

# Свойства поверхности $\text{CuInS}_2$ и влияние на них органических слоев

© А.Б. Вербицкий<sup>¶</sup>, Я.И. Верцимаха, П.Н. Луцки, С.Л. Студзинский, С. Березнев\*, Ю. Койс\*

Институт физики Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

\* Department of Materials Science, Tallinn University of Technology,  
19086 Tallinn, Estonia

(Получена 6 мая 2005 г. Принята к печати 8 июня 2005 г.)

Работа посвящена изучению свойств поверхности  $\text{CuInS}_2$  (CIS) и влияния на них тонких органических слоев. Исследованные слои CIS обладают фоточувствительностью в области 1.5–3.0 эВ. Квадратичная аппроксимация длинноволнового края спектральной зависимости фотоэдс дает значение ширины запрещенной зоны  $E_g = 1.46 \pm 0.02$  эВ. Показано, что основной вклад в формирование барьера у свободной поверхности CIS дают акцепторные уровни, расположенные на  $\sim 0.1$  и  $\sim 0.2$  эВ выше потолка валентной зоны CIS. При нанесении полимерного слоя на свободную поверхность CIS одновременно происходит небольшое уменьшение высоты потенциального барьера и увеличение эффективности переноса носителей заряда, а при нанесении на свободную поверхность CIS органического полупроводника  $p$ -типа происходит частичная нейтрализация центров захвата и уменьшение скорости рекомбинации носителей заряда у поверхности пленки CIS.

PACS: 42.70.Fk, 78.66.Qn, 79.60.Fr

## 1. Введение

Для тонкопленочных солнечных элементов на основе гетероструктур  $\text{CdS}/\text{CuInS}_2$  была получена эффективность преобразования 17–19.2% при хорошей радиационной стойкости [1,2]. Однако наличие токсичного кадмия в этих гетероструктурах стимулирует поиск замены  $\text{CdS}$ .

Перспективными веществами для этого являются полимеры и фоточувствительные органические полупроводники, а также  $\text{CuI}$  [3]. Это обусловлено тем, что у поверхности органических полупроводников нет оборванных ковалентных связей и они не должны создавать дополнительные центры захвата и рекомбинации у границы раздела с  $\text{CuInS}_2$  (CIS). Большие размеры органических молекул также должны существенно препятствовать их диффузии в слои CIS, образованию новых центров захвата и рекомбинации неравновесных носителей заряда.

Поэтому цель данной работы заключалась в изучении свойств поверхности CIS  $n$ -типа, их изменении при нанесении тонких органических слоев и поиск органических полупроводников, перспективных для создания барьера с пленками CIS.

## 2. Экспериментальная часть

Изготовление пленок CIS на медной подложке (CIS Cu tape — CISCuT) методом электронанесения индия с последующей сульфуризацией в парах серы и отжигом в вакууме детально описано в работе [4], а процедура получения исследуемых структур  $\text{Cu}/\text{CISCuT}/\text{Au}$

и  $\text{Cu}/\text{CISCuT}/\text{PEDOT}:\text{PSS}/\text{Au}$  — в статьях [5,6]. PEDOT:PSS — смесь поли(3,4)этилендиоксифена с полистирол-парасернистой кислотой.

Слои фталоцианина свинца ( $\text{PbPc}$ ) и  $\text{CuI}$  наносились на поверхность пленок CISCuT термическим напылением в вакууме, а полимера 3-йод-винилкарбазол-октилметакрилат (3-I-VC-OMA) — нанесением из раствора в дихлорэтаноле на вращающуюся подложку.

Измерения фотоэдс проводились по методу Бергмана (методу статического конденсатора), усовершенствованного Акимовым [7]. Согласно этому методу, исследуемый образец изолировался прозрачной диэлектрической прокладкой толщиной 10–20 мкм от другого электрода — прозрачного и проводящего слоя  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO), нанесенного на полированную кварцевую подложку. При освещении ячейки импульсами света длительностью  $t_1$  между освещенной и неосвещенной поверхностями образца возникает разность потенциалов — конденсаторная фотоэдс. В результате этого на нагрузочном сопротивлении  $R_1$  появляется переменное напряжение, которое регистрируется измерительной аппаратурой.

