

Гетеропереходы на основе тонких пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$

© В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь*, В.Ф. Гременок⁺, И.А. Викторов⁺, Р.Н. Бекимбетов*,
И.В. Боднар⁺, Д.Д. Криволап⁺

Санкт-Петербургский Государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

⁺ Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

(Получена 13 ноября 1998 г. Принята к печати 23 ноября 1998 г.)

Методом импульсного лазерного испарения получены поликристаллические пленки $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, для которых определены концентрация и подвижность дырок при комнатной температуре. Установлено, что прямой оптический контакт постростовой поверхности таких пленок с поверхностью скола InSe обнаруживает фотовольтаический эффект. Исследованы спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования гетеропереходов в зависимости от состава пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ и геометрии фоторегистрации. Сделан вывод о возможности применения полученных гетеропереходов в фотодетекторах неполяризованного излучения.

Тройные полупроводниковые соединения $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ и их твердые растворы все более широко применяются в разработках тонкопленочных высокоэффективных фотопреобразователей солнечной энергии [1–4]. Эффективность лучших солнечных элементов на основе $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ уже достигла 18% [5]. Дальнейшая оптимизация таких фотопреобразователей лежит на пути детальнейших физико-технологических исследований взаимосвязи технологических процессов со свойствами конкретных типов структур, а также освоения многочисленных систем твердых растворов на основе полупроводников $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$. В данной работе представлены результаты первых исследований фотоэлектрических свойств гетеропереходов (ГП), полученных методом посадки на оптический контакт естественных сколов слоистого полупроводника InSe с наружной поверхностью тонких поликристаллических пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$.

1. Получение пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$

В качестве мишеней для напыления пленок использовались кристаллы, синтезированные направленной кристаллизацией из расплава [6–7]. Для синтеза применялись исходные компоненты полупроводниковой степени чистоты. Выращенные кристаллы были крупноблочными (диаметром 12 мм и длиной 40 мм) и гомогенными, что было установлено рентгеновскими исследованиями.

Напыление пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Te}_2$ проводилось в вакууме 10^{-5} Тор с помощью промышленного лазера, работающего в режиме свободной генерации ($\lambda = 1.06$ мкм, $t_{\text{имп}} = 10^{-3}$ с, $F_{\text{имп}} = 150 \div 180$ Дж) [8]. Подложками служили химически очищенные стекла, температура которых T_s поддерживалась на уровне 470–490 °С. Толщина полученных пленок на активной площади 2 см^2 составляла 0.3–1.0 мкм.

Состав тонких пленок контролировался с помощью микронного рентгеноспектрального анализа и вос-

производился при диагностике различных участков пленок (в пределах погрешности метода $\pm 5\%$). Проведенные рентгеновские исследования показали, что на дифрактограммах измельченных кристаллов, а также полученных из них путем испарения в вакууме пленок обнаруживается только система линий, отвечающая структуре халькопирита.

2. Электрические свойства тонких пленок

Исследования удельного сопротивления и эффекта Холла показали, что использованный метод позволяет получить электрически однородные пленки твердых растворов $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$. В табл. 1 приведены типичные значения удельного сопротивления ρ , концентрации p и холловской подвижности μ свободных дырок для полученных образцов. Как видно из табл. 1, твердые растворы сохраняют дырочный тип проводимости, свойственный исходным соединениям. Понижение холловской подвижности дырок в твердых растворах относительно упорядоченных фаз может быть результатом проявления как рассеяния на хаотическом потенциале, так и изменений в концентрации дырок. Важно подчеркнуть, что

