

Электрические свойства тонкопленочных полупроводниковых гетеропереходов $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$

© В.В. Брус[†], И.Г. Орлецкий, М.И. Илащук, П.Д. Марьянчук

Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича (кафедра электроники и энергетики),
58012 Черновцы, Украина

(Получена 10 октября 2013 г. Принята к печати 21 октября 2013 г.)

Изготовлены анизотипные тонкопленочные гетеропереходы $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$ с использованием методов спрей-пиролиза и реактивного магнетронного распыления на постоянном напряжении. Проведен анализ электрических и оптических свойств тонких пленок CuInS_2 , напыленных методом спрей-пиролиза при строго контролируемых режимах. Также исследованы электрические свойства тылового контакта Mo/CuInS_2 с помощью измерений трехзондовым методом. Установлен доминирующий механизм токопереноса в тонкопленочных гетеропереходах $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$ при прямом и обратном смещениях, который хорошо интерпретируется в рамках туннельно-рекомбинационной модели с участием поверхностных состояний на гетерогранице и дефектов в области пространственного заряда.

1. Введение

Фотоэлектрическое преобразование энергии с помощью тонкопленочных солнечных элементов относится к перспективным направлениям альтернативной энергетики, так как при этом снижается стоимость фотопреобразователей и расширяются возможности их применения в наземных условиях [1,2].

В последние годы интенсивно развиваются перспективные полностью твердотельные (all solid state) тонкопленочные солнечные элементы на основе пленок CuInS_2 с оптимальной шириной запрещенной зоны ($E_g \approx 1.5$ эВ) для эффективного преобразования энергии солнечного излучения в электрическую энергию [2–5]. В качестве фронтального слоя фотопреобразователей обычно используют тонкие пленки широкозонных оксидов металлов с электронной проводимостью, в частности пленки диоксида титана (TiO_2) [5].

TiO_2 является одним из самых перспективных прозрачных проводящих оксидов и широко используется в различных полупроводниковых приборах благодаря высокому пропусканию видимой области спектра излучения, большому значению коэффициента преломления света, контролируемой удельной электропроводности, хорошей адгезии к различным поверхностям, высокой химической стойкости и своим фотокаталитическим свойствам [6–10].

Существуют экспериментальные работы, авторами которых изготовлены тонкопленочные гетероструктурные солнечные элементы на основе анизотипных гетеропереходов $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$, а также показана их пригодность для фотоэлектрического преобразования [5,11,12]. Общепринятой причиной относительно невысокой эффективности работы тонкопленочных солнечных элементов $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$ является высокая концентрация поверхностных состояний на границе раздела компонентов гетероперехода [5]. Этот ограничивающий фактор пытаются устранить путем внедрения дополнительных промежуточных слоев, в частности, CdS и In_2S_3 .

Однако в связи с тем, что исследованию электрических свойств тонкопленочных гетероструктур $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$ уделено недостаточно внимания, отсутствует общая картина электрических процессов и условий токопереноса через границу раздела $\text{TiO}_2/\text{CuInS}_2$. Вследствие этого проведено детальное исследование электрических свойств анизотипных тонкопленочных гетероструктур $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$, результаты которого представлены в данной работе.

2. Экспериментальная часть

В качестве подложек для исследуемых гетероструктур были выбраны ситаловые пластины с молибденовым покрытием толщиной 0.5 мкм, изготовленным методом магнетронного распыления. Нанесение пленок CuInS_2 проводилось путем распыления водного раствора 0.1 CuCl_2 , 0.1 InCl_4 и 0.1 М $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. В качестве газа носителя использовался сжатый воздух под давлением ~ 1.5 атм. Скорость распыления раствора составляла 5 мл/мин. Сопло пульверизатора находилось на расстоянии ~ 25 см от ситаловых подложек, покрытых пленкой молибдена и нагретых до температуры 390°C. Для обеспечения стабильной температуры подложек был подобран циклический режим напыления: 5 с — распыление, 20 с — перерыв для восстановления температуры подложки. Пленки CuInS_2 параллельно наносились на чистые кварцевые подложки для исследования их электрических и оптических свойств. Полученные образцы пленок CuInS_2 были p -типа проводимости с удельной электропроводностью $\sigma = 1.05 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Нанесение слоя TiO_2 на свеженанесенные пленки CuInS_2 проводилось в универсальной вакуумной установке Laybold–Heraeus L560 с помощью реактивного магнетронного распыления мишени чистого титана в атмосфере смеси аргона и кислорода при постоянном напряжении.