Измерения проводились следующим образом. Свет от йодированной лампы накаливания мощностью 120 Вт („Hitachi“) через фокусирующую систему двух кварцевых линз, модулятор (частота модуляции 80 Гц) и соответствующий светофильтр попадает на монохроматор МДР-4. Монохроматический свет фокусируется затем на окно измерительной ячейки, в центре которой размещается образец. Фотоэдс измеряется фазочувствительным селективным нановольтметром модели „Unipan-232B“ с высокоомным предусилителем модели 233-7 этой же фирмы. Для синхронного детектирования используется опорный сигнал с оптронной пары светодиод–фотодиод, размещенной на модуляторе. С выхода нановольтметра сигнал подается через интерфейсную плату АЦП–ЦАП (ET-1050) на компьютер.

<sup>¶</sup> E-mail: avsky@iop.kiev.ua

После каждой серии измерений спектральное распределение интенсивности лампы измерялось с помощью пироприемника, который устанавливался на место образца, и измеренные спектры фотоэдс пересчитывались на одинаковое количество падающих квантов света.

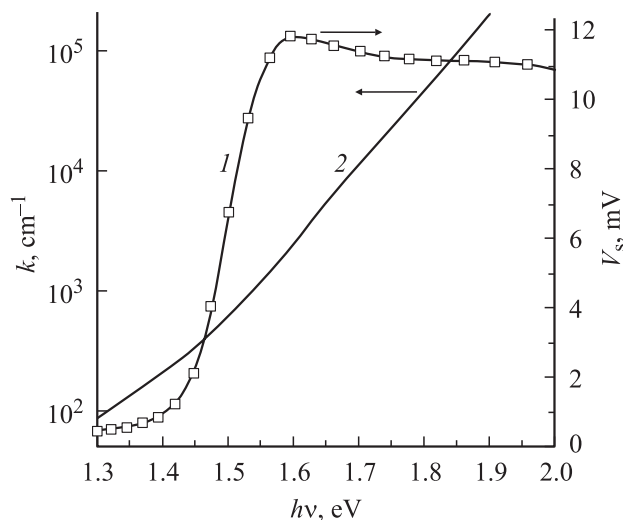
### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показан спектр поверхностной фотоэдс  $V_s$  пленки  $\text{CISCuT}$  и коэффициента оптического поглощения  $k$  пленок  $\text{CIS}$   $n$ -типа, полученных также электроосаждением при близких условиях [8].

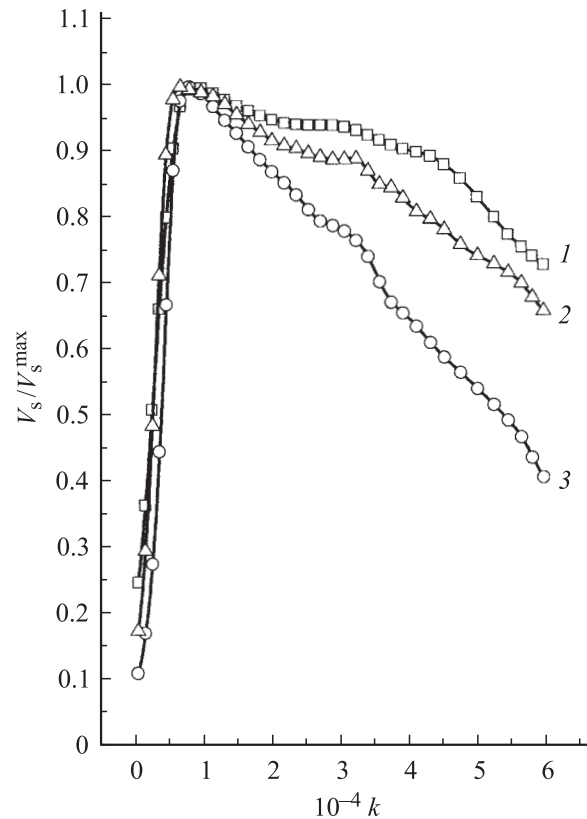
Аппроксимация длинноволнового края спектральной зависимости  $V_s^2 = f(h\nu)$  дает значение ширины запрещенной зоны  $E_g = 1.46 \pm 0.02$  эВ.

Обращаем внимание, что величина  $V_s$  достигает максимального значения уже при  $k = 2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  ( $h\nu = 1.6$  эВ), а при дальнейшем увеличении  $k$  (еще на 2 порядка) и  $h\nu$  значения  $V_s$  уменьшаются. Это особенно хорошо видно на зависимости  $V_s(k)$  (рис. 2).