Таблица 1. Электрические свойства тонких пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ при $T = 300$ К

x , мол %	T_s , °С	d , мкм	$\rho \cdot 10^2$, Ом · см	$p \cdot 10^{-18}$, см ⁻³	U_p , см ² /(В · с)
1.0	470	0.32	2.9–3.7	5.5–5.7	34–38
0.27	480	0.72	1.1–7.8	4.1–5.9	14–18
0.5	480	0.58	2.4–3.2	4.8–6.7	16–27
0.6	480	0.54	3.4–3.6	6.8–13	20–43
0.87	480	0.63	1.3–2.2	3.1–16	41–60
0.0	480	0.50	1.4–2.1	4.4–10	67–91

Таблица 2. Фотоэлектрические свойства гетеропереходов на основе тонких пленок $\text{CuIn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Te}_2$ при $T = 300\text{ K}$

Тип структуры	$R \cdot 10^{-5}$, Ом	Освещение со стороны подложки				Освещение со стороны пластины InSe			
		S_U , В/Вт	S_I , мкА/Вт	$h\nu$, эВ	$\delta_{1/2}$, мЭВ	S_U , В/Вт	S_I , мкА/Вт	$h\nu$, эВ	$\delta_{1/2}$, мЭВ
$\text{CuInTe}_2/\text{InSe}$	1.3	10	1	1.23	500	10	0.5	1.21	50
$\text{CuIn}_{0.87}\text{Ga}_{0.13}\text{Te}_2/\text{InSe}$	3.3	6	0.5	1.24	550	20	40	1.21	27
$\text{CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Te}_2/\text{InSe}$	2.0	4	60	1.22	150	1	10	1.21	25
$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2/\text{InSe}$	3.3	1	3	1.24	340	20	0.2	1.21	25
$\text{CuIn}_{0.27}\text{Ga}_{0.73}\text{Te}_2/\text{InSe}$	2.8	1	0.1	1.22	100	28	10	1.21	40
$\text{CuGaTe}_2/\text{InSe}$	2.0	20	5	1.23	200	10	1	1.21	50

удельное сопротивление пленочных образцов твердых растворов не увеличивается по отношению к образующим их тройным соединениям. Это обстоятельство дает основания ожидать, что квантовая эффективность фотопреобразователей из пленок твердых растворов не может понизиться относительно аналогичных структур из CuInTe_2 и CuGaTe_2 по причине ухудшения свойств токопереноса.

3. Создание фоточувствительных структур и их свойства

На основании предпринятых исследований контактных явлений полученных пленок с различными металлами (In, Cu, Au, Mo и др.) и слоистым полупроводником InSe было установлено, что выраженный фотовольтаический эффект воспроизводимо наблюдается только для гетероконтакта $p\text{-CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2/n\text{-InSe}$.

Конструкция полученных ГП представлена на рис. 1, а. На наружную поверхность пленки твердого раствора 1, нанесенной на стеклянную подложку 2, равномерно прижималась свежесколотая пластина селенида индия 3 толщиной ≈ 50 мкм и площадью от 2×2 до 5×5 мм². Все полученные таким образом ГП воспроизводимо обнаруживают эффект выпрямления. Типичная стационарная вольт-амперная характеристика для одного из таких ГП приведена на рис. 1, б. Пропускное направление при этом отвечает отрицательной полярности внешнего смещения на пластине $n\text{-InSe}$. Прямая ветвь этих характеристик следует соотношению

$$U = U_0 + R_0 \cdot I, \quad (1)$$

где U_0 — напряжение отсечки, а R_0 — остаточное сопротивление структур, которое приведено в табл. 2. Видно, что для полученных гетеропереходов величина остаточного сопротивления достаточно высокая и слабо зависит от величины x , характеризующей состав твердого раствора. С учетом удельного сопротивления пленок $\text{CuIn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Te}_2$ (табл. 1) можно полагать, что высокие значения R_0 в созданных ГП определяются сопротивлением гетероконтакта пленок различного состава со сколотой поверхностью селенида индия.

