

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

SENSOR MATERIALS

УДК 535.215, 621.383;
PACS 73.50.PZ, 78.20. — E;

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ CuIn_3Se_5 , ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО НАПЫЛЕНИЯ

Е. Борисов¹, Я. Верцимаха², П. Луцик², А. Тверьянович¹, Ю. Тверьянович¹

¹ НИИ Лазерных исследований Санкт-Петербургского государственного университета,
ул. Ульяновская д.5, Петродворец, Санкт-Петербург 198504, Россия.

²Институт физики НАН Украины, пр. Науки 46, Киев 03680, Украина.
e-mail yavertsi@iop.kiev.ua (Я.Верцимаха)

Аннотация

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ CuIn_3Se_5 , ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО НАПЫЛЕНИЯ

Е. Борисов, Я. Верцимаха, П. Луцик, А. Тверьянович, Ю. Тверьянович

Исследованы оптические и фотовольтаические свойства пленок, полученных импульсным лазерным испарением из мишени CuIn_3Se_5 в вакууме, на подложки с различной температурой и влияние отжига в вакууме при различных температурах на свойства исследуемых пленок.

При напылении пленок на нагретые подложки образуются кристаллиты CuIn_3Se_5 , но содержание Se уменьшается с увеличением температуры подложек. Наоборот, содержание Se практически сохраняется в пленках, нанесенных на подложки с комнатной температурой и после отжига в вакууме при температурах до 700 К. При этом, в процессе отжига образуются фоточувствительные поликристаллические пленки CuIn_3Se_5 стехиометрического состава. Максимальная фоточувствительность пленок получена при температурах отжига 510-600 К.

Ключевые слова: пленки CuIn_3Se_5 , фото-эдс, импульсное лазерное напыление.

Анотація

ФОТОЧУТЛИВІ ПЛІВКИ CuIn_3Se_5 , ОТРИМАНІ МЕТОДОМ
ІМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО НАПИЛЕННЯ*Є. Борисов, Я. Верцімаха, П. Луцик, А. Твер'янович, Ю. Твер'янович*

Досліджені оптичні та фотовольтаїчні властивості плівок, отриманих імпульсним лазерним випаровуванням з мішені CuIn_3Se_5 у вакуумі, на підкладки з різною температурою і вивчено вплив відпалу у вакуумі при різних температурах на властивості досліджуваних плівок.

При напиленні плівок на нагріті підкладки утворюються кристаліти CuIn_3Se_5 , але вміст Se зменшується зі збільшенням температури підкладок. Навпаки, вміст Se практично зберігається в плівках, нанесених на підкладки з кімнатною температурою і після відпалу у вакуумі при температурах до 700 К. При цьому, в процесі відпалу утворюються фоточутливі полікристалічні плівки CuIn_3Se_5 . Максимальна фоточутливість плівок отримана при температурах відпалу 510-600 К.

Ключові слова: плівки CuIn_3Se_5 , фото-ерс, імпульсне лазерне напилення.

Abstract

PHOTOSENSITIVE CuIn_3Se_5 FILMS PREPARED BY LASER PULSED DEPOSITION*E. N. Borisov, Ya. Vertsimakha, P. Lutsyk, A. Tverjanovich, Yu. S. Tveryanovich*

The optical and photovoltaic properties of the films prepared by pulsed laser deposition from CuIn_3Se_5 target in vacuum on the substrates with different temperatures and the influence of annealing in vacuum at different temperatures on the properties of the films was studied.

The CuIn_3Se_5 crystallites appear at the deposition of films on heated substrates, but the content of Se decreases in substrate temperatures increase. And on the contrary, the content of Se practically does not change in the films deposited on substrates at room temperatures and after annealing in vacuum at temperatures up to 700 K. At this the photosensitive polycrystalline CuIn_3Se_5 films form in the process of annealing. The maximal photosensitivity of the films is observed at annealing temperatures 510-600 K.

Key words: CuIn_3Se_5 films, photovoltage, laser pulsed deposition.

