

Особенности оптических и фотоэлектрических свойств тонких пленок CuIn_3Se_5 , синтезированных методом лазерного напыления

© Е. Борисов, Я. Верцимаха⁺, П. Луцик⁺, А. Тверьянович[¶], Ю. Тверьянович

НИИ лазерных исследований Санкт-Петербургского государственного университета,
198504 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Институт физики Национальной академии наук Украины,
03650 Киев, Украина

(Получена 22 марта 2007 г. Принята к печати 18 апреля 2007 г.)

Исследованы оптические и фотовольтаические свойства пленок, полученных лазерным напылением CuIn_3Se_5 , а также влияние на них температурных режимов синтеза. Состав пленок, напыленных на подложки при комнатной температуре, соответствовал составу мишени, при этом пленки были получены в стеклообразном состоянии. При напылении пленок на подогреваемые подложки увеличение температуры приводило к повышению доли кристаллической фазы и уменьшению относительной доли Se в пленке. После отжига стеклообразных пленок CuIn_3Se_5 в вакууме при температуре до 700 К они становились поликристаллическими, состав пленок при этом не изменялся. Фоточувствительность пленок максимальна при температуре отжига 510–600 К.

PACS: 73.50.Pz, 81.15.Fg

1. Введение

В настоящий момент наиболее перспективными фоточувствительными материалами для преобразования солнечной энергии в электрическую являются поликристаллические полупроводники системы $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ со структурой халькопирита [1,2]. К недостаткам этой системы следует отнести трудность получения тонких однородных пленок заданного состава и структуры, что обусловлено большой разницей парциальных давлений паров компонентов и существованием большого количества бинарных и тройных соединений, полиморфных модификаций. Данная работа посвящена разработке методики получения фоточувствительных пленок состава CuIn_3Se_5 .

2. Методика измерения

Элементный состав пленок контролировался с помощью приставки для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) к электронному сканирующему микроскопу Leo Supra 35. Фазовый состав определялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4м. Оптические свойства исследовались с помощью двухлучевого спектрофотометра фирмы „Hitachi“.

ФотоэДС пленок измерялась методом Бергмана (метод статического конденсатора), усовершенствованного Акимовым [3]. Согласно данному методу, исследуемый образец, нанесенный на полированную кварцевую подложку с прозрачным проводящим слоем оксидов олова и индия (ITO), изолировался прозрачной диэлектрической прокладкой толщиной 20 мкм от другого слоя ITO на такой же подложке. При освещении образца импульсами

света между поверхностями образца возникает разность потенциалов — конденсаторная фотоэДС, и на нагрузочном сопротивлении появляется переменное напряжение, которое регистрируется измерительной аппаратурой.

Измерения спектральных зависимостей фотоэДС проводились следующим образом. Свет от йодированной лампы накаливания мощностью 120 Вт (Hitachi) через фокусирующую систему двух кварцевых линз, модулятор (частота модуляции 80 Гц) и соответствующий светофильтр попадает на монохроматор МДР-4 (ЛОМО). Монохроматический свет фокусируется на окно измерительной ячейки, в центре которой размещается образец. ФотоэДС измерялась фазочувствительным селективным нановольтметром модели Unipan-232В с высокоомным предусилителем модели 233-7 этой же фирмы. Для синхронного детектирования используется опорный сигнал от оптоэлектронной пары светодиод–фотодиод, размещенной на модуляторе. С выхода нановольтметра сигнал подается через интерфейсную плату АЦП-ЦАП (ЕТ-1050) на компьютер. После каждой серии измерений спектры фотоэДС нормировались на спектр излучения на выходе монохроматора, измеренный пирометрическим приемником, устанавливаемым на место образца.

3. Выбор технологии получения пленок

Для оптимизации технологии получения пленок состава CuIn_3Se_5 были изготовлены две серии пленок на подложках с проводящим слоем ITO толщиной 120 нм. Пленки наносились при импульсном лазерном распылении в вакууме вращающегося поликристаллического образца CuIn_3Se_5 . В первой серии пленки напыляли на подложки, температура которых задавалась в диапазоне

[¶] E-mail: andr@at1186.spb.edu

420–610 К, дополнительная термическая обработка не проводилась. Во второй серии пленки напыляли на подложки при комнатной температуре, а затем без вскрытия камеры проводили их отжиг в вакууме в течение 20–60 мин при заданной температуре.

