

Фоточувствительность структур на основе тройных соединений I–III_n–VI_m с упорядоченными вакансиями

© И.В. Боднарь, В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь[†], М.В. Якушев[‡]

Белорусский 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

[‡] University of Strathclyde, G40NG Glasgow, UK

(Получена 4 февраля 2002 г. Принята к печати 13 февраля 2002 г.)

Выращены однородные кристаллы тройных соединений CuIn₃Se₅, CuGa₃Se₅, CuGa₅Se₈ и определены их физико-химические параметры. На основе указанных соединений впервые созданы фоточувствительные структуры, исследованы спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования и оценена ширина запрещенной зоны. Показано, что эти соединения являются материалами с прямыми межзонными переходами. Установлено, что ширина запрещенной зоны тройных соединений I–III_n–VI_m определяется природой и содержанием образующих элементарную ячейку атомов.

1. Введение

Тройные полупроводниковые соединения I–III–VI₂ и их твердые растворы широко исследуются на предмет создания высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов, и, в частности, на CuInSe₂ квантовая эффективность фотопреобразования доведена до 18% [1,2]. До сих пор фундаментальные свойства соединений I–III–VI₂ контролируются в основном за счет создания твердых растворов. Вместе с тем изучение взаимодействия в системах I–III–VI позволило установить, что в них могут образовываться наряду с известными фазами I–III–VI₂ еще множество позиционно-упорядоченных фаз типа I–III_n–VI_m, включающих упорядоченную вакансию [3–7]. В работе [3] из первых принципов были рассчитаны области стабильности таких соединений и высказано допущение, что эти фазы образуются за счет пространственной трансляции одиночной ячейки дефектных пар для различного числа ячеек I–III–VI₂. Такие фазы начинают широко изучаться как один из главных подходов в управлении фундаментальными свойствами тройных халькогенидов [6,7]. Очевидно, что физико-технологические исследования по синтезу таких материалов позволяют установить связь их фундаментальных свойств с атомным составом и получить возможность анализировать вопрос вероятного образования наноструктур в системах I–III–VI.

Настоящая работа посвящена развитию методов получения однофазных образцов соединений I–III_n–VI_m и созданию фоточувствительных структур на их основе. В ней представлены результаты первых исследований спектров фоточувствительности барьеров Шоттки, что дало возможность определить ширину запрещенной зоны ряда таких фаз, а также некоторые их фотоэлектрические параметры.

2. Выращивание кристаллов

Для выращивания кристаллов тройных соединений CuIn₃Se₅, CuGa₃Se₅, CuGa₅Se₈ использовали элементарные компоненты полупроводниковой степени чистоты (медь марки ВЗ, индий, галлий и селен — В4). Указанные вещества в соотношениях 1 : 3 : 5 (CuIn₃Se₅, CuGa₃Se₅) и 1 : 5 : 8 (CuGa₅Se₈) общей массой 20–25 г загрузили в двойные кварцевые ампулы с оттянутым в виде конуса дном (для соединения CuIn₃Se₅ и CuGa₃Se₅). Снизу к ампулам приваривали держатель из кварцевого стекла для присоединения к вибратору. После вакуумирования ампулы до 10⁻³ Па ее помещали в вертикальную однозонную печь с заданным градиентом температуры. Сначала температуру в печи повышали со скоростью ~ 50 К/ч до 900 К и проводили выдержку при этой температуре 2 ч с включением вибрации. Затем с той же скоростью температуру повышали до 1280–1300 К (для соединения CuIn₃Se₅) и 1420–1450 К (для соединения CuGa₃Se₅) без выключения вибрации и образовавшийся расплав выдерживали в течение 1 ч. После этого вибрацию отключали и проводили направленную кристаллизацию расплава путем понижения температуры печи до 1070 К со скоростью 2–3 К/ч. При указанной температуре проводили гомогенизирующий отжиг в течение 120 ч.

Кристаллы соединения CuGa₅Se₈ выращивали двухтемпературным методом (горизонтальный вариант) с последующей направленной кристаллизацией расплава. Металлические компоненты, чистота которых указана выше, загрузили в кварцевую лодочку, которую помещали в один конец ампулы. В противоположном ее конце находился селен, взятый с избытком для создания давления его паров над расплавом ~ 1 атм. Откачанную и запаиваемую ампулу размещали в горизонтальной двухзонной печи таким образом, что лодочка с металлическими компонентами находилась в „горячей“ зоне печи, где

[†] E-mail: rudvas@spbstu.ru

Таблица 1. Результаты микронзондового рентгеноспектрального анализа тройных соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8