Введение

Наиболее перспективными фоточувствительными материалами для преобразования солнечной энергии на данный период являются поликристаллические структуры на основе CuInSe_2 и $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [1,2], для которых в 2005 году достигнута эффективность фотообразования солнечного света до 19.3% [2]. К недостаткам этой технологии следует отнести сильную зависимость состава пленок селенидов от температуры испарения [3,4], что сильно усложняет процесс получения гомогенных стехиометрических пленок вследствие изменения состава паров при испарении из источника заданного состава. Вследствие этого сейчас ста-

новится актуальным поиск дешевых и простых технологий изготовления фоточувствительных слоев CuIn_xSe_y . Одним из таких способов является импульсное лазерное испарение, при котором состав паров не изменяется в процессе испарения [5,6].

Соединение CuIn_3Se_5 впервые обнаружено в начале 90-ых на поверхности CuInSe_2 [7]. Установлено, что эффективность солнечных элементов на основе CuInSe_2 увеличивается при наличии в таких структурах тонкого слоя CuIn_3Se_5 . Однако до сих пор не получены пленки CuIn_3Se_5 стехиометрического состава и не исследованы фотовольтаические свойства пленок CuIn_3Se_5 .

Методика измерений

Состав исследуемых пленок контролировался с помощью энергорассеивающей рентгеновской спектроскопии (EDS) на приставке для EDS к электронному микроскопу Leo Supra 35. Фазовый состав определялся на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4м. Оптические свойства исследовались с помощью двухлучевого спектрофотометра Hitachi M356.

Фото-эдс (ФЭ) пленок исследовались методом Бергмана, усовершенствованного Акимовым [8]. Измерения спектральных зависимостей ФЭ проводились с помощью монохроматора МДР-4. ФЭ измерялась фазочувствительным селективным Unipan-232В нановольтметром с высокоомным предусилителем (частота модуляции 80 Гц). Из выхода нановольтметра сигнал подается через интерфейсную плату АЦП-ЦАП на компьютер. Спектральное распределение мощности света на выходе монохроматора измеряется пироприемником, который устанавливался на место образца. Измеренные спектры ФЭ перерасчитывались на одинаковое количество падающих на образец квантов света.

Технология получения пленок

При напылении пленок использовался XeCl эксимерный лазер с длиной волны излучения 308 нм, длительностью импульса 20 нс и энергией 0.01-0.04 Дж/импульс [5]. Для определения лучшего способа получения стехиометрических пленок CuIn_3Se_5 были изготовлены две серии пленок. В первой серии пленки напылялись на подложки, температура которых (T_p) задавалась в диапазоне 420-610 К, а термическая обработка не проводилась. Во второй серии мы напыляли пленки на подложки при $T_p = 300\text{К}$, а затем, без нарушения герметичности вакуумной камеры, проводили отжиг пленок 20-60 минут при заданной температуре T_o .

Пленки, полученные при $T_p = 300\text{К}$, были стеклообразные и рентгеноаморфны. При увеличении T_p до 610К возрастала доля кристаллической фазы и уменьшалось содержание Se от 43 до 20 %. Во второй серии содержание Se оставалось неизменным независимо от T_o в диапазоне 410-610К. На рентгенограмме пленок после отжига при $T_o = 590\text{К}$ наблюдаются только рефлексы кристаллической фазы. Поэ-

тому ниже будут описаны только свойства пленок, напыленных при $T_p = 300\text{К}$ и последующего отжига в вакууме при заданной T_o .

Оптические свойства пленок

Спектры поглощения (СП) полученных нами пленок до и после отжига приведены на рис.1. Как видим, в СП пленок, полученных при $T_p = 300\text{К}$ (рис.1, кр.1) практически отсутствует поглощение света в области $h\nu < 1.6\text{эВ}$ ($\alpha < 10^3\text{см}^{-1}$), которое наблюдается в CuInSe_2 и селенидах In в кристаллическом состоянии [9,10].