Анализ элементного состава пленок методом EDS показал, что содержание Se в пленках первой серии уменьшалось в 2 раза (от 43 до 20%) при увеличении температуры подложки до 610 К. При этом, согласно рентгенофазовому анализу, возрастала доля кристаллической фазы. Пленки, напыленные при комнатной температуре, были рентгеноаморфными. После отжига пленок второй серии (независимо от температуры отжига в диапазоне 410–610 К) содержание Se оставалось практически неизменным в пределах точности измерений. При этом содержание кристаллической фазы CuIn_3Se_5 , оцененное по относительной интенсивности рефлексов на рентгеновской дифрактограмме, возрастало, приближаясь к 100% с увеличением температуры отжига до 590 К. Далее будут описаны свойства пленок, напыленных на подложки при комнатной температуре с последующим отжигом в вакууме.

4. Оптические и фотоэлектрические свойства пленок

Спектры поглощения пленок приведены на рис. 1. Неотожженная пленка (рис. 1, кривая 1) имеет малый коэффициент оптического поглощения ($\alpha < 10^3 \text{ см}^{-1}$) в области энергий фотонов $h\nu < 1.6 \text{ эВ}$, что не характерно для соединений CuIn_xSe_y в кристаллическом состоянии. В результате отжига пленки в вакууме при 610 К в течение 20 мин оптическое поглощение в области 1.2–1.6 эВ сильно возрастает, а в области $h\nu > 2.2 \text{ эВ}$ немного уменьшается (рис. 1, кривая 2). При этом оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается с 1.9 до 1.5 эВ, приближаясь к значению ширины запрещенной зоны поликристаллического CuIn_3Se_5 (1.3 эВ [4]).

При отжиге происходит кристаллизация пленок с образованием преимущественно поликристаллического CuIn_3Se_5 , что подтверждается рентгенофазовым анализом. При этом нельзя исключить, что в отожженных пленках сохраняется небольшая доля стеклообразной фазы.

Измерения фотоэдс (ϕ) стеклообразной пленки при воздействии излучением зеленого светодиода ($h\nu \approx 2.18 \text{ эВ}$) показали наличие существенной фоточувствительности (3–4 В/Вт), которая практически не зависит от направления освещения (сквозь стеклянную подложку и слой ИТО или со стороны свободной поверхности).

Спектральные зависимости фотоэдс неотожженных пленок хорошо коррелируют со спектрами поглощения этих пленок (рис. 2, кривая 1; рис. 1, кривая 1).

Для пленки, синтезированной с отжигом в течение 20 мин при температуре 610 К, наблюдается сильное

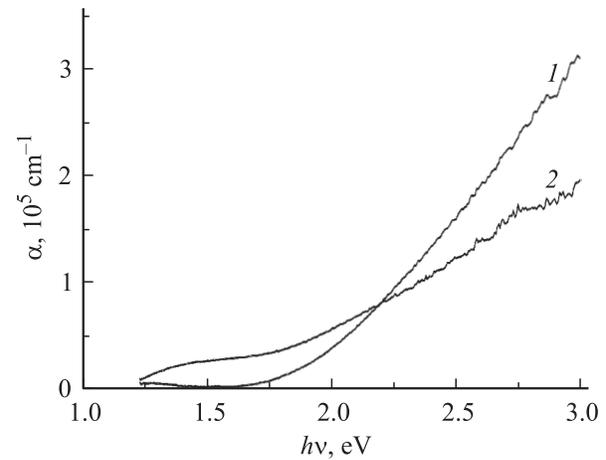


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения пленок CuIn_3Se_5 , полученных лазерным напылением без отжига (1) и с отжигом при 610 К в течение 20 мин (2).