Подобную зависимость  $V_s(k)$  ранее наблюдали в биполярных полупроводниках с малой длиной диффузии носителей заряда — гидрогенизированном аморфном кремнии [9] и  $\text{CdP}_2$  [10]. Для таких полупроводников расчет поверхностной фотоэдс довольно сложный, и авторам [10] не удалось получить простое аналитическое выражение. Ими был проведен численный расчет  $V_s(k)$  при различных значениях дебаевской длины экранирования  $L_D$ , длины диффузии неосновных носителей заряда (дырок)  $L_p$ , скорости поверхности рекомбинации  $S$ , а также значениях коэффициентов прилипания дырок  $\alpha_p$  и электронов  $\alpha_n$ . Расчеты показали, что спад  $V_s$  с увеличением  $k$  в коротковолновой области спектра должен наблюдаться при  $L_p < L_D$ ,  $S \gg 1$  и



**Рис. 1.** Спектральные зависимости поверхностной фотоэдс  $V_s$  пленок  $\text{CISCuT}$  (кривая 1) и коэффициента поглощения  $k$  пленок  $\text{CIS}$   $n$ -типа, полученных практически при тех же условиях электроосаждения (кривая 2) [8].

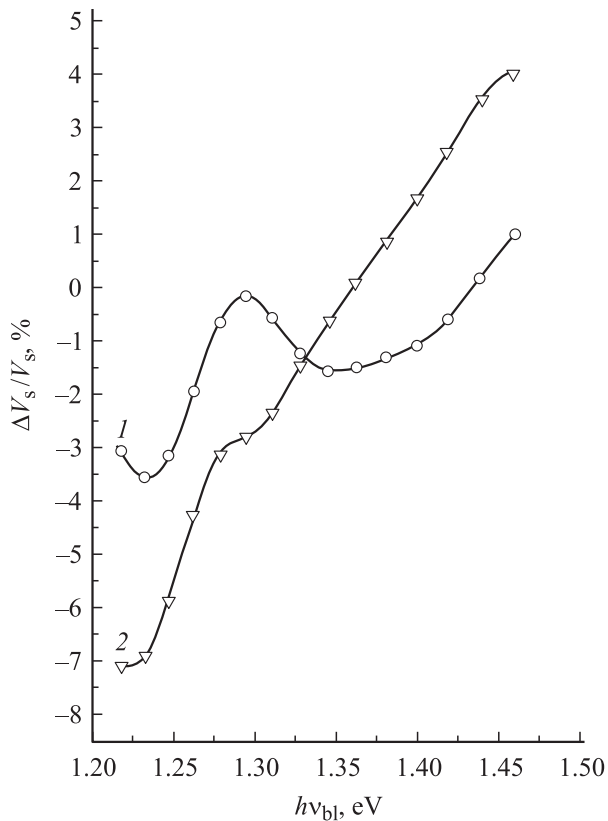


**Рис. 2.** Зависимости поверхностной фотоэдс  $V_s$  от коэффициента поглощения  $k$  для структур  $\text{CISCuT}$  до (1) и после нанесения тонких слоев винилового полимера I-VK-OMA (2) или  $\text{CuI}$  (3).

малых значениях коэффициентов прилипания носителей заряда на поверхности  $\alpha_p, \alpha_n \rightarrow 0$  [9], или же при  $\alpha_p \gg 1$  и  $S \gg 1$  [10]. В обоих случаях максимум на зависимости  $V_s(k)$  наблюдается при  $kL_D \approx 1$ , а скорость коротковолнового спада  $V_s$  с ростом  $k$  возрастает при увеличении  $S$  [9,10] и объясняется превышением скорости поверхностной рекомбинации над скоростью подвода носителей из объема к поверхности. Зависимости  $V_s(k)$  в обоих случаях подобны. Поэтому для их идентификации мы провели измерения зависимостей  $V_s$  от постоянного внешнего напряжения и от постоянной слабо поглощаемой подсветки ( $h\nu > E_g$ ).

