

PACS numbers: 72.40.+w, 73.50.Pz, 78.40.Ri, 78.66.Tr, 81.05.ub, 81.05.uj, 88.40.H-

Исследование оптических и электрических характеристик плёнок на основе углеродных материалов для фотопреобразователей

С. О. Рудченко, В. В. Стариков, В. Е. Пуха

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21,
61002 Харьков, Украина*

В работе представлены результаты оптических исследований тонких плёнок ИТО, фуллерена C_{60} и алмазоподобных углеродных (DLC) плёнок в качестве функциональных слоёв фотоэлектрических преобразователей. По экспериментально полученным зависимостям рассчитаны спектры поглощения и определена оптическая ширина запрещённой зоны плёнок ИТО, C_{60} и DLC. Была синтезирована многослойная система ИТО/DLC/ C_{60} /Ag, способная генерировать фото-эдс.

У роботі представлено результати оптичних досліджень тонких плівок ІТО, фуллерену C_{60} і алмазоподібних вуглецевих (DLC) плівок як функціональних шарів фотоелектричних перетворювачів. За експериментально одержаними залежностями розраховано спектри вбирання та визначено оптичну ширину забороненої зони плівок ІТО, C_{60} і DLC. Було синтезовано багатопшарову систему ІТО/DLC/ C_{60} /Ag, здатну генерувати фото-ерс.

The results of optical investigations of ITO and C_{60} thin films and diamond-like carbon (DLC) films as functional layers of photovoltaic converters are presented. The absorption spectra are calculated, and the optical band gap of ITO, C_{60} and DLC films are determined, using experimentally obtained transmission and reflection spectra. The multilayer ITO/DLC/ C_{60} /Ag system manifesting photovoltaic effect is synthesized.

Ключевые слова: фуллерен, алмазоподобная углеродная плёнка, коэффициент поглощения, ширина запрещённой зоны, вольтамперная характеристика.

(Получено 16 ноября 2011 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Наиболее эффективным способом преобразования энергии Солнца является использование полупроводниковых фотоэлектрических преобразователей (ФЭП), поскольку это прямой, одноступенчатый переход энергии [1].

Для создания солнечных элементов наиболее подходящими являются полупроводниковые материалы со значениями энергии запрещенной зоны в интервале 1–2 эВ. В настоящее время растет интерес к материалам на основе углерода, в частности пленкам C_{60} и алмазоподобным углеродным (DLC) пленкам, для использования в таких элементах и других электронных устройствах [2].

Предполагается, что пленки фуллерена C_{60} и структуры на их основе из-за сверхбыстрого переноса фотоиндуцированного заряда обладают высокой эффективностью преобразования энергии. По оптическим и электронным свойствам кристаллы и тонкие пленки чистого C_{60} ведут себя подобно полупроводникам *n*-типа и одновременно сохраняют особенности, связанные с молекулярной структурой. Установлено, что фуллерен C_{60} имеет ширину запрещенной зоны $\cong 1,6$ эВ. Этот параметр может изменяться в зависимости от симметрии молекулы. Кроме того, для пленок C_{60} характерна относительно высокая фотопроводимость [3].

Аморфный углерод, содержащий существенное количество sp^3 связей, известен как алмазоподобный углерод (DLC) [4]. Структура таких пленок и соотношение в них sp^3 - и sp^2 -связей являются функцией температуры подложки и существенно связаны с параметрами осаждаемых частиц (энергия, плотность потока, прекурсор состава и т.д.). Для получения DLC-пленок при комнатной температуре (*RT*) используются пучки ионов углерода, и для различных методов их генерации (вакуумная дуга, лазерное напыление и т.д.) оптимальная энергия составляет около 100 эВ.

DLC-пленки представляют большой интерес из-за уникального сочетания свойств: высокая твердость, низкий коэффициент трения, прозрачность в ИК-области спектра, химическая инертность, возможность вариации ширины запрещенной зоны и типа проводимости в зависимости от условий синтеза и при легировании.

