

Фоточувствительность тонкопленочных структур на основе лазерно-осажденных слоев $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$

© И.В. Боднар, В.Ф. Гременок, В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь†

Государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220027 Минск, Белоруссия

*Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

†Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 мая 1997 г. Принята к печати 29 мая 1997 г.)

Методом лазерного осаждения были получены тонкие пленки твердых растворов $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$, где $0 < x < 1$, обладающие халькопиритной структурой. Используя полупрозрачные слои индия, на основе полученных пленок изготовлены диоды Шоттки. Путем освещения структур через In-контакт исследована спектральная зависимость фоточувствительности, как функция соотношения между Te и Se. Анализ экспериментальных результатов показал, что область спектральной чувствительности таких тонкопленочных структур зависит от содержания теллура в слоях $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

Введение

Тройные халькопиритные полупроводники ABC_2 ($A — \text{Cu}, \text{Ag}; B — \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}; C — \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) в настоящее время привлекают пристальное внимание исследователей как перспективные материалы для создания различных оптоэлектронных устройств [1–3]. Наиболее интересным соединением из указанного класса является селеноиндиат меди, на основе которого разработаны и изготовлены солнечные элементы с КПД выше 16% [4], обладающие более высокими по сравнению с аналогичными элементами на основе кремния и арсенида галлия стабильностью и радиационной стойкостью [3].

Рядом исследователей было также показано, что пленки на основе твердых растворов $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$ могут успешно применяться в качестве активных слоев термофотовольтаических систем для преобразования излучения в спектральном диапазоне 0.5–1.0 эВ [5–8].

В настоящей работе приводятся результаты исследований фоточувствительности тонкопленочных структур на основе лазерно-осажденных слоев твердых растворов $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$.

Получение пленок

Для получения пленок использовался лазер ГОС-1001, работающий в режиме свободной генерации на длине волны $\lambda = 1.06$ мкм при длительности импульса $\approx 10^{-3}$ с. Осаждение пленок осуществлялось на стеклянные подложки при $T_p = 430–470^\circ\text{C}$ и давлении в камере $(2–4) \cdot 10^{-5}$ Тор серий импульсов с энергией 180–200 Дж и плотностью потока энергии на мишени $(3 \div 5) \cdot 10^5$ Дж/см² по методике, описанной ранее [9–11]. Толщина пленок на активной площади ≈ 2 см² в зависимости от числа импульсов составляла 0.4–1.2 мкм. В качестве распыляемых мишеней использовались крупноблочные слитки $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$ диаметром 12–16 мм.

Результаты и их обсуждение

Гомогенность полученных пленок и структур контролировалась рентгеновским методом на установке ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения и никелевого фильтра. На дифрактограммах твердых растворов присутствовала система линий, соответствующая структуре халькопирита, характерной для образующих эту систему тройных соединений CuInSe_2 и CuInTe_2 . Наблюдаемое разрешение высокоугловых линий указывает на достаточную гомогенность полученных пленок.

Атомный состав пленок определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа типа JEOL. Результаты этих измерений представлены в таблице. Видно, что состав пленок в пределах реализованной в этих измерениях точности ($\approx 4\%$) удовлетворительно соответствует составу вещества, которое использовалось в качестве источника.

Однородные пленки твердых растворов $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$ использовались в качестве исходных при создании фоточувствительных структур нескольких типов. Один из них представлял собой оптический контакт, который создавался прижимом поверхности пленок твердых растворов к поверхностям естественного скола слоистых полупроводников $n\text{-InSe}$ и $n\text{-GaSe}$. Такие структуры обнаружили достаточно значительную фоточувствительность ($\approx 10^3$ В/Вт) при освещении со стороны полупроводников III–VI. Фоточувствительность этих анизотипных структур доминировала в области фундаментального поглощения кристаллов III–VI, что обусловлено их более высоким сопротивлением по отношению к пленкам твердых растворов $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$ и, соответственно, локализацией слоя объемного заряда в основном в толще кристаллов InSe и GaSe . Поэтому фоточувствительность в области фундаментального поглощения $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$ такие структуры не давали возможности наблюдать.

