

08

Изменение оптических и структурных свойств пленок оксида цинка после лазерной обработки

© Д.Н. Редька, Н.В. Мухин, И.Г. Захаров

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: dnredka@gmail.com

(Поступило в Редакцию 1 апреля 2016 г.)

Исследовано влияние лазерного отжига на электрические и оптические свойства пленок оксида цинка, полученных методом плазмо-химического осаждения при пониженном давлении. Показано, что под воздействием модифицирующего излучения происходит аморфизация ZnO.

Пленки оксида цинка привлекательны для применения в фотовольтаике (и в солнечных преобразователях в частности) в качестве прозрачных электродов для осуществления токосъема [1,2]. Оксид цинка может обладать электронным типом проводимости за счет высокой концентрации собственных дефектов типа междоузельного цинка или вакансий кислорода [3]. Если создать в пленках ZnO определенную морфологию структуры, то они становятся способны выполнять функции диффузионного рассеивателя света в преобразователя энергии солнечного излучения. При прохождении через слой такого материала луч солнечного излучения изменяет свою траекторию, т.е. происходит рассеивание излучения, приводящее к увеличению оптического пути частицы в фотоактивной структуре, за счет чего осуществляется более эффективное преобразование солнечной энергии в электрическую и увеличивается ток короткого замыкания.

Степень рассеивания (Haze-фактор) определяет долю рассеянного излучения по отношению к прошедшему излучению через слой ППО (прозрачного проводящего оксида):

$$\text{Haze}(\lambda) = \frac{T_{\text{diff}}(\lambda)}{T_{\text{full}}(\lambda)} \cdot 100\%.$$

Основные характеристики ZnO представлены в таблице. Главные требования, предъявляемые к прозрачным электродам — это высокая оптическая прозрачность $T \geq 93\%$ в диапазоне 400–1100 nm, высокая электрическая проводимость и хорошая рассеивающая способность (на 600 nm $\approx 25\%$).

Комплексное исследование оптических свойств (пропускание, рассеяние), электрических свойств (подвижность носителей, концентрация носителей, проводимость, сопротивление), рельефа поверхности, а также нахождение корреляции полученных результатов с параметрами различных методов осаждения является одним из методов, используемых во многих работах. Такое исследование позволяет разработать рекомендации по оптимизации технологического процесса для получения слоев оксида цинка с параметрами, удовлетворяющими их использованию в тонкопленочных солнечных модулях.

Указанные параметры проводящих слоев можно менять путем легирования бором пленок оксида цинка, ионного травления и лазерного отжига.

В настоящей работе исследовалось влияние лазерного отжига на электрические и оптические свойства пленок оксида цинка, полученных методом плазмо-химического осаждения при пониженном давлении (LPCVD).

Экспериментальное исследование модификации свойств оксида цинка путем лазерного отжига осуществлялось на установке LSS1200. Лазерный отжиг проводился излучением с длиной волны 355 nm в диапазоне плотностей мощности 0.163–0.260 W/cm², оптические исследования свойств образцов проводились при помощи спектрофотометра, электрические свойства образцов исследовались зондовым методом. В результате были получены следующие данные:

— при воздействии пучка лазерного излучения со значением плотности мощности 0.127 W/cm² пропускание пленок увеличивается на 0.216%;

— при значении плотности мощности 0.188 W/cm² поверхностное сопротивление уменьшается на 6.749%;

— при значении плотности мощности 0.201 W/cm² Haze-фактор увеличивается на 2.61%, а отражение от поверхности пленок уменьшается на 12.85%.

Для изучения структуры и колебательных свойств кристаллической решетки ZnO использовался метод рамановской спектроскопии (спектроскопия комбинационного рассеяния света). Рамановские спектры регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре на спектрометре LabRam HR800, совмещенном с конфокальным микроскопом (производство фирмы Jobin-Yvon Horiba). В качестве источника возбуждения использовалась вторая гармоника Nd:YAG-лазера (длина волны излучения 532 nm). Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром $\sim 1-2 \mu\text{m}$ на поверхности образца.

В гексагональных структурах симметрии C_{6v}^4 , таких как ZnO, имеется шесть ветвей оптических фононов в точке Г (центр зоны Бриллюэна) $\Gamma = A_1 + E_1 + 2B_1 + 2E_2$ [4–7]. Фононные моды симметрии A_1 и E_1 полярны в точке Г и расщепляются на продольные и поперечные оптические колебания (LO и TO соответственно). Непо-

Основные характеристики ZnO

ZnO	Ширина запрещенной зоны, eV	Проводимость, $S \cdot cm^{-1}$	Концентрация электронов, cm^{-2}	Подвижность, $cm^2 V^{-1} s^{-1}$
ZnO	3.35	8000	$> 10^{21}$	20

лярные фоновые моды симметрии E_2 имеют две частоты колебаний: $E_2(\text{high})$ — связанную с колебаниями атомов кислорода и $E_2(\text{low})$ — связанную с колебаниями атомов цинка [8]. Моды B_1 — „немые моды“ и не проявляются в оптических спектрах [7,9].

На рисунке приведены рамановские спектры поликристаллической пленки ZnO до лазерной модификации (кривая 1), и после нее (кривая 2).

