

## ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ZNS ДЛЯ ШИРОКОЗОННИХ ВІКОН ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГІЇ

**Д.І. Курбатов, А.С. Опанасюк**  
Сумський державний університет,  
вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, 40007  
e-mail: [kurd@ukr.net](mailto:kurd@ukr.net)

*У роботі проведене дослідження оптичних властивостей плівок ZnS, одержаних методом термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі, які є перспективними для використання у ролі вікон гетероперехідних сонячних елементів. Вимірювання оптичних характеристик шарів здійснювалося методами спектрофотометричного аналізу поблизу «червоної межі» фотоактивності напівпровідника. Проведені дослідження дали можливість отримати спектральні розподіли коефіцієнтів пропускання  $T(\lambda)$ , оптичної густини  $D(\lambda)$ , поглинання  $\alpha(\lambda)$ , заломлення  $n(\lambda)$ , реальної  $\varepsilon_1(\lambda)$  та уявної  $\varepsilon_2(\lambda)$  частин оптичної діелектричної сталі зразків та виявити їх залежність від температури осадження плівок.*

### ВСТУП

Завдяки своїй низькій вартості, економічності та великій приведеній потужності сонячні елементи (СЕ) на базі плівкових шарів CdTe, CuInSe<sub>2</sub> та CuGaSe<sub>2</sub> при наземному використанні є привабливою альтернативою перетворювачів на основі монокристалічного Si та GaAs [1]. При цьому найбільш перспективними в наш час вважаються СЕ на основі гетеропереходів (ГП), де роль поглинаючого шару виконує матеріал з оптимальною для перетворення сонячної енергії шириною забороненої зони (ЗЗ)  $E_g$ , а оптичним вікном є широкозонний напівпровідник, наприклад, CdS.

Можливість використання тонкоплівкових гетероструктур CdS/CdTe в дешевих та достатньо ефективних (ККД~15,8%) сонячних модулях великої площі була доведена ще у минулому сторіччі [2]. Сьогодні максимальний ККД кращих плівкових СЕ на основі цих гетеросистем становить 16,5% [3]. Однак теоретичні розрахунки свідчать, що можливості ГП СЕ далеко не вичерпані і їх ККД може сягати 28-30%.

Проте за останній час, незважаючи на велику кількість робіт, присвячених оптимізації параметрів багатошарових структур та технологій їх отримання [4-6], прогрес у збільшенні ефективності СЕ на основі ГП CdS/CdTe суттєво сповільнився. Як свідчить аналіз літературних даних, з 1993 до 2007 року ККД цих перетворювачів вдалося підвищити всього на 0,7%. Подібна ситуація склалася і з СЕ на базі плівок CuInSe<sub>2</sub> (CuGaSe<sub>2</sub>). Подальше збільшення ефективності ГП СЕ потребує використання нових підходів при їх виготовленні.

Збільшення ККД СЕ з поглинаючим шаром з CdTe, CuGaSe<sub>2</sub> чи CuInSe<sub>2</sub> можна досягти шляхом заміни матеріалу оптичного вікна. Альтернативою плівкам CdS ( $E_g=2,42$  eV) у цьому випадку можуть стати тонкі шари ZnS. Сульфід цинку має суттєво більшу, ніж сульфід кадмію, ширину ЗЗ ( $E_g=3,68$  eV), що дозволяє розширити діапазон fotocутливості відповідних СЕ та збільшити їх струми короткого замикання [7]. Він є нетоксичним завдяки відсутності у складі важких металів. Нврешті шар ZnS може відігравати роль антивідбивного покриття СЕ, що збільшує кількість фотонів, поглинутих фотоперетворювачем, і відповідно його ККД.

Для визначення можливості використання плівок ZnS у сонячній енергетиці потрібне детальне дослідження спектрів пропускання

матеріалу, його коефіцієнтів поглинання та відбивання світла. Таким чином, вивчення основних оптичних характеристик плівок сульфіду цинку, окрім наукового, має і практичний інтерес.