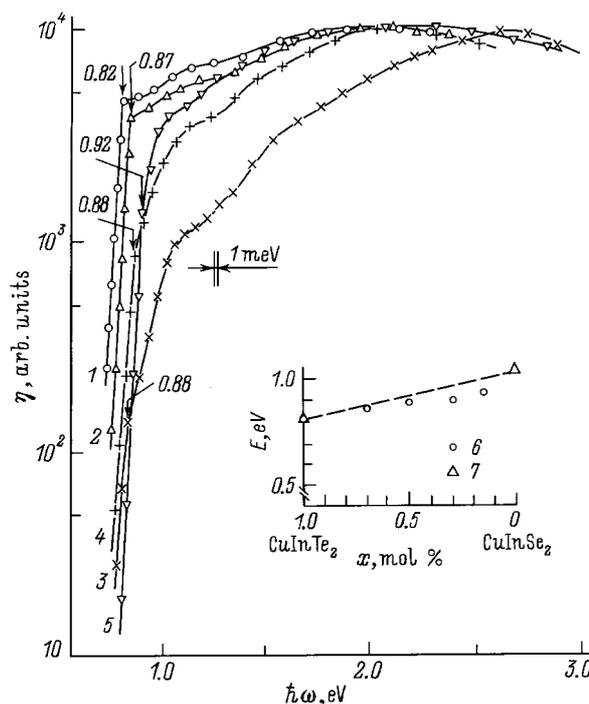
Результаты анализа состава соединений CuInSe_2 , CuInTe_2 и твердых растворов $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$

Медь, ат%			Индий, ат%			Теллур, ат%			Селен, ат%		
расчет	эксперимент		расчет	эксперимент		расчет	эксперимент		расчет	эксперимент	
	кристалл	пленка		кристалл	пленка		кристалл	пленка		кристалл	пленка
25.00	24.85	25.42	25.00	25.07	24.62	50.00	50.33	50.82	—	—	—
25.00	25.32	26.84	25.00	25.61	25.07	42.51	42.00	41.22	7.50	7.18	6.77
25.00	24.88	25.02	25.00	25.00	25.23	24.54	25.12	24.70	25.00	24.30	26.02
25.00	25.29	24.73	25.00	24.63	25.08	15.00	14.99	15.20	35.00	35.08	35.80
25.00	24.65	25.42	25.00	25.20	24.98	—	—	—	50.00	50.10	49.77

Вторым типом созданных нами структур были поверхностно-барьерные, полученные термическим осаждением на наружную поверхность полупрозрачных слоев индия площадью 2×2 мм через маску. При освещении таких структур со стороны барьера металл/полупроводник, а также со стороны пленок твердых растворов барьерный контакт всегда заряжался отрицательно и знак заряда не изменялся во всей области фоточувствительности полученных структур при всех возможных геометриях освещения. Это позволяет считать, что обнаруженный фотовольтаический эффект определяется разделением фотогенерированных пар единственной активной областью, возникающей на границе индия с полупроводником. Фоточувствительность, как правило, доминирует при освещении этих структур со стороны барьерного контакта. Для лучших структур, которые удалось получить на пленках с содержанием теллура в области 30–50 мол%, максимальная токовая фоточувствительность достигает 1 мА/Вт при $T = 300$ К. Необходимо также отметить, что полученные спектральные зависимости фототока короткого замыкания, который был пропорционален плотности потока падающего излучения, пересчитывались на равное число падающих фотонов и поэтому фактически отражают относительную квантовую эффективность процессов фотопреобразования естественного излучения с помощью таких элементов. При сканировании поверхности барьерного контакта фотоэлектрические параметры хорошо воспроизводились от точки к точке, что позволяет считать пленки полученных твердых растворов достаточно однородными (диаметр светового зонда 0.2–0.4 мм).

На рисунке представлены типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η полученных структур $\text{In}/\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$ при комнатной температуре и в условиях освещения естественным излучением вдоль нормали к фотоприемной плоскости. Из рисунка видно, что, несмотря на изменения атомного состава твердых растворов, во всем диапазоне концентраций спектральные зависимости фоточувствительности остаются сходными. С ростом энергии фотонов выше 0.8 эВ фоточувствительность подчиняется экспоненциальному закону с крутизной $S = \delta(\ln \eta) / \delta(\hbar\omega) \approx 30-50 \text{ эВ}^{-1}$, что не противоречит предположению о прямой структуре зон в исследованных пленках. С ростом энергии

фотонов при определенном для каждого состава твердого раствора значении $\hbar\omega$ в спектральных зависимостях $\eta(\hbar\omega)$ образуется ступенька (кривые 1 и 2) или излом (кривые 3–5). На вставке представлена зависимость энергетического положения этих особенностей от состава пленок в сопоставлении с пунктирной прямой, соединяющей значения ширины запрещенных зон тройных соединений CuInSe_2 и CuInTe_2 [2,12]. В области составов $x > 0.3$ особенности в спектрах квантовой эффективности совпадают с пунктиром и это позволяет связать длинноволновый экспоненциальный край $\eta(\hbar\omega)$ с межзонным поглощением в пленке полупроводника с соответствующим значением x . С падением $x < 0.3$



Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η структур $\text{In}/p\text{-CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$ при $T = 300$ К; x , мол%: 1 — 0, 2 — 0.7, 3 — 0.5, 4 — 0.3, 5 — 0.15. На вставке — зависимость ширины запрещенной зоны твердых растворов от состава (6 — энергетическое положение особенностей длинноволнового края в спектрах относительной квантовой эффективности, 7 — значения ширины запрещенной зоны тройных соединений согласно [2,13]).

