

06;07;12

Точечные фоточувствительные структуры на кристаллах $\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$

© И.В. Боднарь, А.М. Ковальчук, В.Ю. Рудь,
Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков

Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

E-mail: chemzav@gw.bsuir.unibel.by

Санкт-Петербургский государственный технический университет

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

E-mail: rudvas@spbstu.ru

Поступило в Редакцию 7 сентября 2006 г.

Методом сварки в электрическом разряде впервые получены точечные фоточувствительные структуры на основе монокристаллов $\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$ ($m = 0, 1, 2$). Исследованы стационарные вольт-амперные характеристики и фотовольтаический эффект структур на основе тройных соединений CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 и CuIn_5Se_8 . Обнаружены выпрямление и фотопреобразование в полученных структурах. Определены характер межзонных переходов и ширина запрещенной зоны в ряду соединений CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 и CuIn_5Se_8 . Сделан вывод о возможностях применения метода сварки для создания фотопреобразовательных структур на многокомпонентных полупроводниках.

PACS: 73.40.Sx, 73.43.Fj

Тройные полупроводниковые соединения $\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$, где m — ряд натуральных чисел, образуются в результате контролируемого концентрации индия и селена межатомного взаимодействия на квазибинарном разрезе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ [1]. Соединения этого класса, как свидетельствуют первые результаты исследований их физико-химических свойств, оказались перспективными для создания высокоэффективных фотопреобразователей структур [2,3]. В настоящий период ведутся разработки по созданию разнообразных типов таких структур. Так, например, на ряде соединений данного типа уже получены поверхностно-барьерные структуры, фотоэлектрохимические ячейки и гетеропереходы [3]. В настоящей работе, принадлежащей этому перспективному направлению, сообщается о получении нового типа фотопреобразователь-

Таблица 1. Кристаллическая структура тройных соединений $\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$

| m | Соединение | Тип структуры | Симметрия | Параметры ячейки, Å |
|-----|----------------------------|----------------|----------------------|---|
| 0 | CuInSe_2 | Халькопирит | $I\bar{4}$ $I42d$ | $a = 5.782 \pm 0.001 \text{ Å}$ $c = 11.620 \pm 0.005 \text{ Å}$ |
| 1 | CuIn_3Se_5 | Тиогаллат | $I\bar{4}$ | $a = 5.768 \pm 0.001 \text{ Å}$, $c = 2a$ |
| 2 | CuIn_5Se_8 | Гексагональный | $P6_3/mmc$ | $a = 4.038 \pm 0.002 \text{ Å}$ $c = 32.782 \pm 0.005 \text{ Å}$ |

ных структур на монокристаллах $\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$ ($m = 0, 1, 2$), а также рассмотрены результаты первых исследований их фотоэлектрических свойств.

1. Для изготовления фоточувствительных структур однородные монокристаллы $\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$ выращивались направленной кристаллизацией из расплавов, состав которых отвечал стехиометрии тройных соединений при значениях $m = 0, 1$ и 2 . Тип кристаллической структуры, симметрия и параметры элементарной ячейки, определенные из дифрактометрических рентгеновских измерений выращенных монокристаллов, приведены в табл. 1. Параметры элементарной ячейки, в пределах точности измерений, оказались хорошо воспроизводимыми для образцов из одного и того же слитка, а также из слитков, выращенных в различных технологических процессах, что соответствует получению однофазных кристаллов этих соединений. Измерения концентрации химических элементов в исследованных соединениях с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа показали, что их атомный состав отвечает стехиометрии тройных соединений CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 и CuIn_5Se_8 . Из табл. 1 следует, что характеризуемое величиной m изменение содержания индия и селена в выращенных кристаллах определяет тип кристаллической структуры и параметры элементарной ячейки этих соединений. Действительно, если при $m = 0$ кристаллы имеют структуру халькопирита, то при $m = 1$ возникает уже объемно-центрированная ячейка, в которой вследствие точного выполнения соотношения параметров $c = 2a$ структура кристалла становится доменной. С переходом к $m = 2$ (табл. 1) вещество приобретает гексагональную решетку с выраженной спайностью по плоскости (001).

2. Фоточувствительные структуры на выращенных монокристаллах $\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$ создавались методом электрического разряда конденсатора между двумя тонкими (диаметр $\sim 20\ \mu\text{m}$) проводниками из платины или серебра. Ожидалось, что в момент разряда разогрев вещества в области зоны разряда может вызвать локальное изменение состава вещества, а также в результате взаимодействия с кислородом воздушной среды — его поверхностное окисление. Очевидно, что оба эти процесса в случае монокомпонентных полупроводников могут обеспечивать образование в приповерхностной области кристалла точечных фоточувствительных структур. Первые эксперименты на кристаллах $\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$ подтвердили справедливость данной гипотезы.