Для отримання плівок ZnS в наш час використовують велику кількість методів: високочастотне катодне розпилення [8], піроліз [9], імпульсне лазерне [10] та електронно-променеве випаровування [11], випаровування у замкненому об'ємі [12] та ін. Завдяки конструктивним особливостям випарника останній метод дозволяє одержувати стехіометричні плівки багатокомпонентних напівпровідників при контрольованому технологічному процесі. Саме тому метод випаровування у замкненому об'ємі знайшов широке використання при нанесенні плівок з'єднань  $A_2B_6$  [13]. Разом з тим, за винятком роботи [12], плівки ZnS цим методом не одержувалися, очевидно, через складності пов'язані з високою температурою випаровування матеріалу.

У представленій роботі досліджені оптичні характеристики плівок сульфіду цинку, отриманих методом термічного випаровування у квазізамкненому об'ємі (КЗО), який є перспективним для нанесення шарів з керованими властивостями.

### МЕТОДИКА ВИГОТОВЛЕННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ ПЛІВОК

Тонкі плівки ZnS були отримані на очищених скляних підкладках у вакуумній установці ВУП-5М при тиску залишкових газів у камері не більше ніж  $5 \cdot 10^{-3}$  Па. Проводилося випаровування двофазного стехіометричного порошка ZnS з переважанням у шихті гексагональної фази (вюрцит). Як нагрівальний елемент використовувалася вольфрамова стрічка. Температура випарника становила  $T_g = 1273$  К. Температура підкладки змінювалася в діапазоні  $T_n = 373-973$  К. Час конденсації шарів, як правило, становив  $t = 10-15$  хв.

Вимірювання оптичних характеристик плівок здійснювалося за допомогою дифракційного спектрофотометра СФ-46 в інтервалі довжин хвиль  $\lambda = 330-520$  нм, близьких до «червоної межі» ZnS ( $\lambda = 1,24 \cdot 10^3 / E_g = 345$  нм, де  $E_g$  береться у еВ). Розрахунок оптичних констант був проведений за допомогою програмного середовища Maple 7.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Спектри пропускання  $T(\lambda)$  та оптичної густини  $D(\lambda)$  плівок ZnS, що отримані в результаті досліджень, наведені на рис. 1. Як видно з рисунка при довжинах хвилі випромінювання, більших  $\lambda \sim 350-360$  нм (енергіях, менших  $E_g$  матеріалу), відбувається суттєве збільшення коефіцієнта пропускання шарів. В інтервалі довжин хвиль  $\lambda \sim 440-470$  нм він знову дещо зменшується, а потім суттєво зростає. При  $\lambda > 490-500$  нм (енергіях фотонів, менших 2,6 еВ) усі плівки мають дуже високий коефіцієнт пропускання, який наближається до 85-95%. Відповідно оптична густина шарів ZnS тут падає практично до нуля. Подібна тенденція зберігається до значень довжини хвилі випромінювання  $\lambda \sim 700-820$  нм, які відповідають області fotocутливості CdTe ( $CuInSe_2$ ). Аналіз показує, що найбільше оптичне пропускання мають шари ZnS, одержані при  $T_n = 373$  К, найменше – при  $T_n = 573$  К. Відмінність коефіцієнта пропускання та оптичної густини плівок, отриманих при різних температурах конденсації, обумовлена різною кристалічною та фазовою структурою цих зразків, що показано методами оптичної і растрової мікроскопії та рентгенографічно [14]. Інтерференційні піки, що присутні на  $T(\lambda)$  спектрах, свідчать про однорідність досліджених плівок за товщиною.