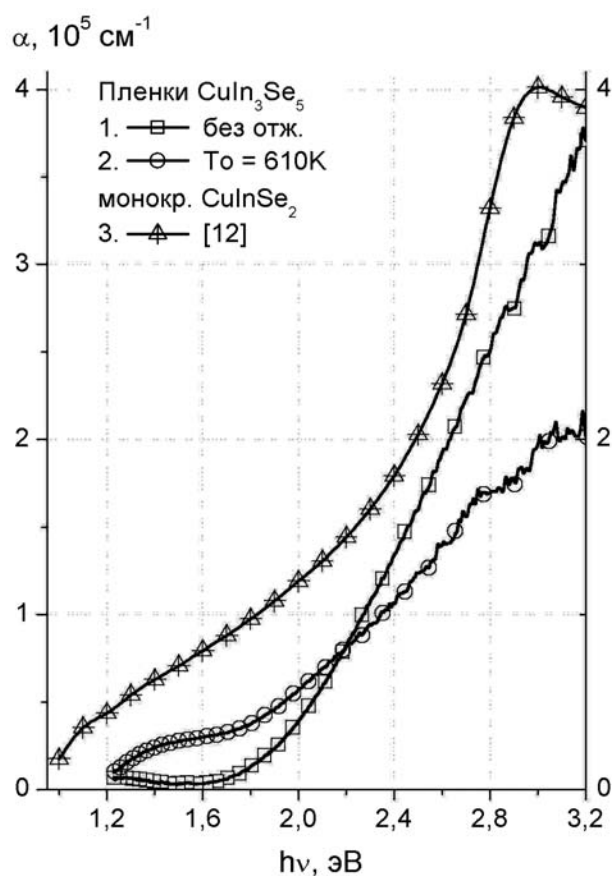


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения (α) пленок CuIn_3Se_5 , полученных лазерным напылением на подложки с температурой 300К, до (1) и после 20 мин отжига при $T_o = 610\text{К}$ в вакууме (2), и монокристалла CuInSe_2 [12] (3).

СП полученных пленок в области 1.6-3.0 эВ близкий к СП Se и CuSe_x [10]. Зависимость $\alpha(h\nu)$ этих пленок близка к экспоненциальной и в области $h\nu = 1.6-2.0\text{эВ}$ хорошо описывается зависимостью $\alpha \approx (h\nu - E_1)^{0.5}$, а при $h\nu > 2\text{эВ}$ — $\alpha \approx (h\nu - E_2)^2$ (рис.2), где значения ширины запрещенной зоны: $E_1 = 1.5$ и $E_2 = 2.2\text{эВ}$.

Полученные значения электронных переходов практически совпадают со значениями ширины запрещенной зоны Se и CuSe_2 [10,11], соответственно. Это позволяет предполагать, что в полученных стеклообразных пленках существуют связи Se-Se и Cu-Se, т.е. при $T_p = 300\text{K}$ уже образуются агрегаты Se и CuSe_x . Атомы In, вероятно, сосредоточены между агрегатами и играют роль “проводящих мостиков” между ними. На дифрактограммах стеклообразных пленок наблюдается гало и отсутствуют рефлексы, которые свидетельствуют об упорядоченности структуры.