Соединение	Cu, ат%		In, ат%		Ga, ат%		Se, ат%	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
CuIn_3Se_5	11.18	11.42	33.31	32.88	—	—	55.51	55.70
CuGa_3Se_5	11.11	10.98	—	—	33.33	33.16	55.56	55.86
CuGa_5Se_8	7.15	7.22	—	—	35.71	35.43	57.14	57.35

температуру быстро (в течение ~ 2 ч) устанавливали ~ 1400 К, а затем повышали температуру „холодной“ зоны сначала до 900 К и выдерживали 2 ч для протекания реакции между металлическими компонентами и парами селена. После указанного времени выдержки температуру с той же скоростью повышали до 1100 К с повторной выдержкой при этой температуре 1 ч и проводили направленную кристаллизацию расплава путем понижения температуры со скоростью 2 К/ч до 1170 К и проводили отжиг кристаллов CuCa_5Se_8 в течение 240 ч.

Полученные слитки тройных соединений CuIn_3Se_5 и CuGa_3Se_5 были монокристаллическими диаметром 12 и длиной ~ 40 мм, CuGa_5Se_8 — крупноблочными, с размерами отдельных блоков $8 \times 4 \times 3$ мм³ и однородными по всей длине кристалла.

3. Рентгеновские исследования

Состав кристаллов устанавливали с помощью микронзондового рентгеноспектрального анализа, данные которого приведены в табл. 1. Видно, что экспериментальные и расчетные величины согласуются между собой.

Структуру и параметры элементарной ячейки определяли рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на аппарате ДРОН-3М (медное фильтрованное излучение). Проведенные исследования показали, что тройные соединения CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 кристаллизуются в структуре дефектного халькопирита. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные методом наименьших квадратов по линиям, для которых $2\theta > 60^\circ$ удовлетворительно согласуются с известными литературными данными [8–10]. Разрешение высокоугловых линий на дифрактограммах свидетельствует о равновесности выращенных кристаллов.

Таблица 2. Фотоэлектрические свойства структур In/ CuIn_3Se_5 , In/ CuGa_3Se_5 и In/ CuGa_5Se_8

Структура	R_0 , Ом	S_U , В/Вт	E_g , эВ	$\hbar\omega$, эВ
In/ CuIn_3Se_5	$2 \cdot 10^8$	100	1.08	1.18
In/ CuGa_3Se_5	$2 \cdot 10^9$	400	1.70	1.8–2.5
In/ CuGa_5Se_8	$5 \cdot 10^8$	750	1.87	2.1–3.2

4. Поверхностно-барьерные структуры

Для создания фоточувствительных структур из выращенных кристаллов вырезали плоскопараллельные пластинки, которые механически шлифовали и полировали, а затем подвергали обработке в полирующем травителе. Использовали также и зеркальные плоскости сколов. В этом случае какой-либо обработке поверхность пластин не подвергалась.

Проведенные исследования показали, что фоточувствительные структуры получаются при вакуумном термическом осаждении тонких слоев индия, меди или золота на поверхность кристаллов соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 . Омические контакты создавались пайкой контактных проводников с помощью сплава на основе галлия. Спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования η , рассчитанные как отношение фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов, измеряли на постоянном или модулированном излучении (20 Гц), получаемом от лампы накаливания с последующим выделением излучения с определенной энергией фотонов с помощью монохроматора SPM-2 с призмой из кварца. Спектральное разрешение, реализованное при исследовании созданных нами структур, составляет ≈ 1 мэВ.

5. Результаты и их обсуждение

Измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) поверхностно-барьерных структур позволили установить, что контакты чистых индия, меди и золота с поверхностью пластин кристаллов тройных соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 воспроизводят обнаруживают выпрямление при отрицательной полярности внешнего смещения на полупроводнике. Выпрямление в таких структурах при напряжениях $U \approx 10$ В не превышало 2. Прямая ветвь ВАХ структур в области $U > 10$ В следует закону

$$U = U_0 + I \cdot R.$$

Типичные величины остаточного сопротивления R_0 представлены в табл. 2. Согласно этим данным, использованные при создании поверхностно-барьерных структур кристаллы тройных соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 и CuGa_5Se_8 оказались достаточно высокоомными компенсированными полупроводниками.