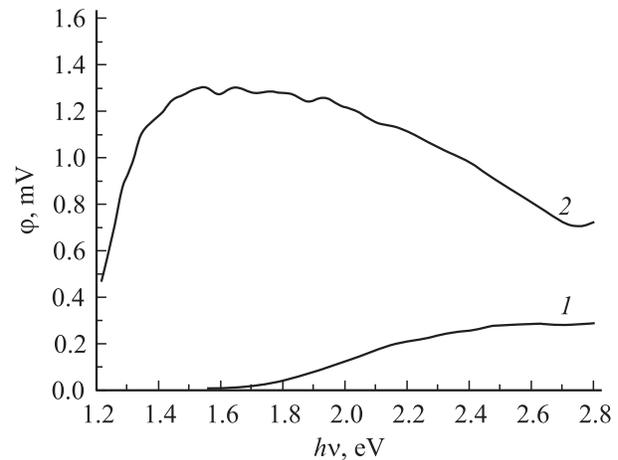


Рис. 2. Спектральные зависимости фотоэдс пленок CuIn_3Se_5 , синтезированных без отжига (1) и с отжигом при 610 К в течение 20 мин (2).

увеличение ϕ , особенно в области 1.2–1.6 эВ (рис. 2, кривая 2), которое достигает максимума при $h\nu \approx 1.5 \text{ эВ}$ (чувствительность больше 50 В/Вт). Таким образом, в результате кристаллизации пленки состава CuIn_3Se_5 эффективность фотогенерации носителей заряда резко возрастает.

В общем случае спектральная зависимость фотоэдс $\phi(h\nu)$ зависит от соотношения многих параметров, наиболее важными из которых являются дебаевская длина экранирования, длина диффузии неосновных носителей заряда (L), эффективная скорость поверхностной рекомбинации (S) и коэффициенты захвата носителей. Для объяснения измеренных нами фотовольтаических эффектов можно воспользоваться результатами расчета ϕ для пленок аморфного кремния, в которых концентрация свободных носителей заряда, дебаевская длина

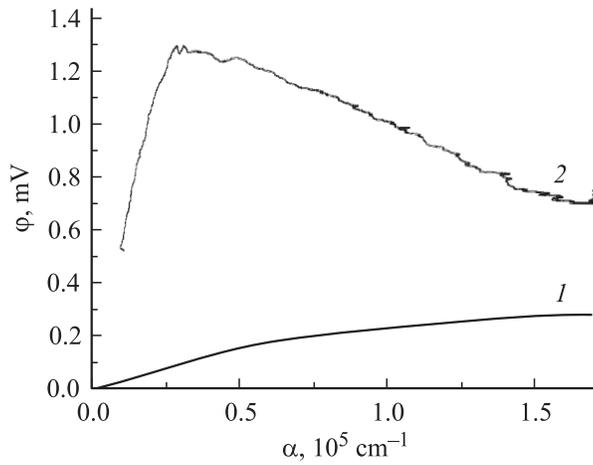


Рис. 3. Зависимости фотоэдс от коэффициента поглощения пленок CuIn_3Se_5 , синтезированных без отжига (1) и с отжигом при 610 К в течение 20 мин (2).

экранирования и L близки к их значениям в пленках халькогенидов [5,6].

Согласно этим расчетам, при отсутствии существенного захвата носителей на поверхности пленки зависимость $\varphi(\alpha)$ является линейной в области слабого поглощения и стремится к насыщению в области сильного поглощения. При этом значение φ в области насыщения падает с увеличением S , а при наличии центров захвата носителей заряда на зависимости $\varphi(\alpha)$ наблюдается уменьшение φ с ростом α . В области слабого поглощения наклон зависимости $\varphi(\alpha)$ пропорционален квантовому выходу β фотогенерации носителей заряда и величине изгиба зон V .

Полученные нами зависимости $\varphi(\alpha)$ для исследуемых пленок приведены на рис. 3. Характер кривой 1 свидетельствует о том, что в стеклообразной пленке не происходит образования значительного количества центров захвата. В результате отжига существенно возрастает наклон $\varphi(\alpha)$ в области малых α , т.е. существенно увеличивается произведение βV , а в области больших α наблюдается уменьшение φ с ростом α , т.е. в процессе отжига образуется большое количество центров захвата и рекомбинации носителей заряда. Наличие большой концентрации центров захвата и рекомбинации носителей заряда у границы раздела (поверхности) характерно для пленок CuIn_xS_y и CuIn_xSe_y [7]. Полученные данные пока не позволяют разделить вклады β и V , это будет предметом дальнейших исследований.