Оказалось, что выбранный режим электрического разряда между тонкими проводниками из платины или серебра обеспечивает прочное механическое соединение тонкого металлического проводника с поверхностью полупроводника. Размеры контакта металл/полупроводник в полученных „сварных“ структурах $\text{Св}/\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$ определялись в основном диаметром металлического проводника.

Измерение стационарных вольт-амперных характеристик полученных точечных структур на основе монокристаллов $p\text{-CuInSe}_2$, $p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ и $n\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$ привели к обнаружению в них четкого выпрямления, которое в табл. 2 иллюстрировано коэффициентом K , представляющим собой отношение прямого тока к обратному при напряжении $U = 0.5\ \text{V}$. Важно указать, что пропускное направление во всех структурах $\text{Св}/\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$ оказалось одинаковым и реализуется при отрицательной полярности внешнего смещения на „сварном“ контакте, который обозначен Св. Оказалось также, что направление выпрямления не зависит от природы металлов. Можно полагать, что образующаяся в месте разряда область во всех тройных соединениях этого типа (CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_8) возникает в результате термического испарения селена в момент разряда и как результат легирования приконтактной области собственными донорами, связанными с преимущественным образованием вакансий в подрешетке селена. Этот результат свидетельствует, по-видимому, о донорной природе собственных дефектов V_{Se} в тройных полупроводниках $\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$. Естественно, вопрос о природе собственных дефектов в этих веществах весьма сложен и требует дальнейшего изучения.

В области низких смещений ($U \leq 0.5\ \text{V}$) прямой ток структур $\text{Св}/\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$ следует известному диодному уравнению с фактором

Таблица 2. Фотоэлектрические свойства сварных структур на кристаллах $\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$ при $T = 300 \text{ K}$

| Структура | K , $U \sim 2 \text{ V}$ | R_0 , Ω | $\hbar\omega^m$, eV | δ , eV | S_{u^m} , V/W | E_G^{dir} , eV | E_G^{ind} , eV |
|---|-------------------------------|---------------------|-------------------------|------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| Св/CuInSe ₂ | 60 | $2.7 \cdot 10^2$ | 1.13 | 1.4 | 250 | 0.95 | 0.85 |
| Св/ <i>p</i> -CuIn ₃ Se ₅ | 1.5 | 10^8 | 1.21 | 0.74 | 230 | 1.11 | 1.04 |
| Св/CuIn ₅ Se ₈ | 15 | $1.8 \cdot 10^2$ | 1.1, 1.2 | 0.39 | 150 | 0.94 | 0.82 |

неидеальности $n = 3-5$, что может свидетельствовать о туннельно-рекомбинационной природе прямого тока [4]. Начиная с прямых смещений $U > 1 \text{ V}$, прямой ток „сварных“ структур начинает следовать линейному закону

$$I = \frac{U - U_0}{R_0}, \quad (1)$$

где остаточное сопротивление R_0 , как видно из табл. 2, определяется составом полупроводника, характеризуемым величиной m .

В широком диапазоне напряжений обратного смещения ток „сварных“ структур Св/CuIn_{2m+1}Se_{3m+2} подчиняется зависимости $I \sim U^\gamma$, где показатель степени γ оказался близким к 1, что можно приписать процессам туннелирования или токам, ограниченным пространственным зарядом в режиме насыщения скорости носителей [5]. Важно также отметить, что электрические свойства полученных точечных структур не обнаруживают каких-либо признаков деградиационных явлений.

3. При освещении структур Св/CuIn_{2m+1}Se_{3m+2} воспроизводимо наблюдается фотовольтаический эффект, причем точечный сварной контакт во всех структурах заряжается отрицательно, что согласуется с направлением выпрямления. Фотовольтаический эффект оказался максимальным при освещении световым зондом (диаметр $\sim 0.2 \text{ mm}$) точечного контакта и, как только освещение „уходит“ с точечного контакта, фоточувствительность становится практически ненаблюдаемой. Это обстоятельство связано с тем, что активная область точечных структур сосредоточена вблизи сварного контакта. Максимальная вольтовая фоточувствительность S_{u^m} достигнута в точечных структурах на основе кристаллов *p*-CuInSe₂ (табл. 2).

