

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК CuInS_2 , ВИРОЩЕНИХ МЕТОДОМ ПУЛЬВЕРИЗАЦІЇ

Методом пульверизації з наступним піролізом створені тонкі полікристалічні плівки CuInS_2 і досліджено їх пропускання у залежності від технологічних умов. Показано, що параметри вирощених плівок при кімнатній температурі (концентрація, дрейфова рухливість основних носіїв, ширина забороненої зони, спектральна залежність коефіцієнта поглинання при $1,42 \text{ eV} \leq h\nu \leq 1,58 \text{ eV}$) добре узгоджуються з літературними даними.

Thin polycrystalline CuInS_2 films were obtained by spraying with further pyrolysis and their transmittance were investigated depending on technological conditions. It was shown that parameters of the films grown at the room temperature (concentration and drift mobility of main carriers, band gap, spectral dependence of absorption coefficient at $1,42 \text{ eV} \leq h\nu \leq 1,58 \text{ eV}$) are in good correlation with the published data.

Перспективний шлях подолання енергетичної кризи – використання нетрадиційних джерел енергії і, в першу чергу, сонячна енергетика [1]. У даний час досить добре розвинута технологія виготовлення сонячних фотоперетворювачів на основі моно-, полікристалічного і плівкового кремнію [2]. Недолік кремнієвих сонячних елементів – менша від оптимальної ширина забороненої зони напівпровідника і температурна нестабільність фоточутливих структур на його основі [3]. Тому важливою науково-практичною проблемою є пошук нових альтернативних до кремнію матеріалів сонячної енергетики, які були би позбавлені зазначених недоліків і характеризувалися простою технологією їх виготовлення. Попередні дослідження показали, що до числа останніх можна віднести плівкові сполуки CdS , Cu(In,Ga)Se_2 і Cu(In,Ga)S_2 , ефективність фотоперетворення в яких для умов АМ1 становить (10-15)% (див., наприклад, [4]). Зокрема, коефіцієнт корисної дії для гетероструктури CdS/CuInS_2 , виготовлених співвипаровуванням Cu , In і S , сягає 12% [2], що є дуже важливим результатом з точки зору можливості наземного застосування цих елементів [1]. Перевага сполуки CuInS_2 в тому, що ширина забороненої зони для монокристалічних зразків становить 1,55 eВ, а у полікристалічних тонких плівках - може змінюватися від 1,3eВ до 1,5eВ [4]. Значення цих параметрів майже збігаються з оптимальною для фотоперетворення величиною [2].

У даній роботі наводяться результати дослідження технологічних умов створення і оптичних властивостей плівок CuInS_2 .

Технологія одержання плівок

Проведений аналіз літературних джерел показав, що найбільш проста і дешева для створення тонких плівок CuInS_2 – технологія пульверизації з наступним піролізом. Детальний опис цього методу і блок-схеми установок приведено, наприклад, у [2,4].

Осадження тонких плівок CuInS_2 нами здійснювалося із водних розчинів солей CuCl_2 , InCl_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (тіомочевина), молярний склад яких відповідав 0,1 М. Після приготування розчинів їх змішували у посудині у різних молярних співвідношеннях $[\text{Cu}]/[\text{In}]$ і $[\text{S}]/[\text{Cu}]$. Щоб запобігти випаданню осаду, дотримувалися такої послідовності реакцій: розчин CuCl_2 змішували спочатку з тіомочевиною, а після цього доливали розчин InCl_3 . Тіомочевина постачала іони сірки у розчин, а також запобігала утворенню і випаданню в осад металічних сульфідів і гідроксидів, що складаються з комплексів вільних іонів міді та індію. Молярне співвідношення тіомочевини у розчині змінювалося у межах від 3,7 до 4,1 для $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]/[\text{CuCl}_2]$ і від 0,8 до 1,2 для молярних пропорцій $[\text{CuCl}_2]/[\text{InCl}_3]$.

Розпилення хімічного розчину здійснювалося за допомогою пульверизатора із використанням азоту як газу-носія. В якості підкладок вибиралися сітал, кварцове й оптичне скло. Перед напи-

ленням підкладки обезжирювали у перекисно-аміачному розчині і після цього промивали дистильованою водою, висушуючи у потоці гарячого повітря. Температура підкладки підтримувалася в діапазоні 200÷450°C. Оскільки присутність у розчині води може приводити до значного переохолодження поверхні, то для ліпшого прогріву підкладки напilenня проводилося програмовано з короткочасними перервами. Процес осадження плівок продовжувався 20-30 хвилин у залежності від матеріалу і температури підкладки.