5. Оптимизация технологического режима

Для конкретизации оптимальных (с точки зрения максимальной фоточувствительности) параметров синтеза были изготовлены две серии образцов. Часть образцов была отожжена при одинаковой температуре

($T_a = 610$ К), но с различной длительностью (20, 40 и 60 мин), другая часть образцов отжигалась при разных температурах T_a , но в течение одинакового времени (20 мин). Исследование их свойств показало, что увеличение времени отжига приводит к незначительному увеличению α в области $h\nu < 2.2$ эВ и практически не влияет на α в области $h\nu > 2.2$ эВ. Однако при этом происходит уменьшение φ в несколько раз, независимо от направления освещения.

Установлено, что увеличение T_a до 670 К приводит к увеличению α в области $h\nu < 2.2$ эВ и практически не влияет на $\alpha(h\nu)$ в области $h\nu > 2.2$ эВ. Максимальные значения фотоэдс наблюдаются в пленках, отожженных при 510–610 К (рис. 4).

Однако в интервале температур отжига, при которых наблюдаются максимальные значения фотоэдс, величина φ зависит от направления освещения (рис. 5). При

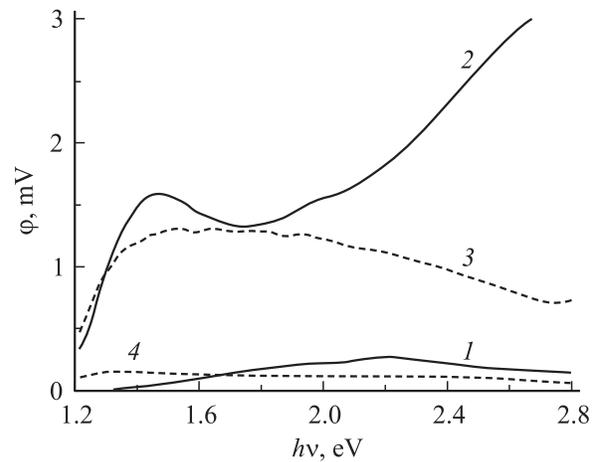


Рис. 4. Спектральные зависимости фотоэдс пленок CuIn_3Se_5 , отожженных в течение 20 мин при температурах 430 (1), 510 (2), 610 (3), 670 К (4). Освещение через электрод ИТО.

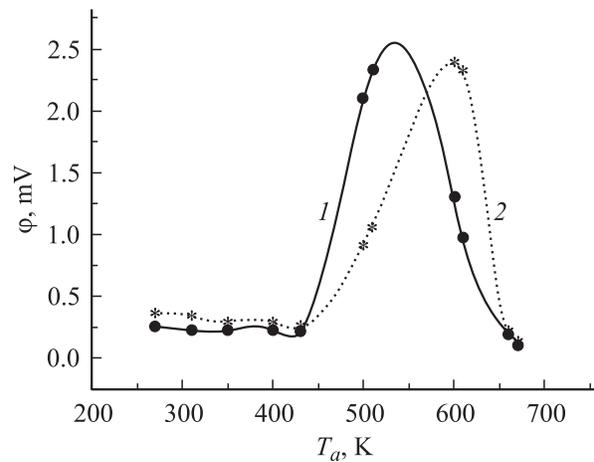


Рис. 5. Зависимости фотоэдс пленок CuIn_3Se_5 от температуры отжига при энергии квантов падающего света 2.4 эВ. 1 — освещение сквозь подложку (электрод ИТО), 2 — освещение свободной поверхности пленки.

освещении границы раздела пленки с ИТО максимальная фотоэдс наблюдается при $T_a = 510$ К (рис. 5, кривая 1), а при освещении свободной поверхности пленки — при $T_a = 610$ К (рис. 5, кривая 2).