Слабое (менее 10%) влияние внешнего электрического поля на фотоэдс  $V_s$ , возбуждаемую сильно поглощаемым светом ( $h\nu = 1.9$  эВ), свидетельствует о формировании на свободной поверхности слоев  $\text{CISCuT}$  большой концентрации поверхностных центров захвата и рекомбинации носителей заряда, которые экранируют действие внешнего электрического поля.

Зависимость величины  $V_s$ , возбуждаемой модулированным сильно поглощаемым светом красного светодиода ( $h\nu_{\text{bl}} = 1.9$  эВ), от энергии квантов постоянной, слабо поглощаемой монохроматической подсветки с  $h\nu_{\text{bl}} < E_g$ , приведены на рис. 3. Видно, что при освещении свободной поверхности  $\text{CIS}$  наблюдаются минимумы при



**Рис. 3.** Влияние слабо поглощаемой инфракрасной подсветки  $h\nu_{bl} < E_g$  на поверхностную фотоэдс, возбуждаемую светом  $h\nu = 1.9$  эВ, для пленок CISCuT до (1) и после (2) нанесения тонкого (100 нм) слоя CuI.  $T = 300$  К.

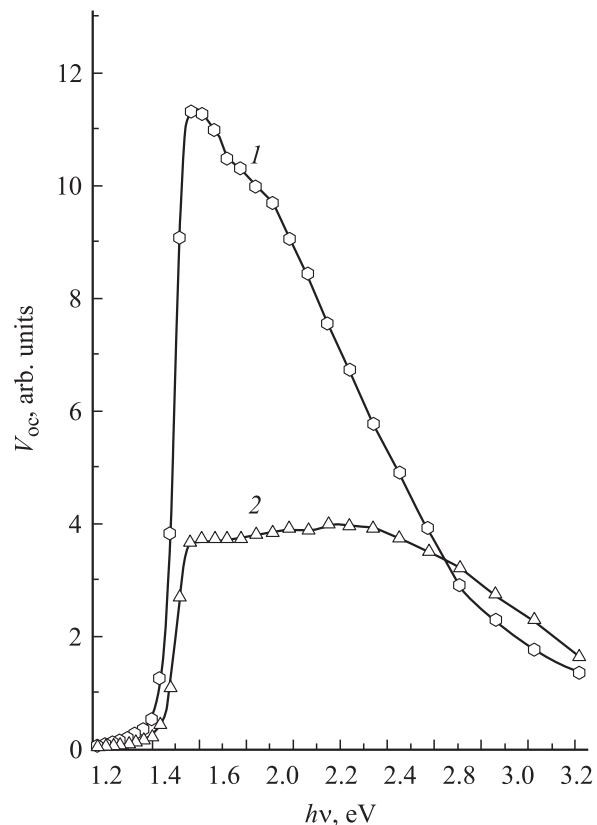
$h\nu_{bl} = 1.22$  и  $1.36$  эВ, т.е. при этих энергиях квантов происходит уменьшение степени заполнения поверхностных уровней. Следовательно, в формирование барьера у свободной поверхности исследуемых слоев CISCuT дают вклад акцепторные уровни, расположенные на расстоянии около 0.1 и 0.2 эВ выше потолка валентной зоны CISCuT.

Согласно [11,12], при напылении CuI на поверхность CIS происходит легирование его приповерхностного слоя и небольшое увеличение фототока короткого замыкания исследуемых структур. Поэтому для подтверждения поверхностной природы этих уровней мы нанесли на свободную поверхность CIS тонкий слой CuI (100 нм) и повторили измерения влияния энергии квантов постоянной подсветки  $h\nu_{bl}$  на  $V_{oc}$ , возбуждаемую сильно поглощаемым светом светодиода с  $h\nu = 1.9$  эВ, которая также приведена на рис. 3 (кривая 2). Видно, что после нанесения CuI уже нет минимума при 1.36 эВ, т.е. легирование атомами йода приводит к нейтрализации поверхностного акцепторного уровня глубиной 0.1 эВ.