Аномальне зменшення коефіцієнта пропускання плівок в інтервалі  $\lambda \sim 440-470$  нм може бути пов'язане з домішковим поглинанням світла в

матеріалі, яке відповідає переходам між валентною зоною та донорними рівнями власних дефектів, або між донорними та акцепторними рівнями, розташованими в ЗЗ матеріалу. На роль таких дефектів можуть претендувати, наприклад, вакансії сірки  $V_S^{2+}$ , які є донорами. Згідно з [15] їх глибина залягання у ЗЗ ZnS становить  $E_c - 0,65$  еВ, а концентрація може досягати високих значень. Взаємодія таких дефектів з акцепторними домішками, розподіленими в матеріалі, приводить до утворення вакансійно-домішкових пар (ВДП) та зміщення енергетичного рівня дефекту до зони провідності. Оцінимо це зміщення. Будемо вважати, що ВДП складаються з мілкого іонізованого акцептора  $A^-$  (власного дефекту чи залишкової домішки) та вакансії сірки і мають вигляд  $(A^-V_S^{2+})$ . Найбільш глибокі електронні стани в ЗЗ матеріалу  $E_{t\infty}$  належать ізольованим вакансіям. Тоді енергія іонізації комплексу  $(A^-V_S^{2+})$  в першому наближенні визначається співвідношенням  $E_{tn} = E_{t\infty} - \Delta E = E_{t\infty} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_n}$ , де  $\Delta E$  - зміщення рівня ізольованої вакансії внаслідок утворення ВДП;  $e$  - заряд електрона;  $\epsilon_0$  - діелектрична стала;  $\epsilon$  - діелектрична проникливість матеріалу;  $r_n = a(n/2)^{1/2}$  - середня відстань між акцепторною домішкою та вакансією;  $a$  - період ґратки матеріалу;  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ .

Враховуючи, що період ґратки кубічної фази ZnS становить  $a = 0,541$  нм [14], а діелектрична стала дорівнює  $\epsilon = 5,7$  (дивись нижче), можна розрахувати максимальне значення  $\Delta E = 0,1$  еВ. Таким чином, ВДП створюють у ЗЗ матеріалу цілу зону квазінеперервних пасткових рівнів з глибинами залягання від  $E_c - 0,55$  еВ до  $E_c - 0,65$  еВ. Якщо вважати, що поглинання світла приводить до переходу носіїв із валентної зони на ці пасткові рівні, або переходи відбуваються між донорними та акцепторними рівнями, можна розрахувати енергію поглинутих квантів і відповідну їм довжину хвилі випромінювання. Оцінки показують, що  $\lambda$  близька до 470 нм.

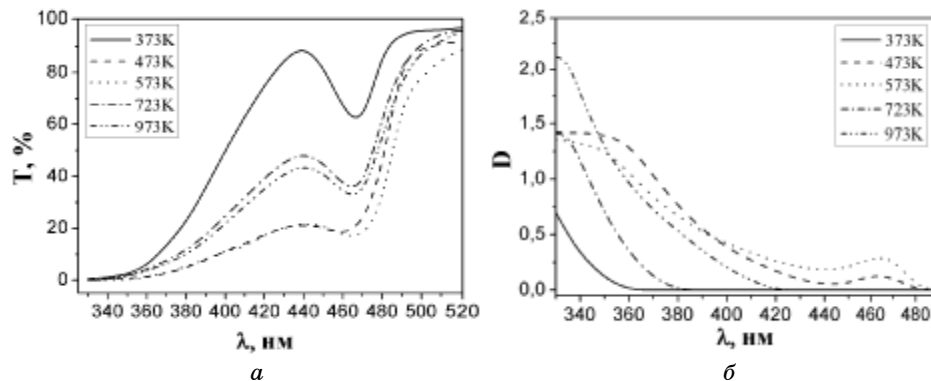


Рисунок 1 – Спектри пропускання (а) та оптичної густини (б) плівок ZnS, отриманих при різних  $T_n$

Для визначення оптичної ширини ЗЗ  $E_g$  сульфїду цинку нами було використане таке загальне співвідношення, справедливе як для прямозонних, так і непрямоzonних напівпровідників:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^m, \quad (1)$$

