

## Модификация свойств углеродных пленок для фотоэлектрических преобразователей

С.О. Рудченко\*, А.Т. Пугачёв, В.Е. Пуха, В.В. Стариков

Національний технічний університет «ХПИ», ул. Фрунзе 21, 61002 Харьков, Украина

(Получено 19.10.2012; опубликовано online 29.12.2012)

Для создания солнечных элементов наиболее подходящими являются полупроводниковые материалы со значениями энергии запрещенной зоны в интервале 1-2 эВ. К числу таких объектов относятся некоторые из аллотропных модификаций углерода, а также квантовые точки, на поверхности этих материалов, которые служат базой для создания новых оптоэлектронных устройств, основанных на наноструктурах. В данной работе представлены результаты исследования оптических свойств и структуры синтезированной многослойной системы алмазоподобная углеродная пленка/углеродные квантовые точки/пленка фуллерена C<sub>60</sub> (DLC/Qdots/C<sub>60</sub>).

**Ключевые слова:** Фуллерен, Алмазоподобные углеродные пленки, Квантовые точки, Спектры поглощения, Энергетические переходы.

PACS numbers: 78.66.Tr, 68.35.bp, 68.35.bj

### 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<sub>60</sub> и алмазоподобным углеродным (DLC) пленкам, для использования в таких элементах и других электронных устройствах [2].

Пленки фуллерена C<sub>60</sub> и структуры на их основе, из-за сверхбыстрого переноса фотоиндуцированного заряда, могут обладать высокой эффективностью преобразования энергии. По оптическим и электронным свойствам кристаллы и тонкие пленки чистого C<sub>60</sub> ведут себя подобно полупроводникам n-типа и одновременно сохраняют особенности, связанные с молекулярной структурой. Установлено, что фуллерен C<sub>60</sub> имеет ширину запрещенной зоны ~ 1,6 эВ. Этот параметр может изменяться в зависимости от симметрии молекулы [3].

Кроме фуллерита перспективным материалом для формирования функционального слоя в фотоэлектрических преобразователях являются алмазоподобные углеродные (DLC) пленки [4]. Такие пленки представляют большой интерес из-за уникального сочетания свойств: высокая твердость, низкий коэффициент трения, прозрачность в ИК области спектра, возможность вариации ширины запрещенной зоны и типа проводимости в зависимости от условий синтеза и при легировании. Одним из методов синтеза таких пленок является осаждение ускоренных фуллереновых молекул из ионизированного, либо нейтрального пучка.

В перечисленных углеродных пленках возможно формирование квантовых точек с характерными размерами от единиц до десятков нанометров во всех трех измерениях. Когда линейные размеры области

пространственной локализации частиц становятся меньше длины их свободного пробега в неограниченном материале, возникает эффект размерного квантования энергетических спектров этих частиц. Такие низкоразмерные системы служат базой для создания новых оптоэлектронных устройств, основанных на наноструктурах.

В данной работе исследуются оптические свойства и структура синтезированной многослойной системы алмазоподобная углеродная пленка/углеродные квантовые точки/пленка фуллерена C<sub>60</sub> (DLC/Qdots/C<sub>60</sub>).

### 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения C<sub>60</sub>, DLC пленок и квантовых точек в качестве источника материала использовался порошок фуллерена C<sub>60</sub> с чистотой 99,5 % (NeoTechProduct, Санкт-Петербург, Россия). Перед использованием порошок фуллерена очищался с помощью вакуумной дистилляции.

Пленки DLC были получены осаждением из масс-сепарированного ионного пучка со средней энергией ионов C<sub>60</sub>  $E = 5$  кэВ при температуре подложки  $T_s = 100$  °С. Квантовые точки были получены на DLC пленку при  $T_s = 400$  °С из пучка ускоренных ионов C<sub>60</sub> с энергией 5 кэВ. Предполагается, что один ион C<sub>60</sub> при соударении с поверхностью образует квантовую точку. Пленки C<sub>60</sub> были получены путем вакуумного термического напыления.

Микроскопические исследования структуры полученных DLC пленок были выполнены на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125К с разрешением 0,2 нм. Подготовка образцов для ПЭМ была выполнена путем химического травления кремниевой подложки в кислотной смеси HF: HNO<sub>3</sub> = 1 : 10 после осаждения пленки, затем пленки были промыты в деионизированной воде и помещены на медную сетку.