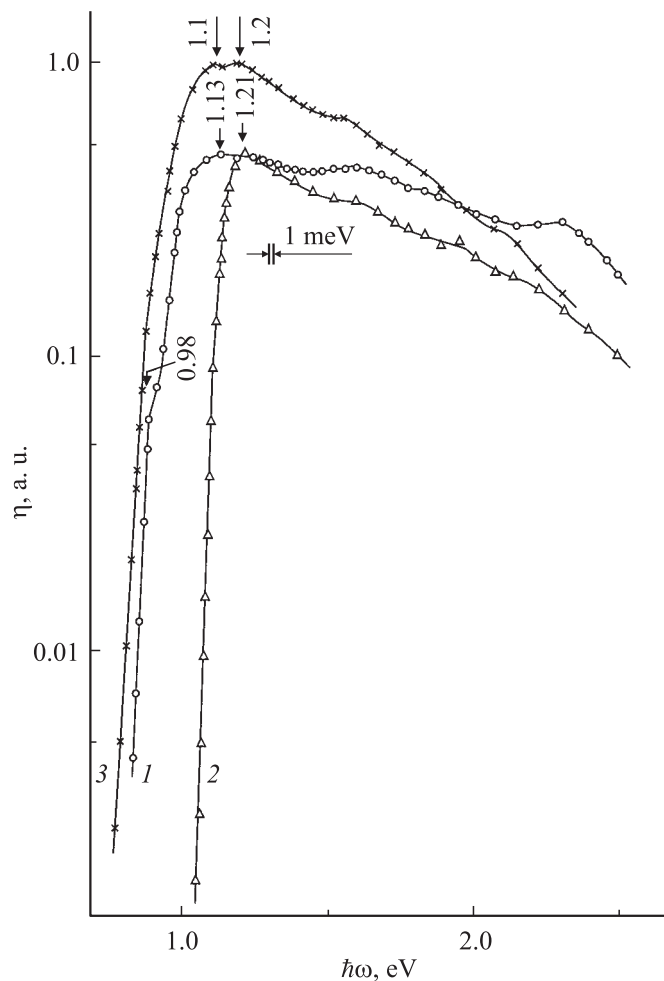


Рис. 1. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования точечных структур Cv/CuInSe_2 (1), $\text{Cv}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ (2), $\text{Cv/CuIn}_5\text{Se}_8$ (3) при $T = 300$ К в неполяризованном излучении. Освещение структур со стороны сварного контакта. Для исключения наложения спектры смещены вдоль оси ординат. Стрелками у кривых обозначены спектральные особенности.

Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ для типичных точечных структур из кристаллов $\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$ приведены на рис. 1. Видно, что спектры квантовой эффективности в точечных структурах на различных тройных соединениях при $m = 0, 1,$ и 2 оказались весьма подобными, а энергетическое положение максимума квантовой эффективности $\hbar\omega^m$ лежит в весьма узкой области $1.1\text{--}1.2\text{ eV}$ (табл. 2). Анализ длинноволнового края спектров $\eta(\hbar\omega)$ полученных точечных структур с позиций теории фундаментального поглощения в полупроводниках (рис. 2, [4]) позволяет считать, что краевое поглощение группы соединений $\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$ ($m = 0, 1, 2$) формируется непрямыми и прямыми межзонными переходами, а соответствующие им значения ширины запрещенной зоны E_G^{ind} и E_G^{dir} приведены в табл. 2. Следует отметить, что эти результаты удовлетворительно согласуются с данными исследований структур, созданных ранее на этих же кристаллах с помощью других методик [3,6]. Этот факт позволяет сделать важное заключение о том, что процесс сварки не вносит существенных изменений в энергетический спектр соединений $\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$.

Фоточувствительность новых структур $\text{Св/CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$, как видно из рис. 1, наблюдается в широкой спектральной области $0.9\text{--}2.5\text{ eV}$. Поэтому полная ширина спектров фоточувствительности на их полувысоте δ (табл. 2) оказалась достаточно высокой и сравнима с характерной для ранее полученных на этих соединениях структур. Этот факт позволяет также предположить, что положенный в основу метода создания новых структур процесс сварки не вызывает „катастрофического“ роста скорости рекомбинации в сварных структурах.