указанные особенности спектральной зависимости $\eta(\hbar\omega)$ начинают смещаться относительно пунктирной линии в низкоэнергетическую область, что может указывать на связь длинноволновой границы fotocувствительности с ростом вклада в фотоактивное поглощение достаточно мелких уровней дефектов. Следует также отметить, что, несмотря на столь сильную вариацию состава пленок ($x = 0 \div 1$), длинноволновый край η смещается относительно слабо и это обусловлено, соответственно, малым влиянием эффекта позиционного замещения атомов теллура на селен на ширину запрещенной зоны полученных твердых растворов [2,12]. С дальнейшим ростом энергии фотонов, как видно из рисунка, при всех составах пленок наблюдается рост fotocувствительности. Следовательно, в полученных поверхностно-барьерных структурах удается подавить рекомбинацию на поверхности пленок твердых растворов. Одновременно этот факт также указывает на то, что предложенный режим лазерного осаждения дает возможность получить пленки твердых растворов с достаточно совершенной (с точки зрения рекомбинации носителей) наружной поверхностью, не прибегая к какой-либо дополнительной обработке. Рост fotocувствительности в глубине фундаментального поглощения твердых растворов $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$ находится в качественном соответствии со спектральной зависимостью коэффициента оптического поглощения в тонких пленках CuInSe_2 [2,13,14]. Поэтому есть основания из обнаруженного коротковолнового роста fotocувствительности поверхностно-барьерных структур судить также и о спектре оптического поглощения тонких пленок, полученных импульсным лазерным осаждением [9].

В целом представленные результаты дают основание сделать вывод о том, что технология создания пленок $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$ может найти применение при конструировании высокоэффективных тонкопленочных преобразователей солнечного излучения.

Следует также специально отметить и то обстоятельство, что попытка наблюдать естественный фотоэффект в полученных структурах не привела к обнаружению какой-либо зависимости fotocувствительности от поляризации падающего излучения [13,14]. Этот результат может быть связан с поликристаллическим строением пленок, указывая одновременно на отсутствие в них выраженной текстуры.

Список литературы

- [1] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications* (N.Y., Pergamon Press, 1975).
- [2] *Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications*, ed. by T.J. Coutts, L.L. Kamerskii, S. Wagner (Amsterdam, 1985).
- [3] *Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики*, под ред. Т. Коутса, Дж. Микина (М., Мир, 1988).
- [4] H.-W. Schock. *Sol. Energy Mater.: Solar Cells.*, **34**, 19 (1994).
- [5] E.S. Vera, J.J. Laferskii, N. Spitzer. *Proc. 4th European Int. Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion*. (Italy, 1996). p. 659.
- [6] M. Quitero, J.C. Wooley. *J. Appl. Phys.*, **55**, 15 (1984).
- [7] R. Diaz, M. Leonard, F. Ruenda. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, 3295 (1992).
- [8] M. Leonard, R. Diaz, F. Ruenda. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 3082 (1994).
- [9] V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, I.V. Badnar, Yu.V. Rud', M.A. Magomedov. *Thin Sol. Films*, **232**, 139 (1993).
- [10] Е.П. Зарецкая, В.Ф. Гременок, И.А. Викторов, И.В. Боднар. *Письма ЖТФ*, **22**, 53 (1988).
- [11] В.Ф. Гременок, И.А. Викторов, М.В. Якушев, В.В. Киндяк. *Письма ЖТФ*, **22**, 9 (1996).
- [12] *Физико-химические свойства полупроводников. Справочник* (М., Наука, 1979).
- [13] Н.Н. Константинова, М.А. Магомедов, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **25**, 2047 (1991).
- [14] Н.Н. Константинова, М.А. Магомедов, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **26**, 558 (1992).

Редактор В.В. Чалдышев

Photosensitivity of laser-deposited $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$ thin film structures

I.V. Bodnar, V.F. Gremenok, V.Yu. Rud'*, Yu.V. Rud'†

Belorussian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220027 Minsk, Belarus

*St.Petersburg Technical University,
195251 St.Petersburg, Russia

†A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St.Petersburg, Russia

Abstract Thin polycrystalline layers of quaternary alloys $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$ with $0 < x < 1$ of chalcopyrite structure have been prepared by laser-assisted evaporation. Schottky barriers have been formed on the deposited films using indium. By illuminating the samples through the semitransparent indium contact, the spectral dependence of the photocurrent on the atomic composition has been investigated. The analysis of some preliminary data on the structures examined is presented. It is shown that the region of spectral photosensitivity can be controlled by varying the tellurium content in $\text{CuIn}(\text{Te}_x\text{Se}_{1-x})_2$ thin films.

FAX: (375)-(172)-310914 (Боднар)

E-mail: cit@micro.rei.minsk.by (Боднар)