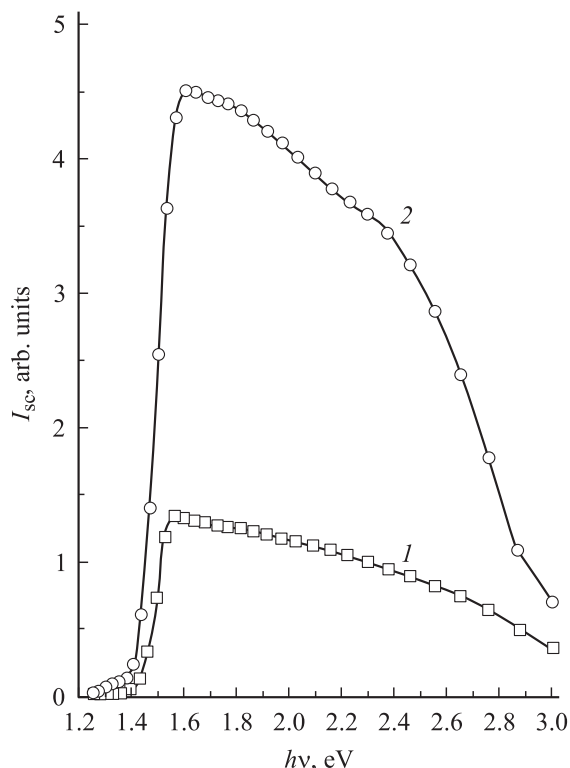
Для выяснения влияния полимерных слоев на свойства поверхности CIS мы провели измерения спектральных зависимостей напряжения холостого хода  $V_{oc}$  (рис. 4) и фототока короткого замыкания  $I_{sc}$  (рис. 5) структур при освещении через полупрозрачный

Au-контакт. На рис. 4 и 5 представлены результаты для структур Cu/*n*-CIS/Au с барьером Шоттки у границы CIS/Au и гетероструктур Cu/*n*-CIS/PEDOT-PSS/Au, у которых слои CIS и Au изготовлены при одинаковых условиях. Структура и электрические свойства таких образцов описаны в работе [5].

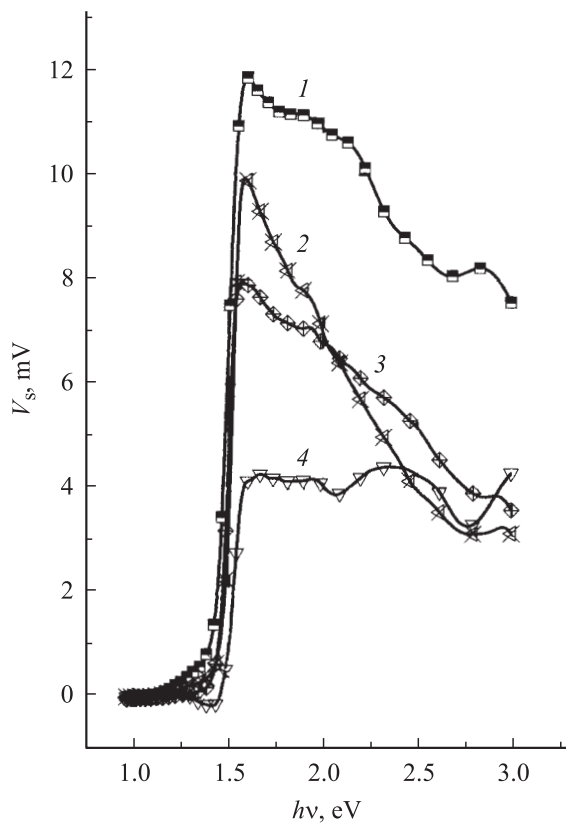
После нанесения слоя проводящего полимера PEDOT-PSS происходит уменьшение  $V_{oc}$  (рис. 4) и, наоборот, сильное увеличение  $I_{sc}$  (рис. 5). Одновременно происходит уменьшение скорости коротковолнового спада как  $V_{oc}$ , так и  $I_{sc}$  с увеличением энергии квантов возбуждающего света в области 1.6–3.0 эВ. В соответствии с выше сказанным уменьшение  $V_{oc}$  и скорости коротковолнового спада свидетельствуют об уменьшении эффективности захвата (или концентрации центров захвата) и (или) рекомбинации носителей заряда у границы раздела CIS/PEDOT-PSS вследствие взаимодействия молекул полимера с молекулами на поверхности слоя CIS. Увеличение  $I_{sc}$  свидетельствует о том, что вследствие этого взаимодействия происходит увеличение эффективности переноса носителей заряда на электрод. Качественно такой же результат наблюдался при освещении этих образцов излучением АМО-2 [5]. Это нетипичный результат, и возможный механизм процесса в настоящее время не известен,



**Рис. 4.** Спектральные зависимости фотонапряжения холостого хода  $V_{oc}$  структур CISCuT/Au (1) и CISCuT/PEDOT-PSS/Au (2), рассчитанные на одинаковое число падающих квантов света.