В данной работе исследуются оптические и электрические свойства пленок C_{60} , алмазоподобных пленок (DLC) и ИТО используемых в качестве функциональных слоев для ФЭП.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве проводящего прозрачного контакта применялись пленки ИТО (In_2O_3 с 10% SnO_2), полученные путем магнетронного распыления в вакууме на стеклянную подложку, толщиной $t = 0,4$ мкм.

Для получения пленок C_{60} и алмазоподобных пленок (DLC) в качестве источника материала использовался порошок фуллерена C_{60} с чистотой 99,5% (NeoTechProduct, Санкт-Петербург, Россия). Перед использованием порошок фуллерена очищался с помощью вакуумной дистилляции.

Пленки C_{60} толщиной 1200 Å были получены с использованием технологии вакуумного термического осаждения из фуллерена чистотой 99,5%. Давление в вакуумной камере составляло $P = 5 \cdot 10^{-6}$ Торр, скорость осаждения 1 Å/с.

Пленки DLC были получены осаждением из ионного пучка со средней энергией ионов C_{60} $E = 5$ кэВ при температуре подложки 100°C. Пленки имели толщину $t = 740$ Å, и обладали проводимостью p -типа. Давление в вакуумной камере составляло $P = 6 \cdot 10^{-6}$ Торр, скорость осаждения 1 Å/с.

Измерения оптических характеристик пленок осуществлялось с помощью спектрофотометра СФ-26 в интервале длин волн $\lambda = 300$ –1200 нм. Снимались спектральные зависимости коэффициента отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$. Для устранения влияния стеклянной подложки при съемке спектров $T(\lambda)$ в канал сравнения устанавливалась подложка без пленки.

Для измерения спектров $R(\lambda)$ использовалась приставка ПЗО-2, обеспечивающая двойное отражение света от поверхности экспериментальных образцов. Расчет коэффициента отражения проводился по формуле $R = 10\sqrt{B}$, где B — отсчет по шкале измерительного прибора.

Нанотвердость и модуль упругости DLC-пленок измерялись наноиндентором МТС G200 с использованием алмазного наконечника Берковича ($R < 20$ нм). Использовалась методика непрерывного сканирования по глубине, что позволяло регистрировать модуль упругости и твердость в зависимости от глубины проникновения индентора.

Измерение спектров комбинационного рассеяния проводилось в геометрии обратного рассеяния используя прибор JY LabRam HR, оснащенный детектором ССД с охлаждением жидким азотом. Спектры были получены с использованием линии 514,5 нм аргоно-ионного лазера.

Электрическое сопротивление пленок оценивалось двух зондовым методом.

Для экспериментальных многослойных образцов стекло/ITO/DLC/ C_{60} /Ag снимались вольтамперные характеристики.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные зависимости коэффициентов отражения $R(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ для пленок ITO, C_{60} и DLC приведены на рис. 1 а, б, в

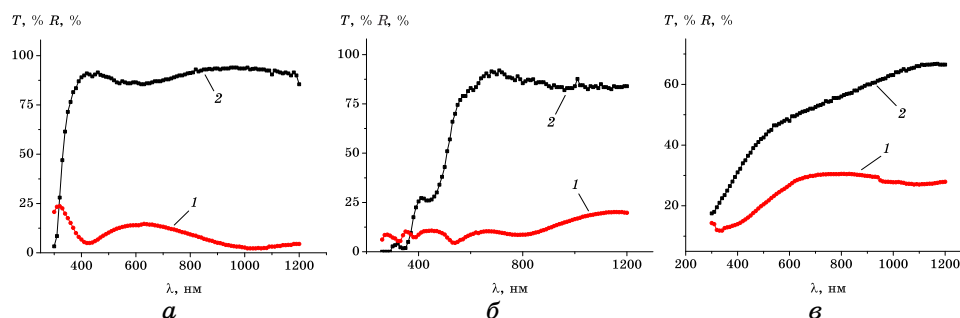


Рис. 1. Спектры отражения (1) и пропускания (2): (а) пленки ИТО, (б) пленки C_{60} , (в) DLC-пленки.