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, при отжиге происходят два конкурирующих процесса — образование кристаллитов CuIn_3Se_5 и образование центров захвата и рекомбинации носителей. Эффективность образования этих центров на границе раздела с ИТО и у свободной поверхности различна, вследствие чего появляется зависимость оптимального значения T_a от направления освещения. Существенное уменьшение фотоэдс наблюдается при отклонении T_a от оптимального значения (рис. 5). Увеличение количества центров захвата и рекомбинации при повышении температуры отжига выше оптимальной T_a или при увеличении его продолжительности может быть вызвано различными причинами. Возможно, это связано со степенью закристаллизованности пленки, причем оптимальная фоточувствительность наблюдается, когда процесс кристаллизации не завершен — кристаллы имеют буферную стеклообразную прослойку (отсутствуют межкристалльные границы с соответствующими дефектами). Возможно, изменяется фазовый состав, происходит взаимодействие с остаточными газами. Выяснение данного вопроса требует дальнейших исследований.

6. Заключение

При лазерном напылении из мишени CuIn_3Se_5 на подложки при комнатной температуре формируются стеклообразные пленки исходного состава. При лазерном напылении на нагретые подложки с увеличением температуры в пленках растет доля кристаллической фазы, но существенно уменьшается содержание Se.

Фоточувствительные пленки CuIn_3Se_5 практически стехиометрического состава можно получить лазерным напылением в вакууме на подложки при комнатной температуре с последующим отжигом в вакууме.

При увеличении температуры отжига или времени отжига фоточувствительность пленок проходит через максимум. Найдены оптимальные параметры отжига — 20 мин при 570 К. Увеличение фоточувствительности при отжиге вызвано процессом кристаллизации изначально аморфных пленок. Причина последующего уменьшения фоточувствительности при повышении степени термического воздействия связана с увеличением концентрации центров захвата и рекомбинации носителей заряда.

Работа выполнена при поддержке гранта INTAS 03-51-4561.

Авторы выражают благодарность О. Волобуевой (Таллинский технический университет) за проведение исследований на сканирующем электронном микроскопе.

Список литературы

- [1] A. Goetzberger, Ch. Hebling, H.W. Schock. *Mater. Sci. Engin. R*, **40**, 1 (2003).
- [2] K. Ramanathan, G. Teeter, J.C. Keane, R. Noufi. *Thin Sol. Films*, **480–481**, 499 (2005).
- [3] И.А. Акимов, А.М. Мешков. *Изв. АН СССР*, **162**, 306 (1965).
- [4] C. Rincon, S.M. Wasim, G. Marin, A. Rincon, P. Bocaranda, C. Torres, G. Bacquet, G. Sanchez Perez. *Mater. Lett.*, **41**, 222 (1999).
- [5] Л.Н. Дмитрюк, М.А. Зуев, Ю.В. Крученко, М.А. Степанова. *Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.*, **23**, 78 (1992).
- [6] N.L. Dmitruk, Yu.V. Kryuchenko, V.G. Litovchenko, V.G. Popov, M.A. Stepanova. *Phys. Status Solidi A*, **124**, 183 (1991).
- [7] А.Б. Вербицкий, Я.И. Верцимаха, П.Н. Луцки, С.Л. Студзинский, С. Березнев, Ю. Койс. *ФТП*, **40**, 202 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

Peculiarities of optical and photoelectrical properties of CuIn_3Se_5 thin films prepared by laser deposition

E. Borisov, Ya. Vertsimaha⁺, P. Lutzik⁺, A. Tverjanovich, Yu. Tveryanovich

Laser Research Institute
of Saint-Petersburg State University,
198504 St. Petersburg, Russia

⁺ Institute of Physics
National Academy of Sciences of Ukraine,
03650 Kiev, Ukraine

Abstract Optical and photovoltaic properties of CuIn_3Se_5 films prepared by laser deposition and influence on them the temperature regime of the film synthesis were investigated. Composition of the films deposited on substrates at room temperature coincided with composition of the source target. Prepared under such conditions the films were glassy. Heating of substrate during deposition resulted in increase of crystal fraction and decrease of Se content in the films. Annealing of the CuIn_3Se_5 glassy films in vacuum at the temperature 700 K led to their crystallization without changing of composition. Photosensitivity of the films was maximum at annealing temperature ~ 510 –600 K.