Нанотвердость и модуль упругости DLC пленок измерялись наноиндентором МТС G200 с использованием алмазного наконечника Берковича ( $R < 20$  нм). Использовалась методика непрерывного сканирова-

\* sveta\_rud87@mail.ru

ния 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 аргон-ионного лазера.

Измерения оптических характеристик  $C_{60}$ , DLC пленок и многослойной системы с квантовыми точками 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.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для  $C_{60}$  и DLC пленок были получены спектральные зависимости коэффициентов отражения  $R(\lambda)$  и пропускания  $T(\lambda)$ . Пленки показали достаточно высокую прозрачность в ИК и видимой области спектра.

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

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

где  $A$  – некоторая константа, зависящая от эффективной массы носителей заряда в материале;  $h\nu$  – энергия оптических квантов;  $\alpha$  – 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  $C_{60}$  в области энергий излучения превышающих ширину запрещенной зоны составлял  $\alpha = (1 \times 10^4 - 7 \times 10^5) \text{ см}^{-1}$ . Для DLC пленок  $\alpha = (7 \times 10^4 - 3 \times 10^5) \text{ см}^{-1}$ .

На рисунке 1 приведены зависимости коэффициента поглощения в координатах  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ , которые использовались для определения ширины запрещенной зоны пленок  $C_{60}$  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  $E_g$ .

На спектре пленки  $C_{60}$  (рис. 1а) было зафиксиро-

вано 3 характерных энергетических перехода [5, 6]. Расчет энергии переходов дал следующие значения:  $E_{g1} = 1,7$  эВ,  $E_{g2} = 2,6$  эВ,  $E_{g3} = 3,1$  эВ. Из них переход  $E_{g1}$  с энергией 1,7 эВ соответствует ширине запрещенной зоны пленки  $C_{60}$ . Данная пленка продемонстрировала фоторезистивные свойства.

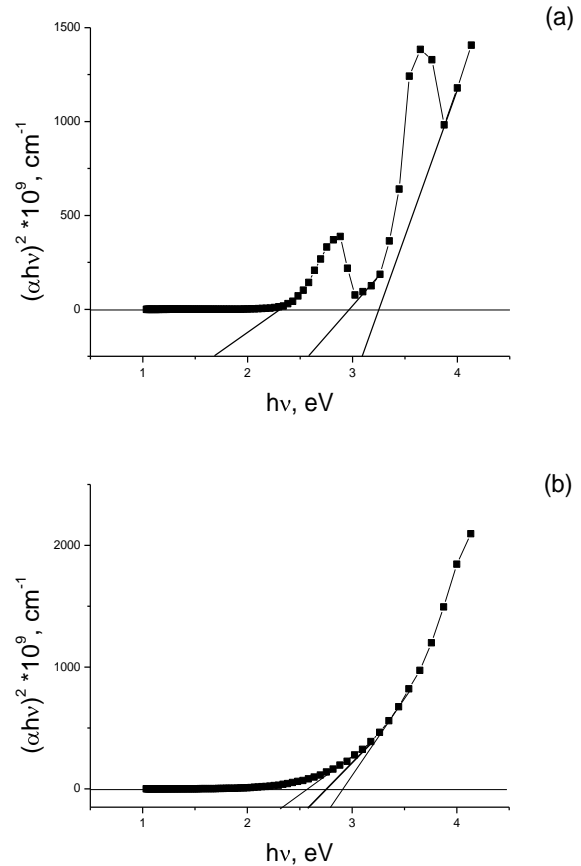


Рис. 1 – Определение оптической ширины запрещенной зоны: (а) пленки  $C_{60}$ , (б) DLC пленки

Согласно расчетам для пленок DLC ширина запрещенной зоны  $E_g$  составляла 2,5 эВ (рис. 1б). По данным электронографии и электронной микроскопии DLC пленки, полученные при температуре подложки 100 °С, и средней энергии ионов 5 кэВ, имели аморфную структуру и слабо развитый рельеф поверхности. Так были зафиксированы широкие гало соответствующие аморфной алмазоподобной фазе (рис. 2).

То, что пленки, полученные при 100 °С и  $E = 5$  кэВ, имели алмазоподобную структуру подтверждается также результатами исследования методом спектрометрии комбинационного рассеяния, которая показала значительную долю  $sp^3$ -связей (до 80 %), а также наноиндентированием толстых пленок ( $t = 1$  мкм), нанесенных на кремний. Среднее значение нанотвердости DLC пленки составило 46 ГПа, а модуля Юнга – 336 ГПа [7].