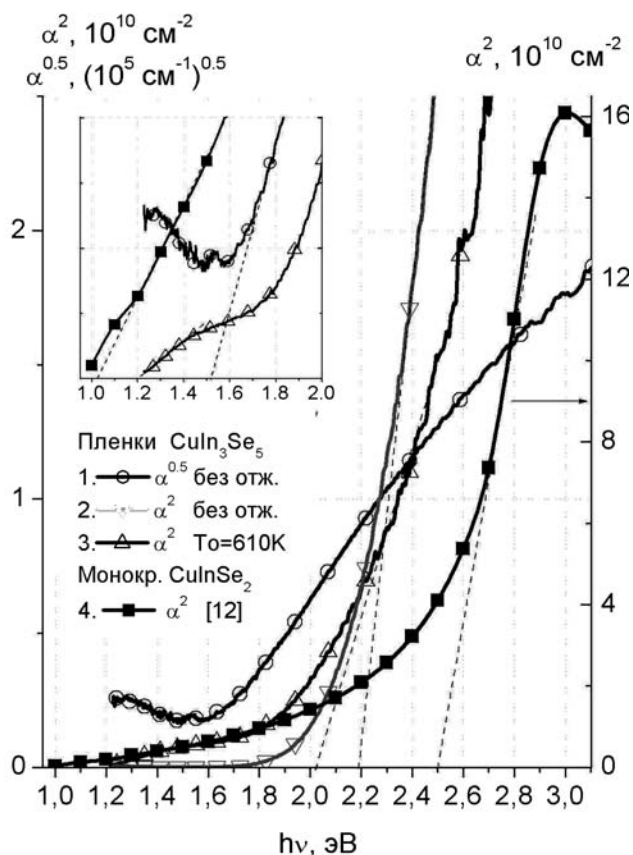


Рис. 2. Спектральные зависимости $\alpha^{0.5}$ (1) и α^2 (2-4) пленок CuIn_3Se_5 , полученных лазерным напылением на подложки с температурой 300К, до (1,2) и после отжига при $T_o = 610\text{K}$ в течении 20 мин в вакууме (3), и монокристалла CuInSe_2 [12] (4).

В результате отжига исследуемых пленок на протяжении 20 мин при $T_o = 610\text{K}$ возрастает поглощение в области 1.2-1.6 эВ и уменьшается при $h\nu > 2.2$ эВ (рис.1, кр.2). СП отожженных пленок подобен СП монокристаллов CuInSe_2 (рис. 1, кр.3) и хорошо описывается зависимостью $(h\nu - E_3)^{0.5}$ в области 1.2-1.8 эВ и $\alpha \approx (h\nu - E_4)^2$ в области 2-3 эВ. Значение E_3 практически совпадает со значением ширины запрещенной

зоны пленок CuIn_3Se_5 , полученных методом импульсного испарения [13]. Следовательно, после отжига получены пленки CuIn_3Se_5 , СП которых описываются двумя электронными переходами с энергиями 1.2 и 2.0 эВ (рис.2) отличающимися от энергии переходов в пленках CuInSe_2 (1.0 и 2.5 эВ, соответственно).

Преимущественное образование микрокристаллов CuIn_3Se_5 при таком отжиге подтверждается рентгеновским фазовым анализом (РФА).

Фотовольтаические свойства пленок

Измерения ФЭ (ϕ) стеклообразной пленки CuIn_3Se_5 при освещении излучением светодиода с $h\nu = 2.18$ эВ показали наличие существенной вольт-ваттной фоточувствительности (3-4 В/Вт), которая не зависит от направления освещения. Для начала проанализируем $\phi(h\nu)$, регистрируемую при освещении границы раздела ИТО/пленка — ϕ_c , так как на нее не должна влиять адсорбция атомов воздуха на свободной поверхности пленок (рис.3).