де  $A$  – деяка константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду у матеріалі;  $hv$  – енергія оптичних квантів;  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання матеріалу;  $m$  – показник ступеня, який визначається механізмом поглинання фотонів у напівпровіднику. Для прямозонних матеріалів, яким є сульфід цинку,  $m=1/2$ . З цього випливає, що екстраполяція лінійної частини графіка  $(\alpha hv)^2 - hv$  на вісь енергій дозволяє визначити ширину ЗЗ напівпровідника (рис.2). Спектри поглинання плівок  $\alpha(\lambda)$  в області «червоної межі» фотоактивності, необхідні для розрахунку  $E_g$ , знаходилися нами за спектрами пропускання світла з використанням співвідношення Ламберта  $\alpha = -\ln T(\lambda)/L$ , де  $L$  - товщина плівки.

Як видно з рис.2, ширина ЗЗ шарів, одержаних при різних температурах підкладки, дещо відрізняється. При зростанні температури підкладки від 473 до 973 К вона збільшується від  $E_g = 3,39$  еВ до  $E_g = 3,59$  еВ відповідно.

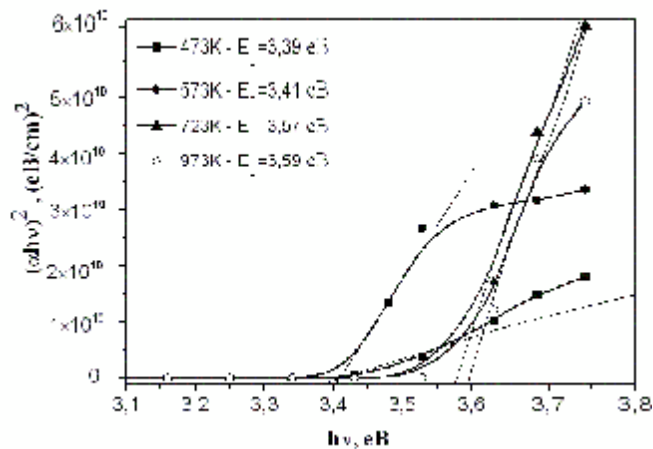


Рисунок 2 -  $(\alpha hv)^2 - hv$  залежності плівок ZnS, отриманих при різних  $T_n$

Таблиця 1- Деякі оптичні характеристики плівок ZnS, отриманих при різних  $T_n$  ( $\lambda=490$  нм)

$T_n$ , К	$E_g$ , еВ	$n$	$k$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$
373	-	2,62	0,013	6,854	0,047
473	3,39	2,20	0,006	4,821	0,027
573	3,41	2,69	0,014	7,246	0,051
723	3,57	1,99	0,007	3,970	0,019
973	3,59	2,40	0,010	5,775	0,036

Значення  $E_g$  плівок, отриманих при різних  $T_n$ , наведені в табл.1. Ці величини добре узгоджуються з результатами досліджень конденсатів ZnS, нанесених, як і у нашому випадку, методом випаровування у замкненому об'ємі при  $T_n=473-623$  К ( $E_g=3,42-3,61$  еВ) [12], при  $T_n=573-773$  К методом піролізу ( $E_g=3,2-3,52$  еВ) [8] та дещо нижчі даних, наведених для монокристалів сульфиду цинку ( $E_g=3,68$  еВ для

сфалеритної фази,  $E_g=3,78$  еВ для вюрцитної) [16]. Збільшення ширини ЗЗ плівок ZnS при зростанні температури конденсації подібне до того, що спостерігалось нами, автори [12] пояснюють ефектом Бурштейна-Мосса.

За спектрами пропускання світла в області слабого поглинання випромінювання нами були розраховані спектри відбивання  $R(\lambda)$ , заломлення  $n(\lambda)$  та екстинції  $k(\lambda)$  плівок ZnS. Добре відомо, що ці коефіцієнти пов'язані між собою формулою Френеля

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (2)$$

де  $k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$ .

