

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК CuInSe₂, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕНИЗАЦИИ

Т.М.ГАДЖИЕВ, И.К.КАМИЛОВ, Р.М.ГАДЖИЕВА,
 ДЖ.Х.МАГОМЕДОВА, П.П.ХОХЛАЧЕВ
 Институт Физики Дагестанского ИЦРАН
 367020 Махачкала Ярагского 94

Измерена теплопроводность пленок CuInSe₂, полученных методом селенизации, методом Кольрауша и методом тепловых импульсов. Для p и n пленок найдена концентрация носителей $10^{17} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и подвижность $4 - 60 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$. Получено, что при 300К теплопроводность пленок CuInSe₂ уменьшается более чем на порядок по сравнению с объемными образцами.

Thermal conductivity using pulse thermal and Kolrausch measurements of CuInSe₂ films were studied. For p-type films and for n-type films at 300k the charge carrier density was $10^{17} \div 10^{19}$ and the mobility was about 4 and 60 cm²/Vs. The thermal conductivity it is found to be larger one order of magnitude lower than that of the material in bulk form.

Основой большинства научных направлений в Институте Физики Дагестана под руководством Х.И. Амирханова были новые принципы и технологии в развитии полупроводниковых преобразователей [1]. В настоящее время эти разработки продолжают развиваться и трансформируются в свете современных требований приборостроения.

Теплопроводность полупроводниковых пленок, изученная в данной работе, углубляет идею роста классической термоэлектрической эффективности в силу высоко-развитой поверхности и предлагает новые концепции в связи с термофотоэлектричеством, т.к. CuInSe₂, применяется в фотоэлементах с высоким КПД [2].

Селенизация – это перспективный метод получения тонких пленок CuInSe₂, в котором сочетаются возможности синтеза большой площади, удешевления технологии и уменьшения времени процесса [3]. В этом методе необходимо оптимизировать режимы распыления металлических мишеней, применения реакционных газов и качество селенизации в зависимости от времени и температуры. Применялись пленки из сплава Cu+In в стехиометрии, которые вакуумным испарением наносились на стеклянные подложки. Селенизация проводилась в реакционной газовой камере с участием газа-носителя, который нагревался до 450К.

Герметический кварцевый реактор помещался в двухзонную горизонтальную печь с температурой в области селенизации 600-700К. Температура источника селена всегда поддерживалась 423К. Для защиты пленки от остаточных газов, отжиг при селенизации проводился в потоке азота, время – от 10 до 60 мин. На первой стадии происходила реакция соединения с селеном температура отжига равна 550 ÷ 600К. Далее пленки ожигались за 10-20 мин. при 600-700К. На этой стадии происходила реак-

ция между индием и селенидами меди, обнаруженными рентгенографически. Морфология полученных пленок наблюдалась в зависимости от температуры изохронного отжига в электронном микроскопе. При температурах отжига ниже 700К поверхность пленок покрыта ступеньками и шероховата. Их можно идентифицировать как системы ячеек, образованных плоскостями (112). Это связано с ростом поверхностной энергии при отжиге и выходом дислокаций при уменьшении термических напряжений.

При повышении температуры отжига наблюдаются морфологические изменения в связи с диффузионными процессами, рельеф сглаживается, образуются бугорки, что уменьшает поверхностную энергию при растворении селена в металле. Структуры, подвергнутые двустадийному отжигу, имели нестабильные электрические параметры вследствие неполного протекания химических реакций, что подтверждают данные рентгенанализа. Оптимальным оказалось проведение медленного непрерывного отжига при повышении температуры от комнатной до 700К, поскольку при таких условиях пленки характеризуются однофазным составом и стабильностью электрических свойств по отношению к температуре. При проведении дополнительного гомогенизирующего отжига за 2 ч при 450К образуются островки, пленки оказываются полностью однофазными и имеют тетрагональную модификацию. Изменялись температурные зависимости теплопроводности, электропроводности, эффекта Холла, термоэдс, оптическое пропускание и фототок.

В таблице приводятся основные характеристики некоторых пленок CuInSe₂, полученные методами селенизации, взрывного испарения и квазиравновесного осаждения [4-6].