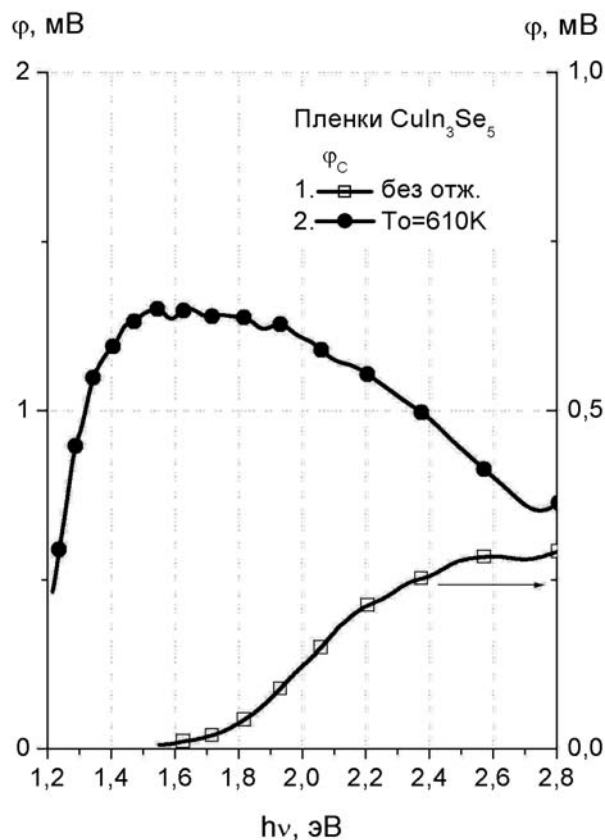


Рис. 3. Спектральные зависимости ϕ_c , пленок CuIn_3Se_5 , полученных лазерным напылением на подложки при температуре 300К до (1) и после 20 мин отжига при $T_o = 610\text{K}$ в вакууме (2).

Результаты измерения $\varphi_c(h\nu)$ показали, что φ_c хорошо коррелирует с коэффициентом поглощения пленок (рис.3, кр.1; рис.1, кр.1).

В результате 20 мин. отжига при $T_0 = 610$ К происходит сильное увеличение φ_c , особенно в области 1.2-1.6 эВ (рис.3, кр.2), которое достигает максимума при $h\nu \approx 1.5$ эВ (> 50 В/Вт), и уменьшение φ_c в области $h\nu > 2.2$ эВ. Следовательно, при отжиге происходит образование кристаллитов CuIn_3Se_5 , квантовая эффективность фотогенерации носителей заряда в которых существенно больше, чем агрегатов Se и CuSe_x в стеклообразной пленке.

В общем случае $\varphi(h\nu)$ зависит от соотношения многих параметров (дебаевская длина экранирования, длина диффузии неосновных носителей заряда (экситонов), толщина области пространственного заряда, скорость поверхностной рекомбинации и коэффициенты захвата носителей заряда у границы раздела). Для объяснения измеренных нами фотовольтаических эффектов наиболее корректно воспользоваться результатами расчета φ для пленок с малой длиной диффузии носителей заряда [14], в которых концентрация свободных носителей заряда и длина диффузии носителей заряда близки к их значениям в пленках халькогенидов [9-11].

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 ФЭ в области насыщения уменьшается при увеличении скорости поверхностной рекомбинации, а при наличии центров захвата носителей заряда на зависимости $\varphi(\alpha)$ наблюдается уменьшение φ с увеличением α . При этом в области слабого поглощения наклон на зависимости $\varphi(\alpha)$ пропорционален произведению квантового выхода фотогенерации носителей заряда на величину изгиба зон: $\beta \cdot \Upsilon$.

Полученные нами зависимости $\varphi_c(\alpha)$ для исследуемых пленок до и после отжига приведены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что до отжига на границе раздела ИТО/стеклообразная пленка скорость рекомбинации незначительная и не образуются центры захвата. В результате отжига существенно возрастает наклон $\varphi(\alpha)$ в области малых α , т.е. существенно увеличивается произведение $\beta \cdot \Upsilon$, а в области больших α наблюдается уменьшение φ с ростом α , т.е. в процессе отжига образуются большая концентрация, как

центров захвата, так и рекомбинации носителей заряда. Наличие большой концентрации центров захвата и рекомбинации носителей заряда у границы раздела характерно для пленок CuInS_2 [10].