При освещении полученных ГП как со стороны InSe, так и со стороны стеклянной подложки возникает фотонапряжение, обусловленное разделением фотогенерированных пар активной областью структур. Знак фото-

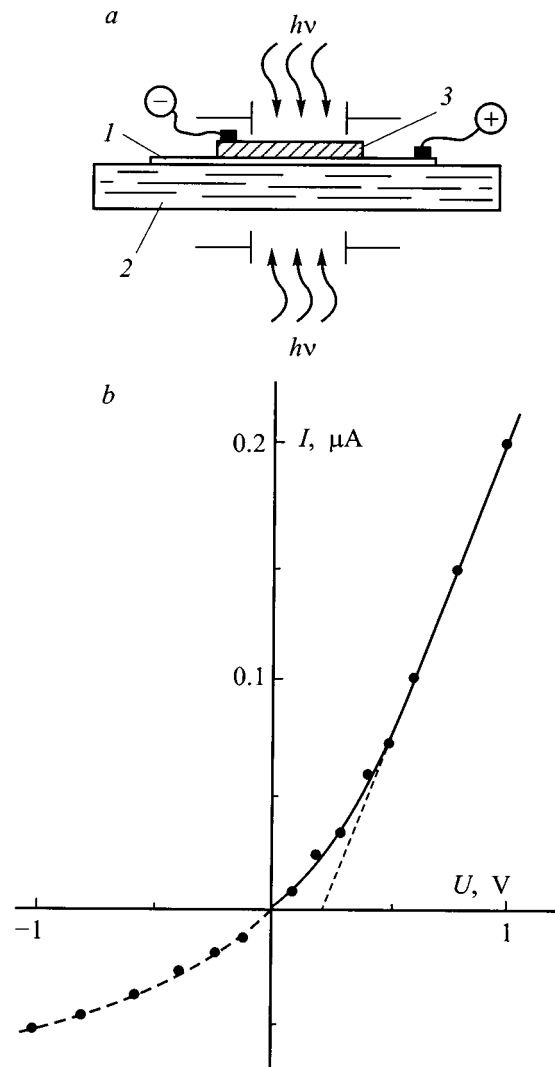


Рис. 1. а — конструкция ГП на основе осажденной на поверхность стекла (2) тонкой пленки $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ (1) и пластины InSe (3). б — стационарная вольт-амперная характеристика гетероперехода $p\text{-CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2/n\text{-InSe}$ при $T = 300\text{ K}$.