соответственно. Как видно из рисунка, пленка ИТО характеризуется коэффициентом отражения порядка 10–14% в видимой области спектра (рис. 1, а, кривая 1), который возрастает в УФ-области. Коэффициент пропускания пленок составляет $T = 85\text{--}90\%$ в спектральном диапазоне 1200–390 нм.

Пленка C_{60} характеризуется достаточно высоким коэффициентом отражения в ИК области $\cong 20\%$ (рис. 1, б, кривая 1), который уменьшается в видимой области спектра вплоть до УФ-диапазона. Спектр пропускания пленки C_{60} представлен на рис. 1, б, кривая 2. В видимой области спектра коэффициент пропускания составлял 80–90% и по мере приближения к области УФ уменьшался. На зависимостях $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$ наблюдаются максимумы и минимумы интенсивности, связанные с интерференцией излучения.

Пленка DLC характеризуется достаточно высоким коэффициентом отражения в ИК и видимой области до $\lambda \cong 500$ нм (рис. 1, в, кривая 1), который составляет 20–30%, и падает при уменьшении λ . Коэффициент пропускания пленки DLC (рис. 1, в, кривая 2) в ИК и видимой области спектра составлял 55–65% и затем уменьшался вплоть до ультрафиолетовой области, соответствующей межзонным переходам.

Достаточно высокие коэффициенты зеркального отражения всех исследуемых пленок обусловлены их слабо выраженным рельефом. Интерференционные пики, присутствующие на спектрах отражения пленок, свидетельствует об их однородности по площади.

Для определения оптической ширины E_g запрещенной зоны тонких пленок ИТО, C_{60} , DLC нами было использовано следующее соотношение, справедливое для прямозонных полупроводников:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

где A — некоторая константа, зависящая от эффективной массы но-

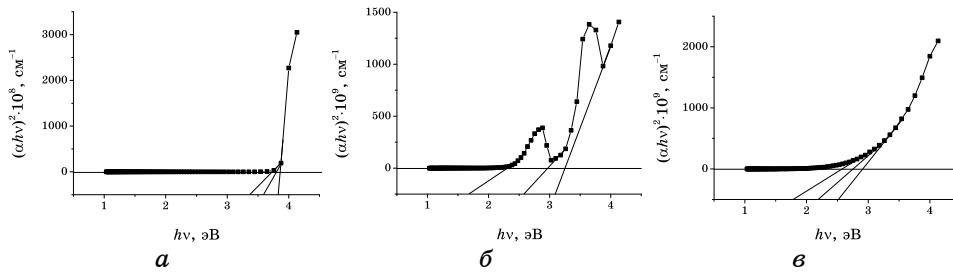


Рис. 2. Определение оптической ширины запрещенной зоны: (а) пленки ИТО, (б) пленки C₆₀, (в) DLC-пленки.

сителей заряда в материале; $h\nu$ — энергия оптических квантов; α — коэффициент поглощения материала.

Из этого соотношения следует, что экстраполяция линейной части графика на ось энергий позволяет определить ширину запрещенной зоны полупроводников. Коэффициенты поглощения пленок при различных длинах падающего излучения, необходимые для расчета E_g , находились нами по спектрам пропускания и отражения света с использованием соотношения

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{R^2} \left(-\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right) \right). \quad (2)$$

Как показывают расчеты, коэффициент поглощения полученных пленок C₆₀ в области энергий излучения превышающих ширину запрещенной зоны составлял $\alpha = 1 \cdot 10^4 - 7 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. Для DLC-пленок $\alpha = 7 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$.

На рисунке 2 приведены зависимости коэффициента поглощения в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, которые использовались для определения ширины запрещенной зоны пленок ИТО, C₆₀ и DLC. Как видно из рисунка эти зависимости в области энергий близких к красной границе фотоэффекта аппроксимируются прямыми линиями, а их пересечение с осью энергий позволяет определить E_g . В случае пленки ИТО (рис. 2, а) ширина запрещенной зоны составляла $E_g = 3,6 \text{ эВ}$.