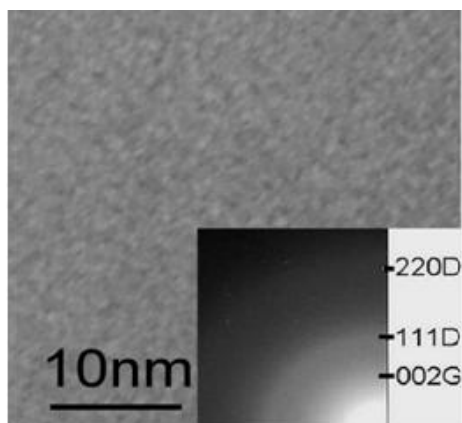


Рис. 2 – Микроскопический снимок и электроннограмма DLC пленки полученной при  $E = 5$  кэВ и  $T_s = 100$  °С

Квантовые точки были получены на исследованной DLC пленке при  $T_s = 400$  °С из пучка ускоренных ионов  $C_{60}$  с энергией 5 кэВ. Предварительно было установлено, что отжиг самой DLC пленки при  $T = 400$  °С не изменяет ее структуру. Затем на систему DLC/Qdots была нанесена тонкая пленка фуллерена  $C_{60}$  путем вакуумного термического напыления. Для оптических исследований было получено две системы, с квантовыми точками (DLC/Qdots/ $C_{60}$ ) и без (DLC/ $C_{60}$ ), в едином технологическом цикле.

На спектре поглощения синтезированной системы DLC/Qdots/ $C_{60}$  было зафиксировано 5 энергетических переходов с энергиями  $E_{g1} = 1,7$  эВ,  $E_{g2} = 2,18$  эВ,  $E_{g3} = 3$  эВ,  $E_{g4} = 3,8$  эВ и  $E_{g5} = 4,3$  эВ (рис. 3).

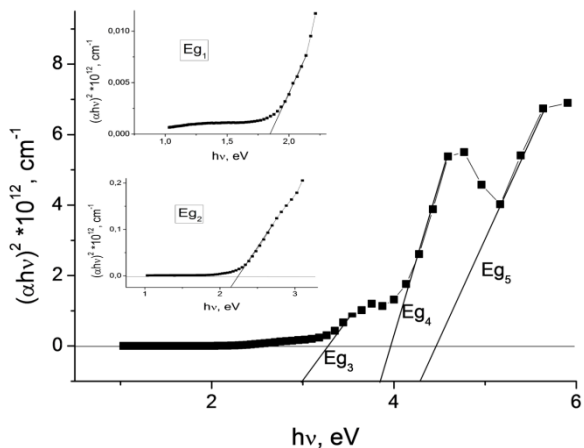


Рис. 3 – Определение оптической ширины запрещенных зон слоев системы DLC/Qdots/ $C_{60}$

Переходы 1, 3, 4 являются характерными для пленки  $C_{60}$ , а переход 2 соответствует ширине запрещенной зоны DLC пленки. В то время как на спектрах поглощения системы без квантовых точек

(DLC/ $C_{60}$ ) переходы 1, 2, 3, 4 сохраняются, а переход 5 отсутствует (рис. 4). Для лучшей визуализации энергетических переходов  $E_{g1}$  и  $E_{g2}$  для обеих многослойных систем на рисунках 3 и 4 приведены увеличенные изображения соответствующих участков спектра.

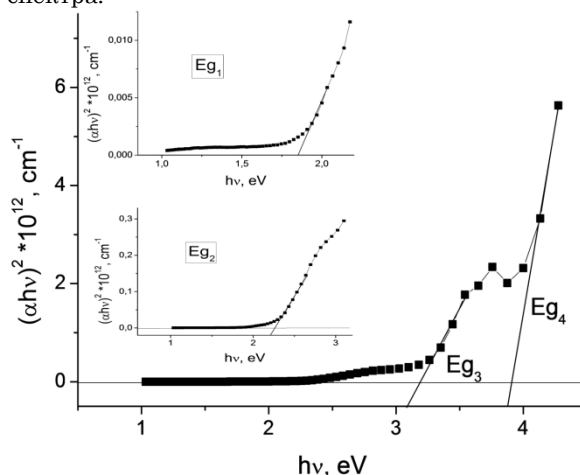


Рис. 4 – Определение оптической ширины запрещенных зон слоев системы DLC/ $C_{60}$

Следовательно, переход  $E_{g5}$  с энергией 4,3 эВ указывает на наличие в системе с квантовыми точками дополнительной структуры.