Титановая мишень — шайба диаметром 100 мм и толщиной 5 мм, размещается на столике магнетрона с водяным охлаждением на расстоянии 7 см от подложек.

[†] E-mail: v.brus@chnu.edu.ua

Заготовки структур CuInS₂/Mo/ситал размещались над магнетроном с возможностью последующего вращения держателя образцов для обеспечения однородности пленок TiO₂ по толщине. Перед началом процесса напыления вакуумная камера откачивалась до остаточного давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Формирование газовой смеси аргона и кислорода в необходимой пропорции происходило из двух независимых источников в течение процесса напыления. Использовалось кратковременное протравливание бомбардирующими ионами аргона поверхностей мишени и подложек для удаления неконтролируемого загрязнения.

В течение процесса напыления парциальные давления в вакуумной камере составляли 0.7 Па для аргона и 0.02 Па для кислорода. Установленная мощность магнетрона 300 Вт. Процесс напыления длился ~ 20 мин при температуре подложек 573 К. Полученные пленки TiO₂ владели *n*-типом проводимости. Удельная электропроводность и концентрация носителей заряда при температуре 295 К имели значения $\sigma = 0.77 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $n = 4.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ соответственно. Фронтальный электрический контакт к тонкой пленке TiO₂ формировался методом термического осаждения индия при температуре подложки 373 К [13].

Измерение электрофизических параметров компонентов гетероперехода проводилось двухзондовым методом на постоянном токе. Электрические свойства контакта Mo/CuInS₂ измерялись с помощью трехзондового метода. Вольт-амперные характеристики гетероструктур *n*-TiO₂/*p*-CuInS₂ исследовались с помощью комплекса SOLARTRON SI 1286, SI 1255. Оптические свойства тонких пленок CuInS₂ измерялись на спектрофотометре СФ-2000.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Физические свойства тонких пленок CuInS₂

Температурная зависимость удельной электропроводности σ тонких пленок *p*-CuInS₂ в диапазоне $310 < T < 400$ К представлена на рис. 1. Электропроводность частично компенсированного полупроводника определяется следующим выражением [14]:

$$\sigma = q\mu_p p = q\mu_p N_v \frac{N_a - N_d}{2N_d} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (1)$$

где μ_p — подвижность дырок, N_v — эффективная плотность состояний в валентной зоне, N_a и N_d — концентрации акцепторных и донорных примесей соответственно, E_A — энергия ионизации акцепторного уровня, которая определяет равновесную проводимость полупроводника. Температурная зависимость электропроводности определяется в основном экспоненциальным множителем $\exp(-E_A/kT)$. Таким образом, наклон прямой $\sigma(10^3/T)$ в полулогарифмических координатах

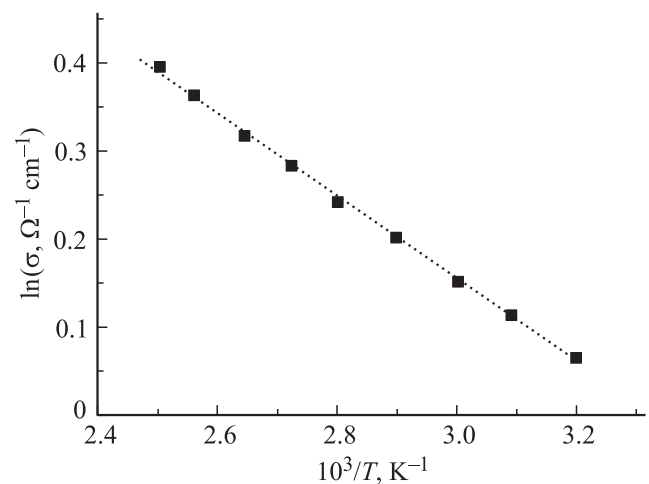


Рис. 1. Зависимость $\ln \sigma = f(10^3/T)$ для тонких пленок *p*-CuInS₂.

