

06;07

## Поверхностно-барьерные переходы олово—диселенид индия и меди

© З.Д. Ковалюк, В.Б. Орлецкий, О.Н. Сидор, В.В. Нетяга

Институт проблем материаловедения НАН Украины,  
Черновицкое отделение, Черновцы  
E-mail:chimsp@unicom.cv.ua

Поступило в Редакцию 9 декабря 2003 г.

Методом термического испарения в вакууме олова были созданы фото-чувствительные барьеры Шоттки на кристаллах  $\text{CuInSe}_2$   $p$ -типа проводимости. Обсуждаются температурные зависимости вольт-амперных характеристик. Показано, что в прямом смещении присутствуют как токи, ограниченные пространственным зарядом, так и термоэлектронная эмиссия. Для обратных смещений характерны генерационные токи в области пространственного заряда и мягкий пробой. Из спектральной зависимости фототока, приведенного к числу падающих фотонов, следует, что полученные структуры представляют собой широкополосные фотопреобразователи.

**1. Введение.** Тройное соединение  $\text{CuInSe}_2$  широко используется в качестве поглощающего слоя в высокоэффективных солнечных элементах, поскольку величина запрещенной зоны этого полупроводника ( $E_g \sim 1 \text{ eV}$ ) лежит в частотном интервале видимого солнечного излучения и  $\text{CuInSe}_2$  характеризуется исключительно высоким коэффициентом поглощения ( $\alpha \geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) [1–3]. Основой для исследуемых фотопреобразователей являются гетеропереходы, созданные в основном между  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{CdS}$ , но простой и дешевой альтернативой им может быть структура металл– $\text{CuInSe}_2$ .

Наш анализ литературных данных показывает отсутствие сообщений относительно исследования диодов Шоттки на основе  $\text{CuInSe}_2$ , где в качестве барьерного материала использовалось бы олово. Поэтому в настоящей работе сделана попытка получить структуру и изучить доминирующие механизмы токопереноса и основные фотоэлектрические параметры контакта металл–полупроводник  $\text{Sn}/p\text{-CuInSe}_2$ .

**2. Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Кристаллы  $\text{CuInSe}_2$   $p$ -типа проводимости выращивались вертикальным методом

Бриджмена. Типичные значения концентрации и подвижности основных носителей заряда составляли при комнатной температуре  $6.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  и  $15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  соответственно [4]. Из кристаллов вырезались пластинки со средними размерами  $5 \times 5 \times 0.6 \text{ mm}$ , которые механически полировались и травились. Слой олова (толщиной  $\leq 0.5 \mu\text{m}$ ) наносился на поверхность полупроводника методом термического испарения в вакууме. Омический контакт создавался напылением золота.

Необходимо отметить, что напыление олова на  $\text{CuInSe}_2$   $n$ -типа проводимости не привело, как и следовало ожидать, к образованию выпрямляющего контакта. В этом случае олово можно рекомендовать как хороший омический материал и альтернативу более дорогому индию.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследуемых структур в интервале температур 242–323 К имеют ярко выраженный диодный тип (так, при напряжении 0.7 В прямой ток превышает обратный в  $\sim 500$  раз для комнатной температуры).

В интервале напряжений  $0 < V < 0.09 \text{ V}$  (рис. 1,  $a$ , область I) кривые  $\log J - \log V$  описываются законом Чайлда–Лангмюра [5]:

$$J = \frac{4\epsilon\epsilon_0}{9L^2} \left( \frac{2q}{m^*} \right)^{1/2} V^{3/2}, \quad (1)$$