Полученная в данной работе взаимосвязь ширины запрещенной зоны в ряду соединений $\text{CuInSe}_2\text{--CuIn}_3\text{Se}_5\text{--CuIn}_5\text{Se}_8$ с атомным составом этих своеобразных полупроводников позволяет сделать вывод о достаточно слабом влиянии столь сильного изменения атомного состава этих веществ на их ширину запрещенной зоны (табл. 2). При этом крайне важно отметить, что ширина запрещенной зоны для прямых межзонных переходов при сильном изменении атомного состава таких полупроводниковых соединений не выходит за пределы требований обеспечения максимальной квантовой эффективности фотопреобразования солнечной энергии в структурах на их основе [7]. По-видимому, обнаруженная новая закономерность может свидетельствовать о проявлении „пиннинга“ ширины запрещенной зоны в новых

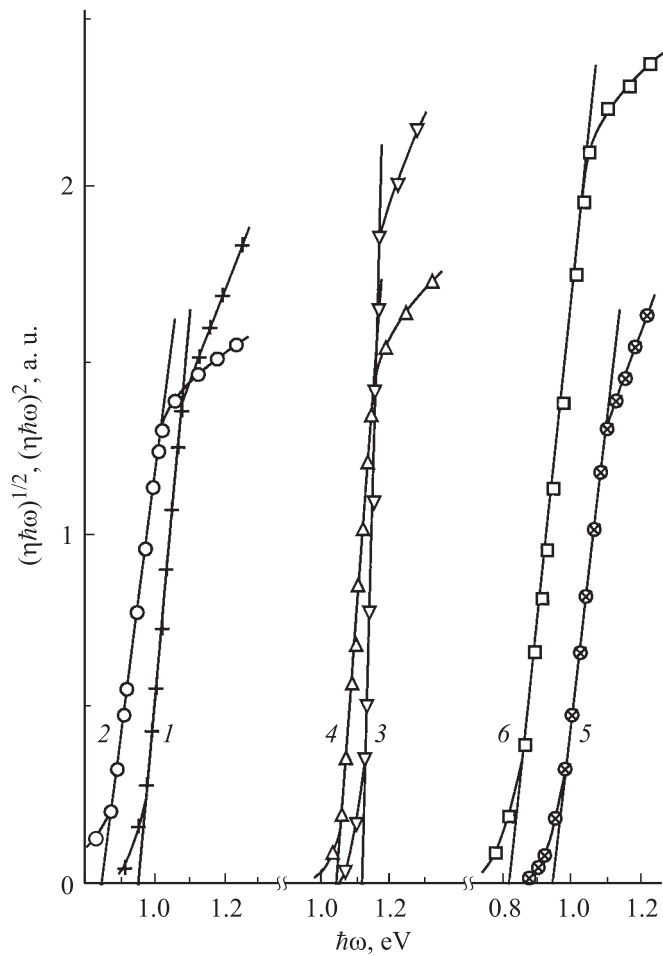


Рис. 2. Зависимости $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (1, 3, 5), $(\eta \cdot \hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (2, 4, 6) для структур Св/CuInSe₂ (1, 2), Св/p-CuIn₃Se₅ (3, 4), Св/CuIn₅Se₈ (5, 6) при $T = 300$ К.

полупроводниках, что может быть основанием для существенного упрощения технологии этого своеобразного типа многокомпонентных алмазоподобных полупроводниковых соединений.

Таким образом, развит новый метод получения точечных фоточувствительных структур на основе тройных соединений CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 , CuIn_5Se_5 . Установлено, что метод электрического разряда может найти применение при создании фотопреобразовательных структур на многокомпонентных полупроводниках. Определены характер межзонного поглощения в ряду соединений $\text{CuIn}_{2m+1}\text{Se}_{3m+2}$ и значения ширины запрещенной зоны новых полупроводников.

Работа поддержана программой ОФН РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“ и грантом INTAS № 03-6314.

Список литературы

- [1] Боднарь И.В., Кушнер Т.Л., Рудь В.Ю. и др. // ЖПС. 2002. Т. 69. № 4. С. 520–524.
- [2] Bodnar I., Victorov I., Leon M. et al. // Abstract book of ICTMC-16. Kyoto, Japan, 2006.
- [3] Боднарь И.В., Дмитриева Е.С., Никитин С.Е. и др. // ФТП. 2005. Т. 39. № 4. С. 426–429.
- [4] Sze S.M. Physics of Semiconductor Devices. New York: Willey Interscience Publ., 1981.
- [5] Ламперт Г., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973.
- [6] Боднарь И.В., Дмитриева Е.С., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В. // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 3. С. 84–87.
- [7] Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. М.: Мир, 1975.