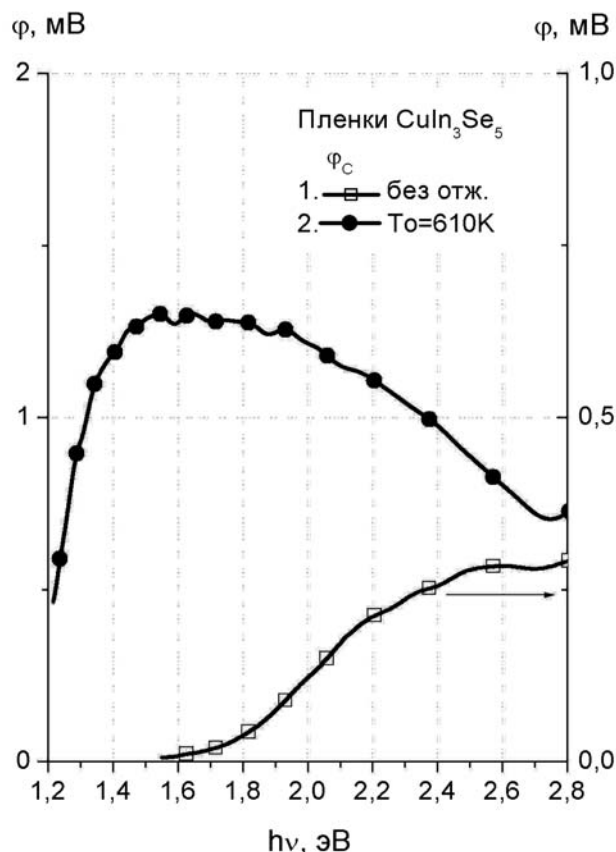


Рис. 4. Зависимости φ_c от коэффициента поглощения α пленок CuIn_3Se_5 изготовленных при $T_p = 300\text{K}$, до (1) и после отжига длительностью 20 мин при $T_0 = 610$ К (2).

Оптимизация технологического режима

Для получения максимальной ФЭ были изготовлены образцы при различной длительности отжига (20, 40 и 60 мин) с одинаковой $T_0 = 610$ К и при разных T_0 в течении одинакового времени (20 мин). Увеличение времени отжига приводит к уменьшению φ независимо от направления освещения. Поэтому в дальнейшем отжиг пленок проводился при различных температурах в течении 20 мин. Однако в интервале T_0 от 480 до 620 К, ФЭ зависит от направления освещения (рис.6) — при освещении границы раздела с ИТО максимальное φ наблюдается при $T_0 = 510\text{K}$ (рис.6, кр.1), а при освещении свободной поверхности — при 590К (рис.6, кр.2).

Следовательно, при отжиге пленок происходят два конкурирующие процесса — образование кристаллитов CuIn_3Se_5 и формирование центров захвата и рекомбинации у границы раздела с ИТО и у свободной поверхности. Эффективность образования этих центров на границе раздела и свободной поверхности различна, вследствие чего и появляется зависимость оптимального значения T_0 от направления освещения (вклада соответствующей границы раздела). Уменьшение ϕ с увеличением $h\nu$ (рис.5) при $T_0 > 610$ К может быть обусловлено увеличением концентрации центров захвата и рекомбинации носителей заряда (структурных дефектов). Процесс уменьшения ϕ_c с увеличением T_0 начинается при более низких температурах (500 К, рис.6). Следовательно, появление этих примесей может быть обусловлено и диффузией атомов с ИТО электрода. В пользу такой гипотезы свидетельствует дальнейшее увеличение α в области $h\nu < 1.8$ эВ. Конкуренция этих двух процессов также приводит к уменьшению ϕ при увеличении длительности отжига.