#### 4. ВЫВОДЫ

В работе были исследованы коэффициенты пропускания и отражения тонких пленок фуллерена  $C_{60}$  и алмазоподобных углеродных (DLC) пленок, на основе которых были рассчитаны спектры поглощения и оптическая ширина запрещенных зон материалов. Согласно расчетам оптическая ширина запрещенной зоны для  $C_{60}$  составляет  $\sim 1,7$  эВ, для DLC  $\sim 2,5$  эВ.

По данным электронографии и электронной микроскопии DLC пленки, полученные при температуре подложки 100 °С и средней энергии ионов 5 кэВ, имеют аморфную структуру и слабо развитый рельеф поверхности. На снимках поверхности был виден контраст, свойственный аморфным пленкам, а микродифракция представляла собой два гало с максимумами, характерными для аморфного углерода.

На основе исследованных  $C_{60}$  и DLC пленок были получены две многослойные системы в едином технологическом цикле, с квантовыми точками (DLC/Qdots/ $C_{60}$ ) и без них (DLC/ $C_{60}$ ), для которых были рассчитаны спектры поглощения и установлено наличие в системе с квантовыми точками дополнительной структуры с  $E_{g5} = 4,3$  эВ.

**Modification of the Properties of Carbon Films for Photovoltaic Converters**

S.O. Rudchenko, A.T. Pugachov V.E. Pukha, V.V. Starikov

*National Technical University "KPI", Frunze str., 21, 61002, Kharkov, Ukraine*

The semiconductor materials with values of energy band gap in the range of 1-2 eV are the most suitable for manufacturing solar cells. These objects include some of the carbon allotropic modifications, as well as quantum dots on the surface of these materials, which use as the basis for the creation of new optoelectronic devices based on nanostructures. This paper presents the investigations of optical properties and structure of synthesized multilayer system diamond-like carbon film/ carbon quantum dots/C<sub>60</sub>film (DLC/Qdots/C<sub>60</sub>).

**Keywords:** Fullerene, Diamond-like carbon films, Quantum dots, Absorption spectra, Energy transitions.

**Модифікація властивостей вуглецевих плівок для фотоелектричних перетворювачів**

С.О. Рудченко, А.Т. Пугачов, В.Е. Пуха, В.В. Старіков

*Національний технічний університет «ХПІ», вул. Фрунзе 21, 61002, Харків, Україна*

Для створення сонячних елементів найбільш відповідними є напівпровідникові матеріали зі значеннями енергії забороненої зони в інтервалі 1-2 еВ. До числа таких об'єктів відносяться деякі з алотропних модифікацій вуглецю, а також квантові точки, на поверхні цих матеріалів, що служать базою для створення нових оптоелектронних пристроїв, заснованих на наноструктурах. У даній роботі представлені результати дослідження оптичних властивостей і структури синтезованої багатопшарової системи алмазоподібна вуглецева плівка/вуглецеві квантові точки/плівка фуллерену C<sub>60</sub> (DLC/Qdots/C<sub>60</sub>).

**Ключові слова:** Фуллерен, Алмазоподібні вуглецеві плівки, Квантові точки, Спектри поглинання, Енергетичні переходи.

**СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ**

1. К. Чопра, С. Дас, *Тонкопленочные солнечные элементы* (Москва: Мир: 1986) (K.L. Chopra, S.R. Das, *Thin Film Solar Cell* (Plenum Press: New York: 1983 ).
2. D. Faiman, *Thin Solid Films* **295**, 283 (1997).
3. E. Katz, *Fullerene thin films as photovoltaic materials* (Nanostructured materials for solar energy conversion) (Ed. by T. Soga) (Elsevier: 2006).
4. W. Milne, *Semicond. Sci. Technol.* **18**, S81 (2003).
5. Г.И. Миронов, А.И. Мурзашев, *ФТТ* **53** №11, 2273 (2011) (G. I. Mironov, A. I. Murzashev, *Phys. Solid State* **53**, 2393 (2011)).
6. В.В. Соболев, Е.Л. Бусыгина, *ФТТ* **41** №6, 1124 (1999) (V.V. Sobolev, E. L. Busygina, *Phys. Solid State* **41**, 1025 (1999)).
7. V.E. Pukha, A.T. Pugachov, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**, 4762 (2012).