Оптичні властивості плівок CuInS₂

Перш ніж привести оптичні характеристики плівок CuInS₂, відзначимо, що їх середня товщина, виміряна за допомогою мікроскопа, становила 0,35±0,05 мкм. Питомий опір плівок знаходився в межах від 0,2 Ом·см до 10⁵ Ом·см у залежності від того, який із елементів (індій чи мідь) преважує у розчині. Оскільки визначення типу провідності некристалічних твердих тіл за даними термоерс – більш достовірне [5], то нами цим методом при температурі 300К було встановлено, що в залежності від молярного співвідношення [S]/[Cu] і [In]/[Cu] і температури підкладки вирощені плівки володіли як *n*-, так і *p*-типом провідності. Типові значення величини термоерс для плівок *p*-типу провідності з мінімальним питомим опором становили 15-30 мкВ/град. Це означає, що струм у таких матеріалах переноситься носіями заряду в енергетичному шарі товщиною порядку *kT* поблизу рівня Фермі [5]. Проведені нами розрахунки показали, що для низькоомних *p*-типу плівок CuInS₂ ефективна густина станів становить $N_v=3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. При цьому величина ефективної маси дірок вибиралася рівною $m_p/m_0=1,3$ [6]. Якщо прийняти, що у даних матеріалах при кімнатній температурі преважуючим є розсіяння носіїв на акустичних коливаннях ґратки [6] і при оцінці величини термоерс використати відому формулу Писаренко [7], то отримуємо значення приведенного хімічного потенціалу $\eta \approx 1,8 \pm 0,1$, концентрації $p \approx 5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ і рухливості дірок $\mu_p \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, які досить добре корелюють з результатами роботи [4].

Спектр пропускання плівок CuInS₂ вимірювали за допомогою дифракційного монохроматора МДР-23 у діапазоні довжин хвиль 0,5÷1,0 мкм. На рис.1 в якості прикладу наведена спектральна залежність коефіцієнта пропускання плівок, які відрізняються між собою температурою підкладки, концентрацією розчину і часом напilenня.

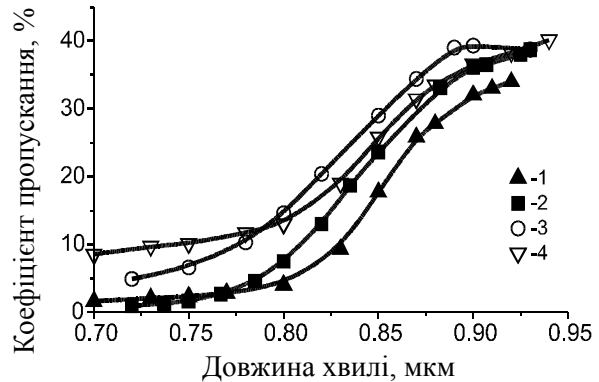


Рис.1. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання плівок CuInS₂ при різних технологічних умовах: $T=430^\circ\text{C}$, $t=25\text{хв.}$, $[\text{Cu}]/[\text{In}]=1$, $[\text{S}]/[\text{Cu}]=4$ (1); $T=390^\circ\text{C}$, $[\text{Cu}]/[\text{In}]=1.1$, $[\text{S}]/[\text{Cu}]=3,7$ (2); $T=390^\circ\text{C}$, $[\text{Cu}]/[\text{In}]=1,1$, $[\text{S}]/[\text{Cu}]=3,8$ (3); $T=430^\circ\text{C}$, $t=20\text{хв.}$ (0,15M), $[\text{Cu}]/[\text{In}]=1$, $[\text{S}]/[\text{Cu}]=4$ (4).

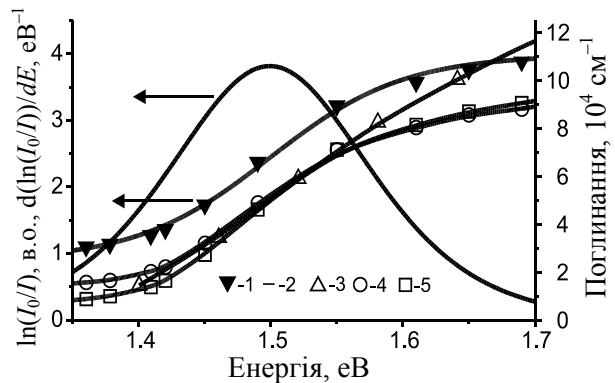


Рис.2. Спектральна залежність величин $\ln(I_0/I)$ (крива 1), $d(\ln(I_0/I))/dE$ (крива 2) і коефіцієнта поглинання CuInS₂ (криві 3-5): 3 - дані [4], 4 і 5 - наші результати, отримані за формулами (1) і (2), відповідно.