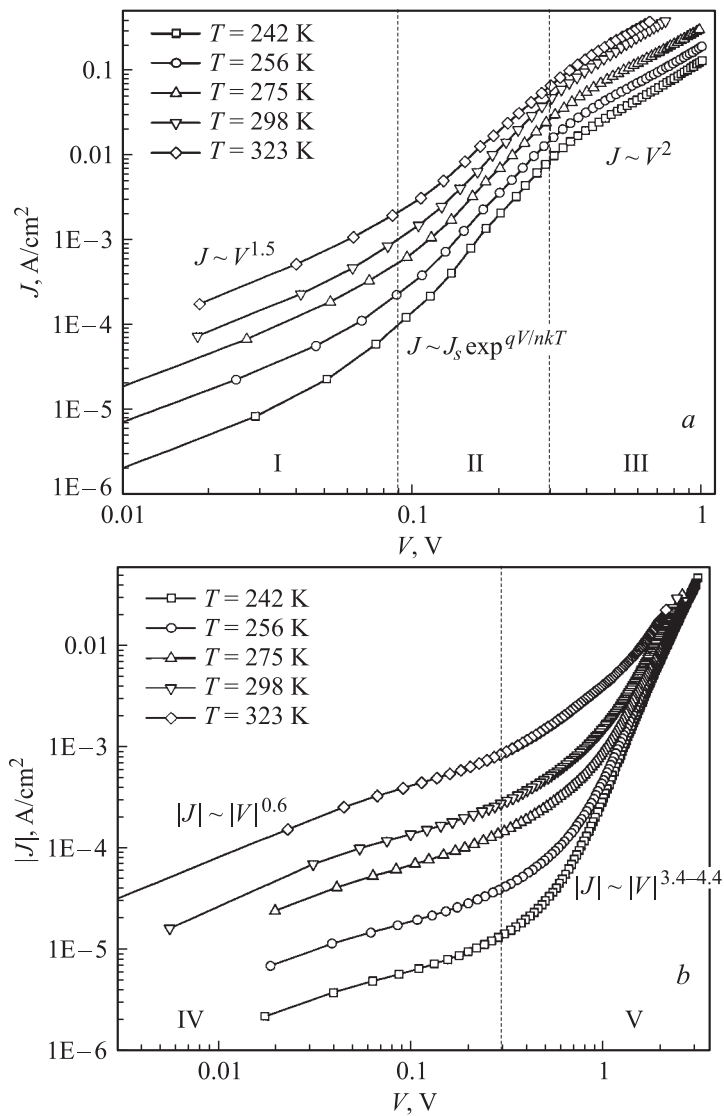
где  $\epsilon$  — диэлектрическая константа,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $m^*$  — эффективная масса носителей,  $L$  — толщина полупроводника в направлении протекания тока.

Для смещений  $0.09 < V < 0.3 \text{ V}$  (рис. 1,  $a$ , область II) характерно экспоненциальное возрастание тока по известному закону  $J = J_s [\exp(qV/nkT) - 1]$ , где диодный коэффициент сохраняет значение  $n \approx 1.6$  во всем диапазоне температур, что указывает на надбарьерное прохождение тока. Плотность тока насыщения  $J_s$  в зависимости от температуры находится в пределах  $6.9 \cdot 10^{-6} - 2.9 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

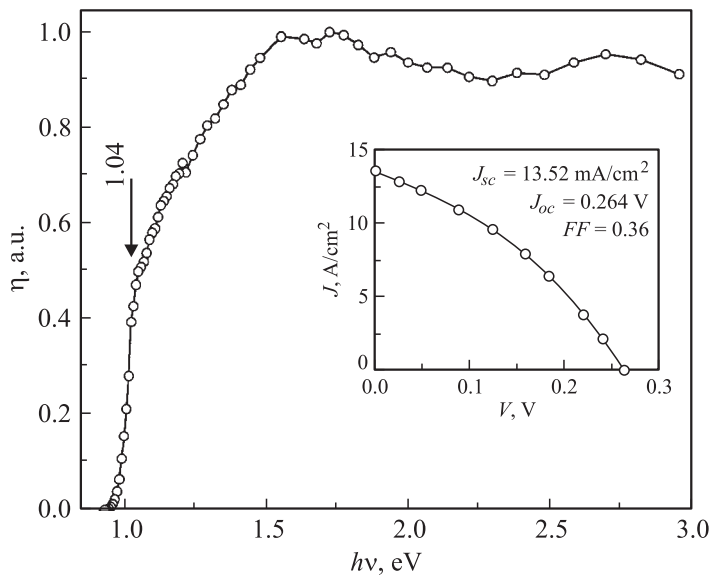
Для напряжений  $0.3 < V < 1 \text{ V}$  (рис. 1,  $a$ , область III) ВАХ можно описать с помощью „ловушечного“ квадратичного закона [5]:

$$J = \frac{9\epsilon\epsilon_0\theta\mu}{8L^3} V^2, \quad (2)$$

где  $\mu$  — подвижность дырок;  $\theta = (N_v/N_t) \exp(-E_t/kT)$  — отношение свободного заряда к заряду, захваченному на мелкие уровни прилипания;  $N_v$  — эффективная плотность состояний в валентной зоне;