Звідси, розрахувавши  $k$  та  $R$ , можна знайти показник заломлення матеріалу

$$n = \left( \frac{1+R}{1-R} \right) + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2}. \quad (3)$$

З використанням наведених виразів нами були обчислені значення  $k$  та  $n$  для різних довжин хвилі випромінювання. Спектральні залежності відповідних оптичних коефіцієнтів наведені на рис.3.

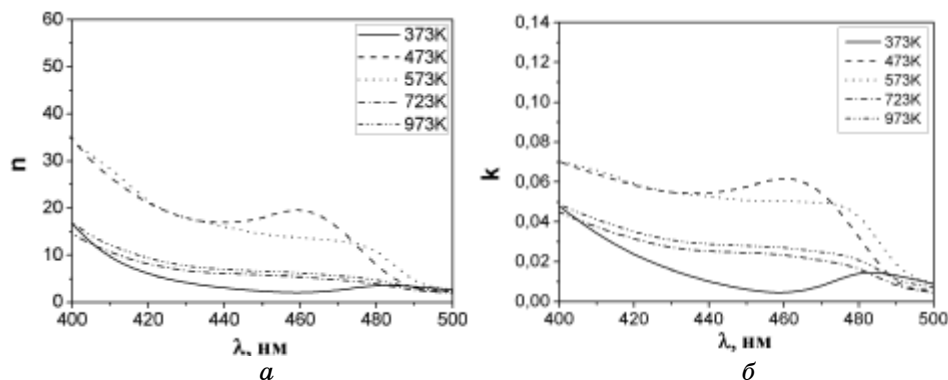


Рисунок 3 – Спектральні залежності коефіцієнта заломлення  $n(\lambda)$  (а) та екстинції  $k(\lambda)$  (б) плівок ZnS, отриманих при різних  $T_n$

З рис.3 видно, що оптичні константи  $n$  і  $k$  зменшуються при збільшенні довжини хвилі випромінювання, що, у свою чергу, пов'язано зі зниженням енергії фотонів ( $h\nu$ ). Залежності коефіцієнта заломлення від довжини хвилі досить добре апроксимувалися класичним співвідношенням Коші

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}, \quad (4)$$

де параметри Коші  $A$  і  $B$  змінювалися від зразка до зразка. Подібні результати були отримані в роботах [11,12].

Значення коефіцієнтів заломлення  $n$  та екстинції  $k$  плівок сульфиду цинку, розраховані при довжині хвилі  $\lambda=490$  нм, яка відповідає максимуму випромінювальної здатності Сонця на поверхні Землі, наведені в табл. 1. Ці значення змінюються в інтервалі  $n=1,99-2,69$ , а

середнє значення за зразками  $n=2,38$  добре корелює з наведеним у довіднику [16] для монокристалічного матеріалу  $n=2,37$  ( $\lambda=589$  нм).

Із значень коефіцієнтів заломлення та ексциції можуть бути знайдені реальна  $\varepsilon_1$  та уявна  $\varepsilon_2$  частини оптичної діелектричної сталої плівок ZnS

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (5)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk, \quad (6)$$

де  $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = (n + ik)^2$ .

Спектральні залежності цих параметрів представлені на рис. 4. Як бачимо з рисунка, характер зміни реальної та уявної частин оптичної діелектричної сталої є подібним до того, що спостерігався для оптичних констант  $k(\lambda)$  та  $n(\lambda)$ , тобто їх значення монотонно зменшуються зі збільшенням довжини хвилі. Підкреслимо, що уявна діелектрична стала  $\varepsilon_2$  виявилася меншою майже на два порядки від реальної частини  $\varepsilon_1$ . Значення  $\varepsilon_1$  та  $\varepsilon_2$ , розраховані для  $\lambda = 490$  нм, наведені в табл. 1. При цій довжині хвилі реальна та уявна частини оптичної діелектричної сталої змінюються в інтервалі  $\varepsilon_1=4-7,3$  та  $\varepsilon_2=0,019-0,051$ . Середні значення становлять відповідно  $\varepsilon_1=5,7$  та  $\varepsilon_2=0,036$ . Ці значення теж непогано корелюють з одержаними в інших дослідженнях  $\varepsilon_1=5-5,2$  [17].