Рассматривая рисунок, можно отметить, что в спектре образца ZnO до модификации (кривая 1) присутствуют узкие линии, характерные для кристаллической фазы ZnO: интенсивная линия $E_2(\text{low})$ с положением максимума $\sim 98.5 \text{ cm}^{-1}$; широкая полоса слабой интенсивности $E_2(\text{high})-E_2(\text{low})$, появляющаяся вследствие рассеяния с участием нескольких фононов; $E_2(\text{high})$ с положением максимума $\sim 438 \text{ cm}^{-1}$ и $A_1(\text{LO}) \sim 580 \text{ cm}^{-1}$. Широкие полосы с максимумами вблизи 195 и 420 cm^{-1} можно отнести к колебаниям второго порядка E_2 моды [10–14]. Также в спектре присутствуют широкие полосы, связанные с фоновой плотностью состояний аморфного ZnO, наблюдающиеся в диапазоне от 300 до 600 cm^{-1} . Таким образом, исходная пленка представляет собой поликристаллический ZnO. В спектрах, полученных с краев пятна, также наблюдались линии, характерные для кристаллического ZnO, однако интенсивность полосы $A_1(\text{LO})$ заметно увеличилась, что указывает на разупорядочение кристаллической решетки и увеличение структурных дефектов [15]. Наблюдаемое уширение линий продольных колебаний обусловлено сильным вкладом электрон-фононного взаимодействия при больших значениях концентрации и низких подвижностях электро-

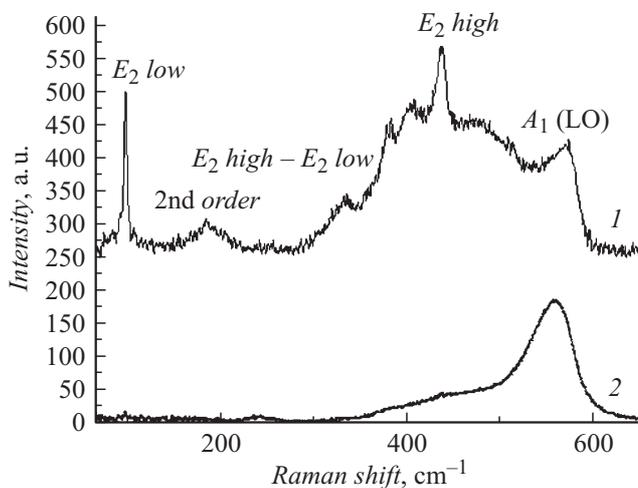
нов [16]. Рамановский спектр, полученный из центра пятна (кривая 2), представляет собой плотность фоновых состояний кристаллического ZnO, проявляющуюся вследствие сильнее разупорядочения структуры.

Таким образом, в результате проведенного анализа можно сделать вывод, что поликристаллическая структура ZnO разрушается под воздействием модифицирующего лазерного излучения, при этом в центре пятна образуется аморфный оксид цинка. Результаты исследования могут быть использованы при создании тонкопленочных солнечных модулей большой площади.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 14-12-00327).

Список литературы

- [1] Afanasiev V.P., Terukov E.I., Sherchenkov A.A. Thin-films Solar Cells based silicon. 2nd ed. SPb.: Publishing House of the ETU „LETI“, 2011. 168 p.
- [2] Fan Yang, Large Area a-Si/ μ c-Si Thin Film Solar Cells, Solar Sells Thin-Film Technologies. 2011. P. 335–359.
- [3] Zhang S.B., Wei S.-H., Alex Zunger // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. N 7. P. 075 205.
- [4] Singh S., Srinivasa R.S., Major S.S. // Thin Sol. Film. 2007. Vol. 515. P. 8718–8722.
- [5] Song D. // Appl. Surf. Sci. 2008. Vol. 254. P. 4171.
- [6] Morkoç H., Özgür E.U. Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [7] Charpentier C., Prod'homme P., Maurin I., Chaigneau M., Roca P. // EPJ. Photovoltaics. 2011. Vol. 2. P. 25 002.
- [8] Alim Khan A., Fonoberov V.A., Shamsa Manu, Balandín A.A. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 97. P. 124 313.
- [9] Strelchuk V.V., Avramenko E.A., Romaniuk A.S., Zavyalov L.V., Svechnikov G.S., Khomchenko V.S., Roshchin N.N., Tkach V.N. // Semiconductors. 2014. Vol. 48. N 9. P. 1176–1181.
- [10] Umar A., Kim S.H., Lee V.-S., Nahm K.S., Hahn Y.B. // J. Cryst. Growth. 2005. Vol. 282. P. 131–136.
- [11] Chih-Hung Hsu, Lung-Chien Chen, Xiuyu Zhang // Materials. 2014. Vol. 7. N 2. P. 1261–1270.
- [12] Damen T.C., Porto S.P.S., Tell B. // Phys. Rev. 1996. Vol. 142. P. 570–574.
- [13] Tzolov M., Tzenov U.N., Dimova-Malinovska D., Kalitzova M., Pizzuto C., Vitali G., Zollo G., Ivanov G. // Thin Sol. Film. 2000. Vol. 379. P. 28–36.
- [14] Nikitenko V.A., Plekhanov V.G., Mukhin S.V., Tkachev M.V. // J. Appl. Spectr. Vol. 63. N 2. P. 290–292.
- [15] Mahmoud Zolfaghari, Hamdallah Puladiana, Forogh Abazaria. Raman Study of Mndoped ZnO nanoparticle. Proc. of the 4th Intern. Conf. on Nanostructures (ICNS4) 12–14 March, 2012, Kish Island, I.R. Iran. P. 396–397.
- [16] Bairamov B.H., Heinrich A., Irmer G., Toporov V.V., Ziegler E. // Phys. Stat. Sol. B. 1983. Vol. 119. P. 227–234.



Рамановские спектры пленки ZnO (центр пятна): 1 — до модификации; 2 — после модификации.