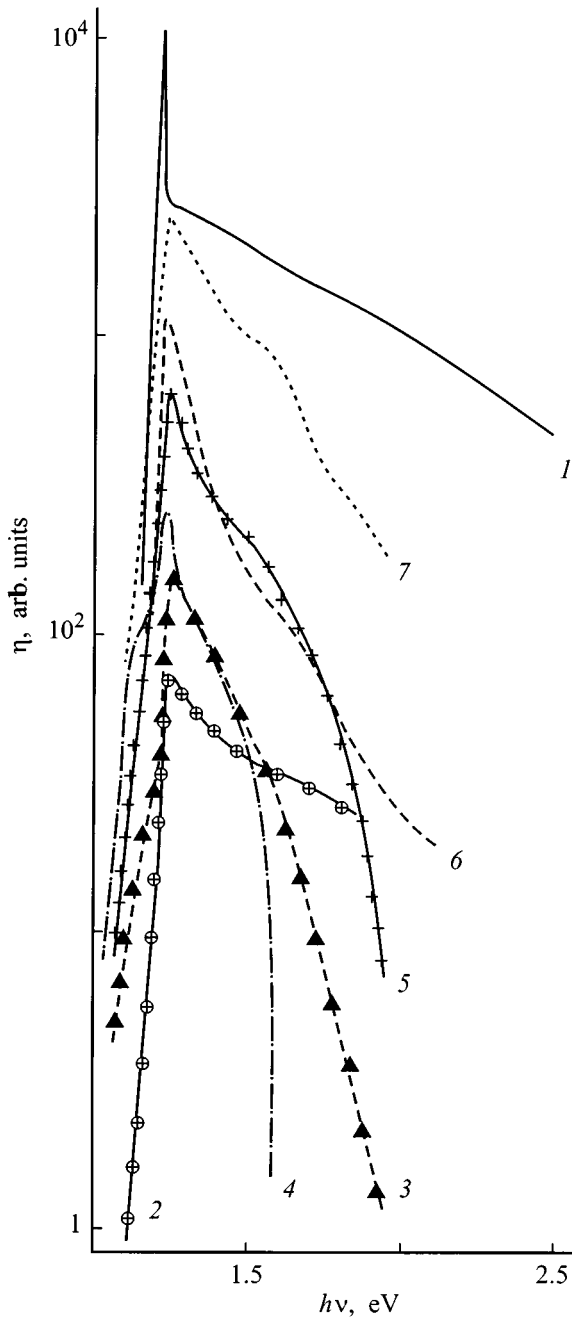


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности гетеропереходов $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2/\text{InSe}$ при $T = 300\text{ K}$ в естественном излучении. Геометрия освещения: 1 — со стороны InSe, 2–7 — со стороны $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$; x , мол%: 2 — 1.0, 3 — 0.27, 4 — 0.5, 5 — 0.6, 6 — 0.87, 7 — 0. Спектральное разрешение не ниже 1 мэВ.

вольтаического эффекта не зависит от места попадания излучения на поверхность таких структур и энергии падающих фотонов, причем отрицательный потенциал всегда соответствовал селениду индия, что в свою очередь согласуется и с направлением выпрямления в таких ГП.

Максимальные значения вольтовой S_U и токовой S_I фоточувствительности (ФЧ) ГП $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2/\text{InSe}$ указаны в табл. 2 для обеих геометрий их освещения естественным излучением. Следует отметить, что при изменении места посадки пластины InSe вдоль поверхности пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ мы не обнаружили выраженной локальной зависимости S_U и S_I , что характеризует пленки твердых растворов как достаточно однородные. К тому же необходимо отметить и отсутствие каких-либо деградационных явлений в ФЧ полученных посадкой на прямой оптический контакт постростовых поверхностей тонких пленок твердых растворов и плоскостей естественного скола InSe.

На рис. 2 представлены типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности η ГП из тонких пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$. Особенности полученных спектров состоят в следующем. При освещении со стороны пленки InSe ГП на основе любых составов твердых растворов спектры оказываются сходными. Длинноволновый экспоненциальный край η и его спектральное положение определяются прямыми межзонными переходами в InSe [9], а узкоселективный максимум ФЧ обусловлен влиянием поглощения падающего излучения пленкой прямозонных твердых растворов $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$. Именно по этой причине коротковолновой спад η очень резкий, после чего следует монотонное понижение ФЧ. Из табл. 2 можно видеть, что энергетическое положение пика ФЧ ($h\nu$) при освещении со стороны одной и той же для всех структур пластины InSe оказалось одинаковым. Полная ширина полосы ФЧ в представленной геометрии фоторегистрации на полувывсоте максимума квантовой эффективности $\delta_{1/2}$ оказалась низкой, причем ее величина изменяется в диапазоне 25–50 мэВ, что может быть обусловлено различиями в качестве гетерограницы. Тот факт, что фоточувствительность ГП в основном определяется поглощением в селениде индия, можно связывать с преимущественной локализацией активной области этих ГП в пленке InSe. Последнее определяется различиями в уровнях легирования InSe и твердых растворов $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$.