**Рис. 1.** Прямые (а) и обратные (б) ветви ВАХ-барьеров Шоттки Sn/p-CuInSe<sub>2</sub> при различных температурах, построенные в логарифмическом масштабе.



**Рис. 2.** Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$  для барьеров Шоттки Sn/*p*-CuInSe<sub>2</sub>. На вставке приведена нагрузочная кривая.

$N_t$  — концентрация уровней прилипания;  $E_t$  — положение ловушечного уровня над валентной зоной.

На обратных ветках ВАХ можно выделить два участка (рис. 1, *b*, области IV и V). Для небольших смещений  $V < -0.3$  V токи пропорциональны  $V^{0.6}$ , что соответствует генерационным процессам в области пространственного заряда [6].

При больших обратных смещениях ( $|V| > 0.9$  V) ход веток ВАХ в первом приближении описывается выражением  $J \sim V^{3.4 \div 4.4}$ , что отвечает мягкому пробою.

При освещении барьеров Шоттки со стороны металла четко наблюдается фотовольтаический эффект. При падении света с плотностью потока излучения  $100 \text{ mW/cm}^2$  напряжение холостого хода  $V_{oc}$  достигало 0.26 V, ток короткого замыкания  $J_{sc}$  равнялся  $13.6 \text{ mA/cm}^2$ , а фактор заполнения был 0.36 (рис. 2, вставка). Максимальная вольтовая

фоточувствительность при 293 К достигает 950 V/W, а токовая — 16 mA/W.

Типичная спектральная зависимость квантовой эффективности  $\eta$  для комнатной температуры приведена на рис. 2. Крутизна длинноволнового экспоненциального края фоточувствительности в полученных барьерах  $S = 60 \text{ eV}^{-1}$  соответствует прямым оптическим переходам, а энергетическое положение излома при энергии фотонов  $h\nu = 1.04 \text{ eV}$  согласуется со значением  $E_g$  для  $\text{CuInSe}_2$  [2]. Тот факт, что при  $h\nu > 1 \text{ eV}$  квантовая эффективность продолжает увеличиваться, позволяет сделать вывод о подавлении роли поверхностной рекомбинации. Это обеспечивает широкополосный эффект фотообразования, а значение полной ширины спектра  $\eta(h\nu)$  на полувысоте  $\delta_{1/2}$  равно не менее 2 eV.

**3. Выводы.** Приведенные значения напряжения холостого хода и тока короткого замыкания, полученные при неоптимизированных толщинах металлической пленки и базового полупроводника, делают контакт Sn/p-CuInSe<sub>2</sub> перспективным в качестве фотопреобразователя для видимой и ближней инфракрасной области излучения. Можно предположить, что оптимизация позволит превзойти приводимые выше параметры, которые сейчас можно квалифицировать как достаточно хорошие с учетом начальной стадии исследования данных барьеров.

## Список литературы

- [1] *Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики* / Под ред. Коутса Т., Микина Дж. М.: Мир, 1988. 307 с.
- [2] *Rockett A., Birkmire R.W.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. N 7. R81–R97.
- [3] *Gabor A.M., Tuttle J.R., Albin D.S., Contreras M.A., Noufi R., Herman A.M.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. N 2. P. 198–200.
- [4] *Горлей П.М., Ковалюк З.Д., Орлецкий В.Б.* и др. // ПЖТФ. 2004. (В печати).
- [5] *Ламперт Г., Марк П.* Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.
- [6] *Jagannathan B., Anderson W.A.* // Solar Energy Materials & Solar Cells. 1996. V. 44. P. 165–176.