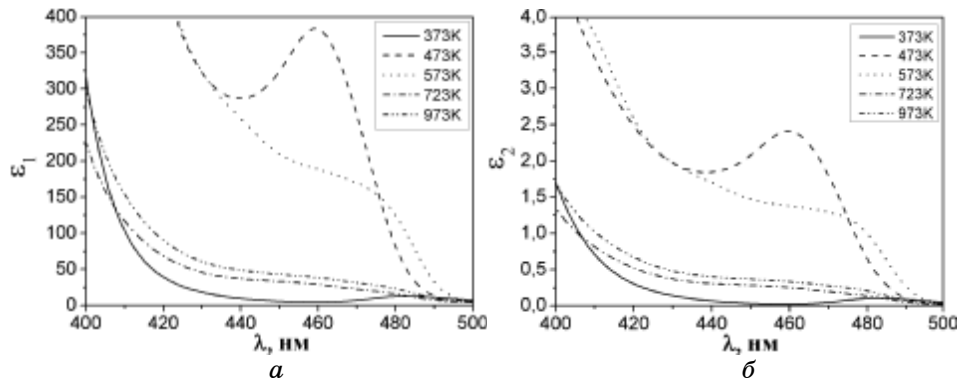


Рисунок 4 – Спектральні залежності реальної  $\varepsilon_1(\lambda)$  (а) та уявної  $\varepsilon_2(\lambda)$  (б) частин оптичної діелектричної постійної для плівок ZnS, конденсованих при різних  $T_n$

Як свідчать проведені дослідження оптичних сталих плівок ZnS, отриманих методом КЗО, завдяки високій пропускарній здатності в широкому діапазоні довжин хвилі та високим значенням коефіцієнту заломлення вони можуть бути перспективними як вікна ГП СЕ з поглинаючим шаром з CdTe, CuInSe<sub>2</sub> чи CuGaSe<sub>2</sub>.

## ВИСНОВКИ

У роботі вивчені оптичні властивості тонких плівок ZnS, нанесених методом термічного випаровування у КЗО при різних фізико-технологічних режимах конденсації. Проведені дослідження дали можливість отримати спектральні розподіли коефіцієнтів пропускання  $T(\lambda)$ , оптичної густини  $D(\lambda)$ , поглинання  $\alpha(\lambda)$ , заломлення  $n(\lambda)$ , реальної  $\varepsilon_1(\lambda)$  та уявної  $\varepsilon_2(\lambda)$  частин оптичної діелектричної сталої зразків та виявити їх залежність від температури осадження плівок. Встановлені

фізико-технологічні режими осадження плівок ZnS з оптимальними для використання у ролі вікон ГП сонячних перетворювачів параметрами.

## SUMMARY

### OPTICAL PROPERTIES ZnS THIN FILMS FOR THE ANTIREFLECTION COATING OF SOLAR CELLS

**D.I. Kurbatov, A.S. Opanasyuk**

Sumy State University, R. Korsakova Str., 2, Sumy 40007

e-mail: [kurd@ukr.net](mailto:kurd@ukr.net)

*Investigations of optical properties ZnS thin films, condensed in quasi-close volume at different growth conditions were carrying out. These films have advanced application for the antireflection coating of solar cells. We used spectrophotometric analysis samples optical properties in wavelength range close to photoelectric threshold of ZnS. Our investigations allow to determined spectral distribution of transmission coefficient  $T(\lambda)$ , absorbance  $D(\lambda)$ , absorption coefficient  $\alpha(\lambda)$ , refractive index  $n(\lambda)$ , real  $\epsilon_1(\lambda)$  and imaginary  $\epsilon_2(\lambda)$  part of dielectric constant and dependences this parameters at temperature of condensation.*