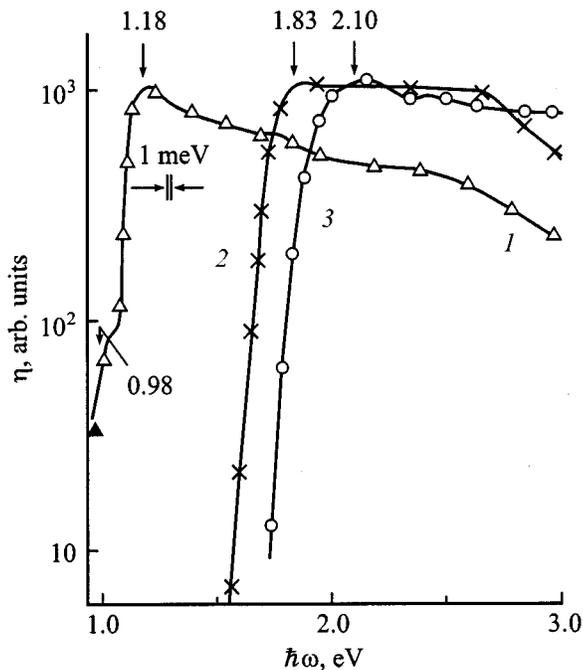


Рис. 1. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования на основе тройных халькогенидов (1 — In/CuIn₃Se₅, 2 — In/CuGa₃Se₅, 3 — In/CuGa₅Se₈) при T = 300 К. Освещение неполяризованным излучением со стороны барьерного контакта.

При освещении полученных барьеров Шоттки воспроизводимо наблюдался фотовольтаический эффект. Характерно, что знак фотонапряжения не зависел от геометрии фоторегистрации и изменений в локализации светового зонда вдоль поверхности структуры. Это обстоятельство позволило предположить, что разделение фотогенерированных носителей заряда осуществляется активной областью, возникающей при нанесении на поверхность тройных соединений слоя металла. В табл. 2 приведены значения максимальной вольтовой фоточувствительности S_U для впервые полученных на кристаллах тройных соединений CuIn₃Se₅, CuGa₃Se₅ и CuGa₅Se₈ барьеров Шоттки. Как правило, максимальное значение S_U достигалось при освещении структур со стороны слоя металла. Максимальное фотонапряжение обнаружено в барьерах In/CuGa₃Se₅ при их освещении лампой накаливания с мощностью $P \approx 80$ Вт и составляло ~ 0.3 В.

Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η для барьеров Шоттки In/I-III_n-VI_m при 300 К приведены на рис. 1 при освещении их со стороны барьерных контактов. Обращает на себя внимание широкополосный характер спектров фоточувствительности барьеров Шоттки на таких полупроводниках. Энергетическое положение длинноволнового края в спектрах фоточувствительности определяется атомным составом, а также значениями n и m в формуле полупроводника, используемого при

получении барьеров Шоттки. Длинноволновый край спектров фоточувствительности барьеров в координатах $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ спрямляется (рис. 2), что позволяет, на основании [8], связать его с осуществлением прямых межзонных переходов в таких полупроводниках, а полученное экстраполяцией кривой $(\eta\hbar\omega)^2$ к нулю значение энергии приписать ширине запрещенной зоны (E_g), которое приводится в табл. 2. Наблюдаемое значение E_g при замене индия на галлий обнаруживает типичное для соединений I-III-VI₂ увеличение ширины запрещенной зоны полупроводника. Аналогичное поведение характерно для E_g при увеличении n от 3 до 5 и m от 5 до 8 на примере соединений CuGa₃Se₅ и CuGa₅Se₈ (табл. 1).

В случае барьеров Шоттки In/CuIn₃Se₅ на длинноволновом спаде η обнаруживается четкий излом (рис. 1, кривая 1), который может быть приписан фотоактивному поглощению с участием глубоких уровней дефектов кристаллической решетки, удаленных от одной из свободных зон на 0.2 эВ. Следует заметить, что такие уровни ранее были отмечены и в случае структур на основе тройного соединения CuInSe₂. В спектрах η на основе других тройных соединений этой группы (рис. 1, кривые 2, 3) такие особенности в примесной области не проявляются.

Достигнутый в структурах на основе тройных соединений I-III_n-VI_m с упорядоченными вакансиями широкополосный характер спектров фоточувствительности при освещении со стороны барьерного контакта свидетельствует о достаточно высоком качестве первых