Таблица

T-300K

пленка	способ получения	концентрация носителей, см ⁻³	подвижность см ² /вс	Электропроводность ом ⁻¹ см ⁻¹	Знак термоэдс	ΔE^* Эв
1	селенизация T _с =350С	2 · 10 ¹⁹	42	87	-	0,96
2	селенизация T _с =400С	0,7 · 10 ¹⁷	12	2 · 10 ⁻¹²	+	1,04
3	селенизация T _с =450С	2 · 10 ¹⁷	34	0,93	-	1,04
4	взрывное испарение	4 · 10 ¹⁵	2,5	2,4 · 10 ⁻³	+	1,11
5	квазиравновесное осаждение	1 · 10 ¹⁸	0,9	18 · 10 ⁻²	+	1,02

Примечание: * ширина запрещенной зоны ΔE вычисленная по данным оптического пропускания

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПЛЕНОК CuInSe_2 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕНИЗАЦИИ

Теплопроводность полученных пленок измерялась методами тепловых импульсов и видоизмененным методом Кольрауша на постоянном токе [7].

В основу метода тепловых импульсов положен принцип измерения электрической нелинейности тонкой проводящей пленки, которая напыляется на поверхность исследуемого материала и служит датчиком тепла и градиента температуры. В электрической схеме переменного тока силой I , при наличии активных элементов, нелинейные эффекты связаны с джоулевым теплом, которое изменяет сопротивление и повышает температуру нелинейного резистора R_0 . При наложении серии прямоугольных импульсов в такой схеме постоянная составляющая напряжения смещается ниже нуля, который наблюдается при чисто реактивных элементах схемы.

Нелинейность связана с тепловыми характеристиками не только резистора, но и его окружения.

Если питание схемы осуществляется постоянным электрическим током или в случае малых нелинейностей легко достигается стационарное состояние за время t , сравнимое с временем релаксации системы $\tau = C_p / \alpha$, C_p — теплоемкость, α — теплопроводность. Изменение сопротивления за счёт джоулева тепла составит

$$R = R_0(1 + \alpha \Delta T) \quad (1)$$

где ΔT — градиент температуры, α — температурный коэффициент сопротивления (ТКС), ΔT позволяет оценить теплопроводность.

$$\Delta T = I^2 R_0 / \alpha \quad (2)$$

При подаче на образец серии импульсов периода P , сдвиг нулевой линии подбирается так, чтобы время прохождения серии импульсов приводило к завершению теплового цикла и повышению температуры. Для этого тепловое время релаксации сравнивается с временем нелинейности RC — цепочки τ_1 . К резистору подключается ёмкость для усиления нелинейности. При уменьшении τ / τ_1 , наблюдается уменьшение напряжения на выходе импульса и изменение сопротивления

$$R = R_0(I + \lambda I^2), \quad \lambda = \alpha R / \kappa,$$

где κ — температуропроводность.

Если нагрев датчика импульсами тока $I = I^+ + I^-$ вызывает искажение сигнала за счет термической нелинейности, то среднее напряжение

$$U_n = n^{-1} \sum_{k=1}^n V_k \quad (3)$$

будет зависеть от изменения сопротивления в среде

$$U_n = B(n, F, \sigma) \quad (4)$$

$$B = \alpha(1 - F)^3 v^3 (24\pi h R \alpha)^{-1} \quad (5)$$

где $\sigma = P/d^2$, $u = R(I^+ + I^-)$. Рассчитав функцию $\Phi(n, F, \sigma)$ и измерив цифровым микровольтметром постоянную составляющую напряжения, мы получим значение теплопроводности пленки по наклону $V = f(\Phi)$.

В эксперименте применяется генератор импульсов, мультивибратор, разделительный трансформатор. Так как сопротивление никелевой полоски намного меньше сопротивления генератора, реализуется возможность генератора тока. Выход с полоски, которая была плечом в схеме моста Уинстона, проходил через сопротивление, усилитель -1000, фильтр низких частот к осциллографу и компьютеру для усреднения сигнала. Процесс измерения заключался в подаче $10^2 \div 10^3$ импульсов заданного периода на сбалансированное плечо моста R_0 и отсчете сдвига постоянной составляющей сигнала на цифровом микровольтметре. Переменная составляющая усреднялась на компьютере и служила основой для расчета по формулам (4, 5).

