T. Minemoto, M.M. Islam, T. Sakurai, N. Terada. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 1262 (2022).
- [23] M.M. Islam, A. Yamada, T. Sakurai, M. Kubota, S. Ishizuka, K. Matsubara, S. Niki, K. Akimoto. *J. Appl. Phys.* **110**, 014903 (2011).
- [24] U. Rau, H.W. Schock. *Appl. Phys. A* **69**, 131 (1999).
- [25] T.M. Gadzhiev, M.A. Aliev, A.M. Ismailov, A.M. Aliev, G.A. Aliev, Z.Kh. Kalazhokov, M.R. Tlenkopachev, Kh.Kh. Kalazhokov, A.Sh. Asvarov, A.E. Muslimov, V.M. Kanevsky. *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* **12**, 65 (2022).
- [26] D.S. Su, W. Neumann, M. Giersig. *Thin Solid Films* **361–362**, 218 (2000).
- [27] CRC Hand book of Chemistry and Physics / Ed. D.R. Lide. CRC Press (2004).
- [28] S.J. Clark, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, K. Refson, M.C. Payne, K. Refson, M. Payne. *Z. Kristallogr.-Cryst. Mater.* **220**, 567 (2005).
- [29] B.G. Pfrommer, M. Côté, S.G. Louie, M.L. Cohen. *J. Comput. Phys.* **131**, 233 (1997).
- [30] M. Souilah, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, S. Harel, M. Evain. *J. Solid State Chem.* **183**, 2274 (2010).
- [31] C. Rincon, F.J. Ramirez. *J. Appl. Phys.* **72**, 4321 (1992).
- [32] N.A. Abdullaev, Kh.V. Aliguliyeva, L.N. Aliyeva, I. Qasimoglu, T.G. Kerimova. *J. Semicond.* **49**, 428 (2015).
- [33] T. Klinkert, M. Jubault, F. Donsanti, D. Linco. *J. Renew. Sustain. Energy* **6**, 11403 (2014).
- [34] P.T. Oreshkin, B.K. Starchenkov, L.P. Andreeva. *Sov. Phys. J.* **13**, 556 (1970).

Редактор Т.Н. Василевская