Із порівняння кривих 1 і 4 видно, що зменшення у певних межах молярного складу розчину і збільшення часу осадження приводить до утворення більш щільних плівок, внаслідок чого коефіцієнт пропускання зменшується. До подібного результату приводить також контрольоване зменшення тіомочевини у розчині (криві 2,3). Відзначимо, що найбільш виражений край власного поглинання спостерігається для плівки, вирощеної з розчину з молярним складом $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]/[\text{CuCl}_2]$, що дорівнює чотирьом, і з відношенням $[\text{CuCl}_2]/[\text{InCl}_3]$, що дорівнює одиниці при температурі 430°C з часом напilenня 25 хв (крива 1). Спектральна залежність коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ у випадку, коли товщина досліджуваних плівок *d* співрозмірна з довжиною хвилі випромінювання, може бути знайдена за відомими спектром пропускання $T=T(\lambda)$ і величиною показника заломлення *n* [8]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (1)$$

де $R=(n-1)^2/(n+1)^2$ - коефіцієнт відбивання.

Якщо ж величина показника заломлення невідома, то для наближеного визначення коефіцієнта поглинання можна скористатися методикою [9]. У напівлогарифмічному масштабі будується залежність від енергії відношення інтенсивності I_0 падаючого променя і інтенсивності I променя, що пройшов через зразок. Для досліджуваних плівок така залежність наведена на рис.2 (крива 1). Інтерполюючи графік цієї залежності до значення при $h\nu=0$, отримуємо граничну величину $K_0 = -\ln(I_0(h\nu=0)/I)$. У такому випадку вираз для коефіцієнта поглинання можна записати у вигляді [10]:

$$\alpha = \{\ln(I_0/I) - K_0\} / d. \quad (2)$$

Числове диференціювання залежності $\ln(I_0/I) = f(h\nu)$ по енергії дозволяє за положенням максимуму одержаної кривої визначити ширину забороненої зони напівпровідника. Із рис.2 видно, що для досліджуваних плівок ця величина становить 1,5eВ і добре корелює з результатами роботи [4] (крива 2).

На рис.2 представлені також спектральні залежності коефіцієнта поглинання. При розрахунках приймалося, що для плівки CuInS_2 , якій відповідають дані кривої 1 рис.1, товщина плівки $d=0,35$ мкм, $K_0=0,8$, а показник заломлення $n=2,8$ [4]. В області енергій $1,42\text{eВ} \leq h\nu \leq 1,58$ eВ спостерігається досить добра узгодженість наших результатів з літературними даними. Розбіжність між кривими 2 і 3 рис.2 в області енергій менших ніж 1,4 eВ зумовлено наближеним характером виразу (2). Розбіжність між нашими даними і результатами [4] при $h\nu > 1,58$ eВ свідчить про меншу щільність виготовлених нами плівок, що приводить до зменшення коефіцієнта поглинання [3].

Висновки

Методом піролізу при зміні молярних співвідношень $[\text{S}]/[\text{Cu}]$ і $[\text{In}]/[\text{Cu}]$ вироцнені тонкі полікристалічні плівки CuInS_2 . Установлено, що у більшості випадків плівки – низькоомні і володіють p -типом провідності. Визначено інтервали температур процесу вирощування і молярних складів розчинів, при яких плівки характеризуються оптимальною шириною забороненої зони.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Преобразование солнечной энергии / Под ред. Б.Серафина. - М.: Энергоиздат, 1972.
2. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. - М.: Мир, 1986.
3. Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: теория и эксперимент. - М.: Энергоатомиздат, 1987.
4. Ortega-Lopez M., Morales-Acevedo A. Characterization of CuInS_2 thin films for solar cells prepared by spreu pyrolysis // Thin Solid Films. - 1998. - No.330. - P.96-101.
5. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. - М.: Мир, 1974.
6. Ueng H.Y., Hwang H.L. The defect structure of CuInS_2 . Part 1. Intrinsic defects // J.Phys. Chem.Solids. - 1989. - 50, No.12. - P.1297-1305.
7. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. - М.-Ленинград: Физматгиз, 1962.
8. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. - М.: Наука, 1977.
9. Махний В.П. Физические процессы в диодных структурах на основе широкозонных полупроводников A^2B^6 : Дис. докт. физ.-мат. наук. - Черновцы, 1992.