Исследовать пленки CuInSe_2 , полученные методом селенизации на подложках из оптического стекла при $T_s = 400^\circ \text{C}$. Пленки, полученные при $T_s < 400^\circ \text{C}$ имели недостаток по Se. Полученные пленки толщиной 0,9 мкм, имели концентрацию $\sim 10^{17} \text{см}^{-3}$, подвижность до $12 \text{см}^2/\text{Вс}$.

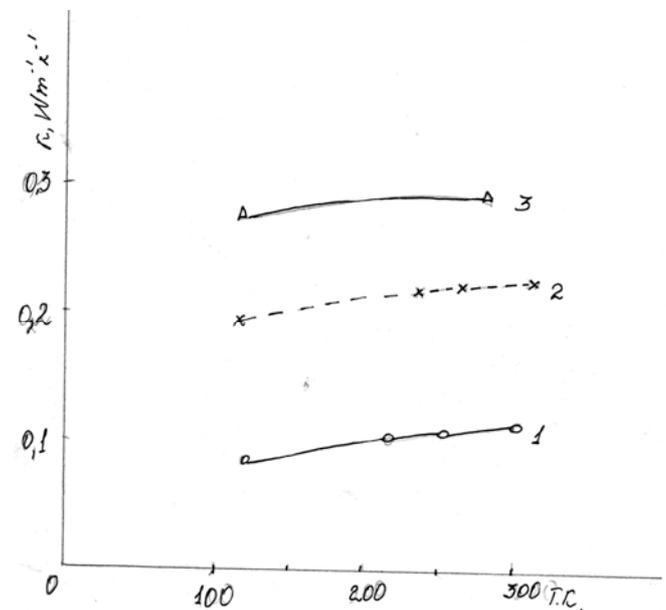


Рис. Теплопроводность CuInSe_2 пленок, полученных методом селенизации $T_s = 400, 350, 370 \text{ К}$ (1, 2, 3)

На рис. приводятся графики теплопроводности пленок CuInSe_2 р-типа. Теплопроводность слабо зависит от температуры в интервале температур $78 \div 350 \text{ К}$ и уменьшается с ростом температуры селенизации.

- [1]. *К.И. Амирханов* Развитие физической науки в Дагестане УФН.1983 т 140№4 с 713-726
- [2]. *Dhere Neelkanth, Dhere Rames G.J/* Nhin-film photovoltaics//J.Yac Sci and Technol A 2005 v 23 №4 p 1208-1214.
- [3]. *Гременюк В.Ф., Зарецкая Е.П., Сергеева О.Н., Пономарь В.Н., Цибульский В.В., Ухов В.А.* Анализ структуры и состава пленок $Cu_{1-x}In_xZn_{2x}Se_2$, полученных методом селенизации. // Поверхность. Рентген-, синхротрон-, и нейтрон. исследования 2004 №7 с 44-49.
- [4]. *Т.М. Гаджиев, Р.М.Гаджиева, Дж.Х.Магомедова, П.П. Хохлачев* Микроструктура и рассеяние на границах зерен в поликристаллических пленках $CuInSe_2$, полученных методом селенизации // Материалы IX Международного симпозиума «Упорядочение в металлах и сплавах» 2006 т.1 с 110-112.
- [5]. *М-Р.А.Магомедов, Ш.М.Исмаилов, Дж.Х.Магомедова, П.П. Хохлачев* Термоэлектрические и фотоэлектрические свойства р-п гетероструктур $CuInSe_2/CdS$, полученные методом квазиравновесного осаждения //ФТП. 2000 т.34 №6 с 689-691
- [6]. *М.А.Abdullaev, J.Kh.Amirkhanova, R.M.Gadjeva, P.P.Khokhlatchev* Investigation of optoelectronic properties $CuInSe_2$ thin flms //AJSEC-5 5-th Arabic Internat Solar Energy Conference. Bahrain. Manana. 1995vII p 168.
- [7]. *И.К.Камилов, Ш.М.Исмаилов, Дж.Х.Магомедова, А.К.Атаев* Влияние условий напыления на теплопроводность пленок $CuInSe_2$, измереную методом тепловых импульсов // Материалы VII Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применение» Спб. 2003 с 260-263 и 463

Received:31.012007