**Рис. 5.** Спектральные зависимости фототока короткого замыкания  $I_{sc}$  структур  $\text{CISCuT}/\text{Au}$  (1) и  $\text{CISCuT}/\text{PEDOT-PSS}/\text{Au}$  (2), рассчитанные на одинаковое число падающих квантов света.



**Рис. 6.** Спектральные зависимости поверхностной фотоэдс структур  $\text{CISCuT}$  до (1) и после осаждения на их поверхность слоев  $\text{CuI}$  (2), полимера I-VK-OMA (3) и  $\text{PbPc}$  (4).

однако очевидно, что он будет зависеть от структуры органических молекул полимера. Для уточнения последнего вывода мы провели дополнительные исследования спектральных зависимостей  $V_s$  до и после нанесения на поверхность CIS карбазолсодержащего полимера 3-I-VC-OMA, органического полупроводника  $\text{PbPc}$  и, для сравнения, неорганического полупроводника  $\text{CuI}$ . Результаты измерения спектральных зависимостей  $V_s$  данных структур приведены на рис. 6.

После нанесения полимерного слоя 3-I-VC-OMA на свободную поверхность слоев  $\text{CISCuT}$  происходит небольшое уменьшение  $V_s$  (высоты потенциального барьера) и практически не изменяется скорость коротковолнового спада (рис. 6, кривая 3), так же как и зависимость  $V_s(k)$ .

Однако при нанесении на свободную поверхность слоев  $\text{CISCuT}$  тонкого слоя фталоцианина свинца  $\text{PbPc}$  (органического полупроводника  $p$ -типа) наблюдается существенное уменьшение величины  $V_s$  и уменьшение крутизны ее спада при увеличении  $h\nu$  в области 1.55–3.0 эВ (рис. 6, кривая 4). Это свидетельствует о существенном взаимодействии молекул фталоцианина свинца с поверхностью слоя  $\text{CISCuT}$ , что и приводит к частичной нейтрализации центров захвата и рекомбинации носителей заряда у поверхности пленки CIS и уменьшению скорости поверхностной рекомбинации.

При нанесении слоя  $\text{CuI}$  (неорганический полупроводник  $p$ -типа) величина поверхностной фотоэдс практически не изменяется (рис. 6, кривая 2), но существенно увеличивается скорость захвата и поверхностной рекомбинации носителей заряда, что может быть обусловлено легированием приповерхностного слоя  $\text{CISCuT}$  атомами йода [11,12].

## 4. Заключение

1. Исследуемые слои  $\text{CISCuT}$  обладают значительной фоточувствительностью в области 1.5–3.0 эВ. Аппроксимация длинноволнового края зависимости  $V_s^2 = f(h\nu)$  дает значение величины ширины запрещенной зоны  $E_g = 1.46 \pm 0.02$  эВ. Слабое влияние внешнего электрического поля на поверхностную фотоэдс  $V_s$ , возбуждаемую сильно поглощаемым светом, и уменьшение фотоэдс при увеличении  $h\nu$  в области 1.55–3.0 эВ свидетельствуют о формировании на свободной поверхности слоя  $\text{CISCuT}$  большой концентрации поверхностных центров захвата и рекомбинации носителей заряда.

2. Вклад в формирование барьера у свободной поверхности исследуемых слоев  $\text{CISCuT}$  дают акцепторные уровни, расположенные на расстоянии около 0.1 и 0.2 эВ выше потолка валентной зоны  $\text{CISCuT}$ . Нанесение на поверхность CIS тонкого слоя  $\text{CuI}$  приводит к нейтрализации поверхностного уровня с энергией 0.1 эВ, что может быть обусловлено легированием приповерхностной области CIS молекулами йода.

3. При нанесении полимерного слоя на свободную поверхность слоев CISCuT одновременно происходит небольшое уменьшение высоты потенциального барьера (частичное смещение области пространственного заряда в слой полимера) и увеличение эффективности переноса носителей через границу раздела CISCuT/полимер.