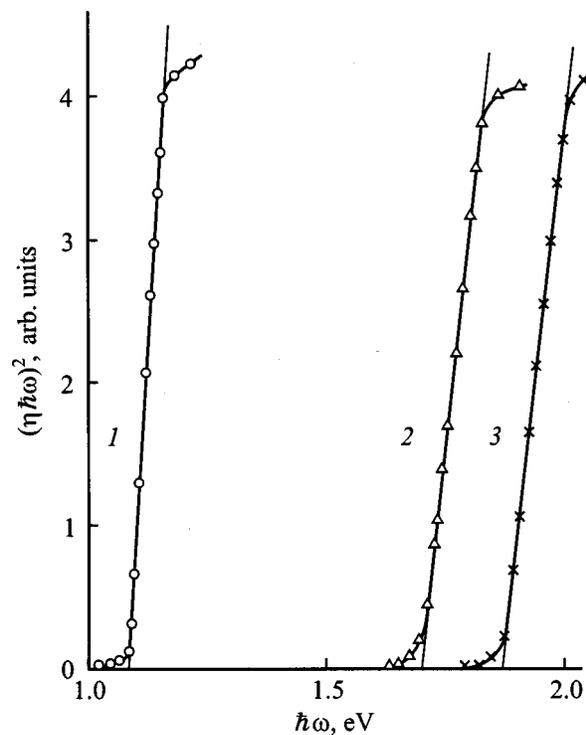


Рис. 2. Зависимости $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ для поверхностно-барьерных структур на основе тройных соединений (1 — In/CuIn₃Se₅, 2 — In/CuGa₃Se₅, 3 — In/CuGa₅Se₈).

барьеров Шоттки на новых веществах. Действительно, наиболее выраженный коротковолновый спад характерен только структурам на основе тройного соединения CuIn_3Se_5 (рис. 1, кривая 1). Полная ширина спектров фоточувствительности на полуввысоте в них оказалась довольно значительной и равной $\delta \approx 900$ нм, для остальных соединений группы I–III_n–VI_m этот параметр оказывается еще выше, поскольку коротковолновый спад η в широкой спектральной области для них практически не проявляется (рис. 1, кривые 2, 3).

Отметим также, что представленные в табл. 1 фотоэлектрические параметры барьеров Шоттки для новых полупроводников с упорядоченными вакансиями не проявили каких-либо деградиационных явлений. Эти характеристики хорошо воспроизводятся и для образцов, изготовленных из различных участков выращенных разработанным методом кристаллов.

6. Заключение

Таким образом, на основании впервые выполненных физико-технологических исследований выращены однородные кристаллы тройных соединений CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 и получены на их основе фоточувствительные структуры. Установлено, что ширина запрещенной зоны указанных соединений контролируется их атомным составом и соотношением атомов III и VI групп, что позволяет создавать на основе этих соединений фоточувствительные структуры с контролируемым спектральным диапазоном.

Работа выполнена при поддержке INTAS, grant № 2001–283.

Список литературы

- [1] T. Negami. *Sol. St. Phenomena*, **67–68**. 349 (1999).
- [2] B. Esene, M. Wagner, D. Wolf, G. Muller. *J. Cryst. Growth*, **198/199**, 321 (1999).
- [3] S.B. Tsang, S.H. Wei, A. Zunger, H. Katayama-Yoshida. *Phys. Rev. B*, **57**, 9642 (1998).
- [4] S.H. Wei, S.B. Tsang, A. Zunger. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 3199 (1998).
- [5] N.M. Gasanly, A. Serpengurel, A. Audinly, O. Gurli, I. Vilmax. *J. Appl. Phys.*, **85**, 3198 (1999).
- [6] И.В. Боднар, В.Ф. Гременок, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **33**, 805 (1999).
- [7] G. Martin, R. Marques, S.M. Wasim, R. Guevara. *Jap. J. Appl. Phys.*, **39**, Suppl. **39–1**, 44 (2000).
- [8] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов*, под ред. Р.А. Сурица (М., Мир, 1984). [*S.M. Sze. Physics of Semiconductors Devices* (N.-Y., Willey Interscience Publ., 1981)].
- [9] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1975).
- [10] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications* (Oxford, Pergamon Press, 1975).

Редактор Л.Б. Беляков

Photosensitivity of structures on the basis of I–III_n–VI_m ternary compounds with ordering vacancies

I.V. Bodnar, V.Yu. Rud'*, Yu.V. Rud'+, M.V. Yakushev[≠]

Belarusian State University
of Information and Radioelectronics,
220027 Minsk, Belarus

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

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

≠ University of Strathclyde, G4 ONG Glasgow, UK

Abstract Homogeneous CuIn_3Se_5 , CuGa_3Se_5 , CuGa_5Se_8 crystals have been grown and their physical and chemical properties are investigated. On the basis of those compounds photosensitive structures have been fabricated and their relative quantum photoconversion efficiencies as well as the energy gaps are measured. The authors assume that chemical nature and atomic concentration determine the energy gap peculiar to I–III_n–VI_m ternary compounds.