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Compaan A.D., Denq X., Bohn R.G. High Efficiency Thin Film CdTe and  $\alpha$ -Si Based Solar Cells // Annual Technical Report. - Americus(USA), 1998. - P.501-509.
2. Britt J., Ferekides C. C. Thin Film CdS/CdTe Solar Cell with 15.8% efficiency // Appl. Phys. Lett. - 1993. - V.62, №22. - P.2851-2852.
3. Wu X., Keane J.C., Dhare R.G., DeHart C., Albin D.S., Duda A., Gessert T.A., Asher S., Levi D.H., and Sheldon P. // Proc. 17-th European Photovoltaic Solar Energy Conference. - Munich(Germany), 2001.-V.II.- P.995-1000.
4. Косяченко Л.А. Проблемы эффективности фотоэлектрического преобразования в тонкопленочных солнечных элементах CdS/CdTe // ФТП. - 2006. - Т.40, №.6. - С.730-746.
5. Музафарова С.А., Мирсагаатов Ш.А., Жанабергенов Ж. Механизм переноса тока в гетеропереходах nCdS/pCdTe // ФТТ.-2007.-Т.49, №.6.-С.1111-1116.
6. Хрипунов Г.С. Структурные механизмы оптимизации фотоэлектрических свойств пленочных гетеросистем CdS/CdTe // ФТП.-2005.-Т.39, №.10.-С.1266-1270.
7. Contreras-Puente G., Vigil O., Ortega-Lopez M., et all. New window materials used as heterojunction partners on CdTe solar cells // Thin Sol. Films.- 2000.-V.361-362.- P.378-382.
8. Shao L.X., Chang K.H., Hwang H.L. Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic applications // Appl. Surf. Sci. -2003.-V.212.-P.305-310.
9. Elidrissi B., Addou M., Regragui M., et all. Structure, composition and optical properties of ZnS thin film prepared by spray pyrolysis // Mat. Chem. and Phys. - 2001.-V.68.-P.175-179.
10. Yano S., Schroeder R., Ulrich B., et all. Absorption and photocurrent properties of thin ZnS films formed by pulsed-laser deposition on quartz // Thin Sol. Films.- 2003.- V.423, №2.- P.273-276.
11. Wang S., Fu X., Xia G., et all. Structural and optical properties of ZnS thin films grown by glancing angle deposition // Apl. Surf. Science.- 2006.-V.252.- P.8734-8737.
12. Venkata Subbaiah Y.P., Prathap P., Ramakrishna Reddy K.T. Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation // Appl. Surf. Sci. - 2006. - V.253.- P.2409-2415.
13. Lopez-Otero A.. Hot wall epitaxy. Invited Review // Thin Solid Films.- 1978.-V.49.- P.3-57.
14. Курбатов Д.І., Данильченко С.М., Опанасюк Н.М. та ін. Структурні та оптичні характеристики плівок сульфиду цинку, отриманих методом квазізамкненого об'єму // Вісник Львівського університету (подано до друку).
15. Ризаханов М.А., Зобов Е.М., Хамидов М.М. Структурно сложные двухдырочные и двухэлектронные медленные ловушки с бикинетическими свойствами в кристаллах p-ZnTe, n-ZnS // ФТП.- 2004.-Т.38, №.1.- С.49-55.
16. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник // Под ред. Новоселова А.В. - Москва: Наука, 1978. - 339 с.
17. Шеваренков Д.Н., Щуров А.Ф. Диэлектрические свойства поликристаллического ZnS // ФТП.- 2006.- Т.40, №.1.- С.35-37.

**Курбатов Д.І.**, аспірант кафедри загальної та експериментальної фізики СумДУ;

**Опанасюк А.С.**, кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри загальної та експериментальної фізики СумДУ, м. Суми

*Надійшла до редакції 12 листопада 2007 р.*