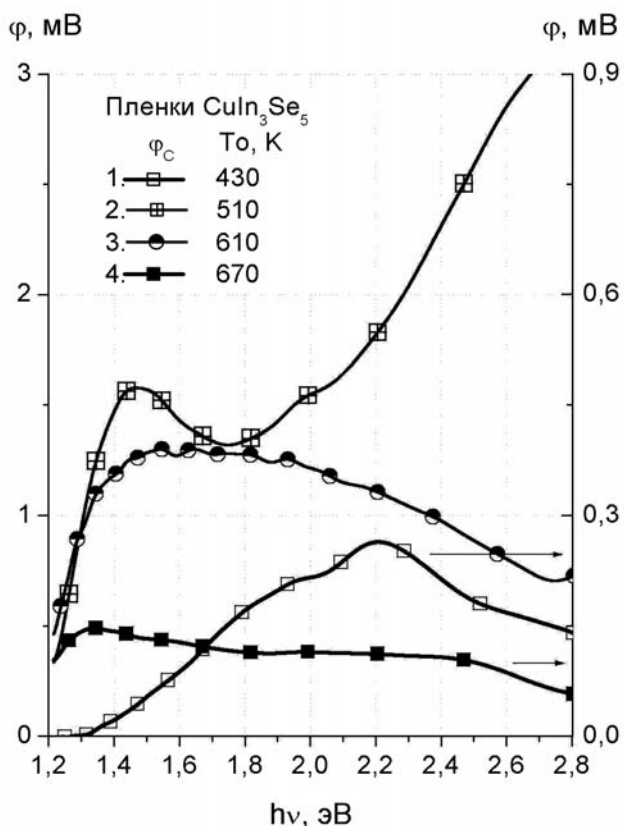


Рис. 5. Спектральные зависимости ϕ_c пленок CuIn_3Se_5 полученных лазерным напылением при $T_{п} = 300$ К и после 20 мин отжига в вакууме при $T_0 = 430$ (1), 510 (2), 610 (3), и 670 К (4).

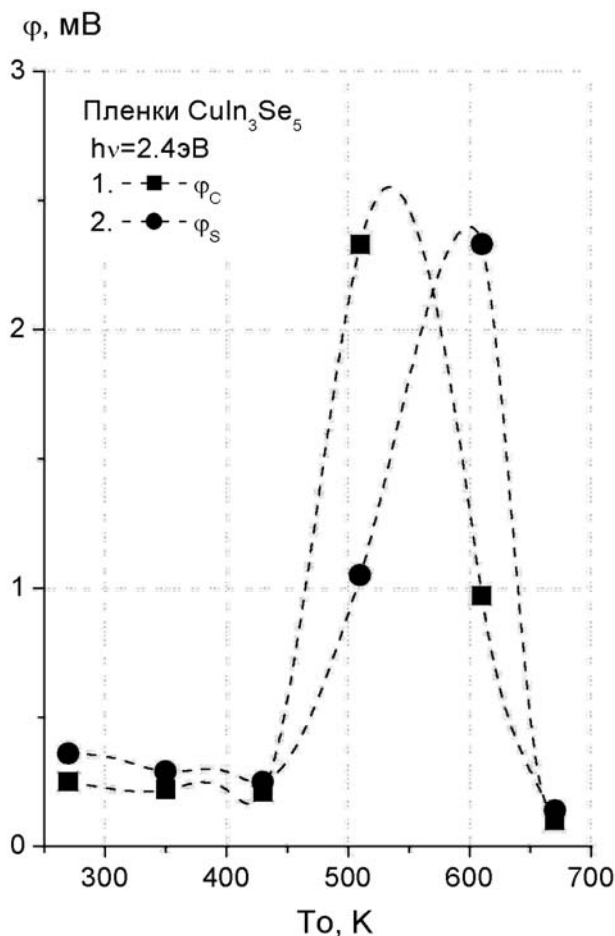


Рис. 6. Зависимости ϕ_c и ϕ_s при освещении с $h\nu = 2.4$ эВ для пленок CuIn_3Se_5 , полученных при $T_{п} = 300$ К, от температуры последующего отжига в вакууме.

Заключение

При импульсном лазерном напылении CuIn_3Se_5 на подложки с температурой 300К полученные стеклообразные, квазиаморфные пленки, которые эффективно поглощают свет и фоточувствительны при $h\nu > 1.6$ эВ. Это обусловлено тем, что при комнатной температуре подложки уже образуются связи Se-Se и Cu-Se, т.е. небольшие агрегаты из этих атомов, а квазисвободные атомы In, вероятно, образуют проводящие мостики между этими агрегатами. При увеличении температуры подложек образуются кристаллиты CuIn_3Se_5 , но при этом происходит существенное уменьшение содержания Se.