На спектре пленки C₆₀ (рис. 2, б) было зафиксировано 3 характерных энергетических перехода [5, 6]. Расчет энергии переходов дал следующие значения: $E_{g1} = 1,7 \text{ эВ}$, $E_{g2} = 2,6 \text{ эВ}$, $E_{g3} = 3,1 \text{ эВ}$. Из них переход E_{g1} с энергией 1,7 эВ соответствует ширине запрещенной зоны пленки C₆₀. Данная пленка демонстрировала фоторезистивные свойства.

Согласно расчетам для пленок DLC ширина запрещенной зоны E_g составляла 2,26 эВ (рис. 2, в). Данные электронной микроскопии показывали, что пленки имели аморфную структуру и слабо развитый рельеф поверхности. Спектрометрия комбинационного рассея-

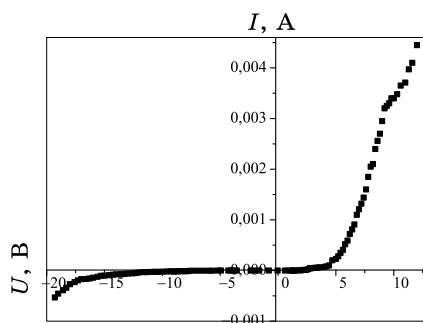


Рис. 3. Темновая вольтамперная характеристика системы стекло/ITO/DLC/C₆₀/Ag.

ТАБЛИЦА. Значения нанотвердости и модуля упругости DLC-пленки.

№ измерения	Модуль упругости, ГПа	Нанотвердость, ГПа
1	336,456	46,165
2	334,288	45,457
3	344,452	48,456
4	327,816	43,931
5	338,977	46,543

ния выявила значительную долю sp^3 связей (до 80%). Это указывает на то, что пленки были алмазоподобными, что подтвердилось наноиндентированием толстых пленок ($t = 1$ мкм) нанесенных на кремний. Величины нанотвердости и модуля Юнга DLC-пленки приведены в таблице. Среднее значение нанотвердости пленки составило 46 ГПа, а модуля Юнга — 336 ГПа.

На основе исследуемых пленок была получена система стекло/ITO/DLC/C₆₀/Ag, демонстрирующая фотовольтаический эффект. При освещении поверхности зафиксировано падение сопротивления образца на 2 порядка.

Для исследуемой системы снималась темновая вольтамперная характеристика, которая представлена на рис. 3.

Асимметрия вольтамперной характеристики указывает на то, что для системы стекло/ITO/DLC/C₆₀/Ag в зоне контакта слоев DLC и C₆₀ формируется $p-n$ -переход, способный эффективно сепарировать возбужденные светом носители заряда, что открывает перспективу создания на основе таких систем фотоэлектрических преобразователей.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были исследованы коэффициенты пропускания и отраже-

ния тонких пленок фуллерена C_{60} и алмазоподобных углеродных (DLC) пленок, на основе которых были рассчитаны спектры поглощения и оптическая ширина запрещенных зон материалов. Применение фоточувствительного слоя C_{60} в качестве одного из базовых слоев для фотопреобразователя эффективно из-за ширины запрещенной зоны данного материала, составляющей 1,7 эВ.

На основе исследуемых пленок была получена система стекло/ITO/DLC/ C_{60} /Ag, для которой между слоями C_{60} и DLC происходит образование $p-n$ -перехода, позволяющего осуществлять пространственное перераспределение фотогенерированного заряда. Сочетание фоточувствительности и $p-n$ -перехода в такой системе делает ее перспективной для создания фотоэлектрического преобразователя.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. К. Чопра, С. Дас, *Тонкопленочные солнечные элементы* (Москва: Мир: 1986).
2. D. Faiman, *Thin Solid Films*, No. 295: 283 (1997).
3. E. Katz, *Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion* (Ed. T. Soga) (Elsevier: 2006), p. 359.
4. W. Milne, *Semicond. Sci. Technol.*, No. 18: S81 (2003).
5. Г. И. Миронов, А. И. Мурзашев, *Физика твердого тела*, **53**, вып. 11: 2273 (2011).
6. В. В. Соболев, Е. Л. Бусыгина, *Физика твердого тела*, **41**, вып. 6: 1124 (1999).