При переходе к освещению ГП со стороны пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ максимум квантовой эффективности смещается на 2–3 мэВ в коротковолновую область и располагается при 1.22–1.24 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны InSe [9]. Это смещение также оказалось нечувствительным к составу пленок твердого раствора. По отношению к случаю освещения ГП со стороны InSe крутизна длинноволнового края η падает и в ряде гетеропереходов появляется длинноволновый пик ФЧ (рис. 2, кривые 3 и 4), связанный с усилением поглощения в пленке $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$. Обращает также на себя внимание возрастание ширины полос ФЧ ГП при их освещении со стороны более тонкой, чем InSe, пленки $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$, что также обусловлено снижением поглощения в пластине InSe. Наконец, при освещении со стороны пленок твердого раствора в спектрах η в окрестности 1.5 эВ возникает более резкий, чем при

освещении со стороны InSe, спад ФЧ. Последнее, вероятно, вызвано влиянием поглощения уже в пленке твердого раствора [10,11].

В целом из сопоставления спектров ФЧ полученных ГП можно, пожалуй, сделать вывод о близости ширины запрещенной зоны в пленках твердых растворов $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ и InSe. По-видимому, именно по указанной причине мы не обнаружили существенных различий в спектрах η для двух рассмотренных геометрий фотозвуждения.

Таким образом, на основании выращенных импульсным лазерным осаждением тонких пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ методом посадки на оптический контакт с поверхностями скола InSe получены фоточувствительные гетеропереходы, которые могут найти применение в качестве широкополосных и узкоселективных фотодетекторов естественного излучения. Одновременно следует указать на возможность использования перемещаемого оптического контакта слоистых полупроводников для оценки качества тонких поликристаллических пленок халькопиритных полупроводниковых соединений как материалов для фотовольтаических преобразователей излучений.

Список литературы

- [1] L. Stolt, J. Hodstrom, J. Kessler, M. Ruckh, K.O. Velthaus, H.W. Schock. Appl. Phys. Lett., **62**, 597 (1993).
- [2] Н.Н. Константинова, М.А. Магомедов, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **26**, 558 (1992).
- [3] F. Guastavino, M. Berghol, U. Sudiby, G. Masse, K. Djessas. Cryst. Res. Technol., **31**, 489 (1996).
- [4] M. Hornung, K.W. Benz, L. Marguliu, D. Schmid, H.W. Schock. J. Cryst. Growth, **154**, 315 (1995).
- [5] H.W. Schock. Appl. Surf. Sci., **92**, 606 (1996).
- [6] И.В. Боднар, В.Ф. Гременок, И.А. Викторов, Д.Д. Криволап. Письма ЖТФ, **24**, 18 (1998).
- [7] I.V. Bodnar, N.S. Orlova. Cryst. Res. Technol., **21**, 1091 (1986).
- [8] I.V. Bodnar, V.F. Gremenok, E.P. Zaretskya, I.A. Victorov. Thin Sol. Films, **207**, 54 (1992).
- [9] Т. Вальтер, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. Г.В. Шок. ФТП, **31**, 806 (1997).
- [10] *Физико-химические свойства полупроводниковых материалов. Справочник* (М., Наука, 1978).
- [11] C. Rincon, S.M. Wasim, G. Marin, G. Sanches-Perez. J. Appl. Phys., **32**, 4550 (1997).

Редактор В.В. Чалдышев

Heterojunctions based on $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ thin films

V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'* , V.F. Gremenok⁺,
I.A. Victorov⁺, R.H. Bekimbetov*, I.V. Bodnar⁺,
D.D. Krivolap⁺

State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

* A.I. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

⁺ Institute of Solid State and Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Belarus,
220072 Minsk, Belarus

Abstract The $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ polycrystalline films were obtained by the method of the pulse laser deposition. The Hall and resistivity measurements were made by the Van der Pauw method at room temperature. Rectifying heterojunctions were obtained by an optical contact of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ thin films with InSe layer semiconductor. The photovoltaic effect was detected by illumination of those structures from the thin film and InSe plate sides. It is concluded that heterojunctions of the basis of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ films may find application as photodetectors of unpolarized radiation.

E-mail: rudvas@uniys.hop.stu.neva.ru