Однако фоточувствительные пленки CuIn_3Se_5 практически стехиометрического состава можно получить лазерным напылением в вакууме на подложки с температурой 300К

и последующего отжига в вакууме при температурах 450-650К. При отжиге возрастает фоточувствительность и поглощение в области 1.2-1.6 эВ и образуются кристаллиты CuIn_3Se_5 . Максимальная фоточувствительность достигнута при температурах отжига 550-620 К. Полученные импульсным лазерным испарением из мишени CuIn_3Se_5 пленки после отжига в вакууме могут быть использованы для разработки структур, фоточувствительных в широкой спектральной области (1.2-3.2 эВ), в т.ч. солнечных элементов.

Благодарность

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

Список цитированной литературы

- Goetzberger A., Hebling Ch., Schock H.W. Photovoltaic materials, history, status and outlook // *Materials Science and Engineering R*. — 2003. — V.40. — P. 1-46.
- Ramanathan K., Teeter G., Keane J.C., Noufi R. Properties of high-efficiency CuInGaSe_2 thin film solar cells // *Thin Solid Films*. — 2005. — V.480-481. — P. 499-502.
- Klenk M., Schenker O., Alberts V., Bucher E. Properties of flash evaporated chalcopyrite absorber films and solar cells // *Thin Solid Films*. — 2001. — V.387. — P. 47-49.
- Sakata H., Ogawa H. Optical and electrical properties of flash-evaporated amorphous CuInSe_2 films // *Solar Energy Mater. Solar Cells*. — 2000. — V.63. — P. 259-265.
- Tverjanovich A., Borisov E.N., Vasilieva E.S., Tolchko O.V., Vahhi I.E., Bereznev S., Tveryanovich Yu.S. CuInSe_2 thin films deposited by UV laser ablation // *Solar Energy Mater. Solar Cells*. — 2006. — V.90. — P. 3624-3632.
- Yoshida A., Tanahashi N., Tanaka T., Demizu Y., Yamamoto Y., Yamaguchi T. Preparation of CuInSe_2 thin films with large grain by excimer laser ablation // *Solar Energy Mater. Solar Cells*. — 1998. — V.50. — P. 7-12.
- Schmid D., Ruckh M., Grunwald F., Schock H.W. Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe_2 // *J. Appl. Phys.* — 1993. — V.73. — P. 2902-2909.
- Акимов И.А., Мешков А.М.. Определение знака заряда носителей фототока конденсаторным методом // *Доклады Академии Наук СССР*. — 1965. — Т.162. — С. 306-309.
- Вербицкий А.Б., Верцимаха Я.И., Луцик П.Н., Студзинский С.Л. Березнев С. Койс Ю. Свойства поверхности CuInS_2 и влияние на них органических слоев // *Физика и Техника Полупроводников*. — 2006. — Т.40. — №2. — С. 202-206.
- Физико-химические свойства полупроводниковых материалов. Справочник. — М.: Наука. — 1979.
- Chopra K.L., Das S.R., *Thin Film Solar Cells*. — New York: Plenum Press. — 1983. — С. 436.
- Alonso M.I., Wakita K., Pascual J., M. Garriga, N. Yamamoto. Optical functions and electronic structure of CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , and CuGaS_2 // *Phys. Rev. B*. — 2001. — V.63. — P. 075203.
- Malar P., Kasiviswanathan S. Characterization of stepwise flash evaporated CuIn_3Se_5 films // *Solar Energy Mater. Solar Cells*. — 2005. — V.85. — P. 521-533.
- Дмитрюк Н.Л., Зуев В.А., Крюченко Ю.В., Степанова М.А. Поверхностные фотоэлектрические явления в биполярных полупроводниках с малой длиной диффузии // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. — 1992. — Т.23. — С. 78-83.