4. При нанесении на свободную поверхность слоев CISCuT тонкого слоя органического полупроводника *p*-типа (фталоцианина свинца) наблюдается существенное уменьшение поверхностной фотоэдс и уменьшение крутизны ее спада при увеличении  $h\nu$  (в области 1.55–3.0 эВ), что свидетельствует о заметном взаимодействии молекул фталоцианина свинца с поверхностью слоя CISCuT.

5. При нанесении слоя неорганического полупроводника *p*-типа (CuI) величина поверхностной фотоэдс практически не изменяется, но существенно увеличивается скорость захвата и рекомбинации носителей заряда у границы раздела CuI/CIS.

Авторы благодарят И. Коновалова за полезные дискуссии и замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта INTAS № 03-51-4561.

## Список литературы

- [1] J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Siemer, R. Klenk, K. Ellmer, D. Bräunig. *Semicond. Sci. Technol.*, **13**, 1456 (1998).
- [2] L. Stolt, J. Hodstrom, J. Kessler, M. Ruch, K.-O. Velthaus, H.W. Schock. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 597 (1993).
- [3] I. Konovalov, R. Szargan. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2088 (2003).
- [4] J. Penndorf, M. Winkler, O. Tober, D. Roeser, K. Jacobs. *Sol. Energy Mater. and Solar Cells*, **53**, 285 (1998).
- [5] S. Bereznev, I. Konovalov, J. Kois, E. Mellikov, A. Öpik. *Proc. Research Society Symposium „Organic and Polymeric Materials and Devices“*, v. 771, 243 (2003).
- [6] J. Kois, S. Bereznev, J. Raudoja, E. Mellikov, A. Öpik. *Sol. Energy Mater. and Solar Cells*, in press (doi:10.1016/j.solmat.2004.07.044).
- [7] И.А. Акимов. *Опт.-мех. пром-ть*, **5**, 4 (1966).
- [8] A.M. Martinez, L.G. Arriaga, A.M. Fernandez, U. Cano. *Mater. Chem. Phys.*, **88**, 417 (2004).
- [9] Н.Л. Дмитрук, Ю.В. Крюченко, В.Г. Литовченко, В.Г. Попов. *Поверхность. Физика, химия, механика*, **5**, 56 (1986).
- [10] Н.Л. Дмитрук, В.А. Зуев, Ю.В. Крюченко, М.А. Степанова. *Оптоэлектрон. и полупроводн. техн.*, **23**, 78 (1992).
- [11] B.R. Sankapal, A. Ennaoui, Th. Dittich, W. Bohne, M.Ch. Lux-Steiner. *Proc. E-MRS Spring Meeting, Symposium „Thin film chalcogenide photovoltaic materials“* (Strasbourg, France, 2004) p. 6.
- [12] J. Wienke, V. Groen-Smit, M. Burgelman, S. Degraeve, J. Penndorf. *Thin Sol. Films*, **387**, 165 (2001).

Редактор Т.А. Полянская

## Properties of CuInS<sub>2</sub> free surface and effect of organic layers on these properties

A.B. Verbitsky, Ya.I. Vertsimakha, P.N. Lutsyk, S.L. Studzinsky, S. Bereznev\*, J. Kois\*

Institute of Physics of Ukrainian National Academy of Sciences, 03028 Kyiv, Ukraine

\* Department of Materials Science, Tallinn University of Technology, 19086 Tallinn, Estonia

**Abstract** The work is devoted to studying properties of CuInS<sub>2</sub> (CIS) free surface, and effect on them of thin organic layers. Studied CIS Cu tape (CISCuT) layers have a photosensitivity in the range 1.5–3.2 eV. Quadratic approximation of long-wave length edge of the spectral dependence the surface photovoltage yields value of band gap  $E_g = 1.46 \pm 0.02$  eV. It is shown that the basic contribution to barrier formation at a free surface of CISCuT layers is yielded by acceptor levels located about 0.1 and 0.2 eV higher than the edge of a valence band of CIS. At the deposition of polymeric films on the free surface of CISCuT layers simultaneously there is a small decrease of height of potential energetic barrier and the increase the efficiency of a charge carriers transport through CISCuT/polymer interface. Partial neutralization of trap centers of charge carriers at CIS films surface and decrease of a surface recombination rate occur after the deporsition on CISCuT free surface of thin layer of organic *p*-type semiconductor.