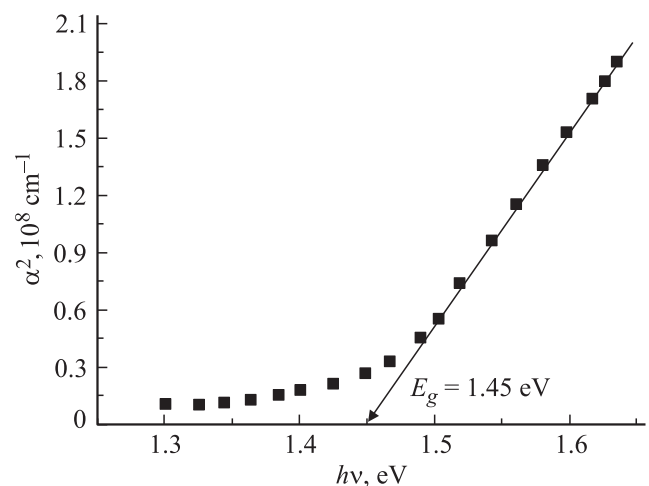


Рис. 2. График зависимости $\alpha^2(h\nu)$ для тонких пленок CuInS₂.

позволяет определить глубину залегания рабочего акцепторного уровня $E_A = 0.12$ эВ (рис. 1). В соответствии с данными работы [5] можно предположить, что рабочий акцепторный уровень обусловлен вакансиями индия ($E_v + 0.15$ эВ).

Спектральная зависимость коэффициента поглощения $\alpha^2(h\nu)$ тонкой пленки CuInS₂ показана на рис. 2. Линейная зависимость $\alpha^2(h\nu)$ в области края собственного поглощения свидетельствует о том, что материал тонкой пленки CuInS₂ является прямозонным полупроводником. Ширина запрещенной зоны исследуемой тонкой пленки $E_g = 1.45$ эВ определялась путем экстраполяции прямолинейного участка до пересечения с осью энергий.

3.2. Электрический контакт Mo/CuInS₂

Вольт-амперная характеристика контакта Mo/CuInS₂ измерялась с помощью трехзондового метода при тем-

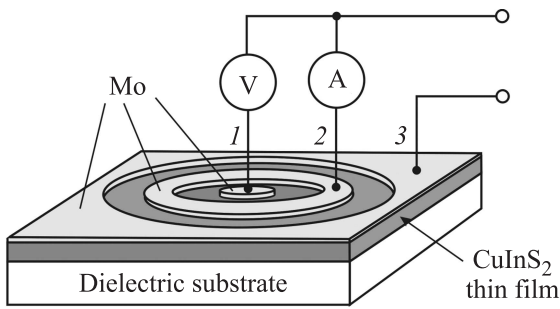


Рис. 3. Схематическое изображение образца для исследования электрических свойств контакта Mo/CuInS₂.

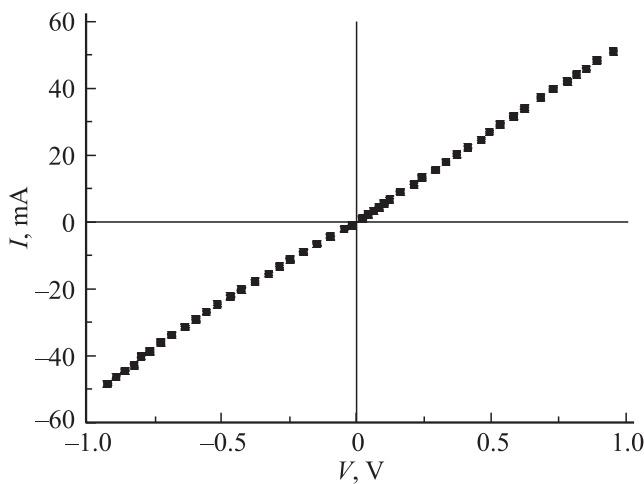


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика контакта Mo/CuInS₂.

пературе 293 К. Схема включения исследуемого образца показана на рис. 3.

Ток через электроды 2 и 3 задается внешним источником питания. При отсутствии ответвлений в измеряемой цепи амперметр показывает ток, протекающий через контакт 2. Разность потенциалов измеряется между контактами 1 и 2. Контакт 1 чувствителен к потенциалу полупроводника независимо от того, присутствует ли на нем контактная разность потенциалов, так как он находится в равновесии с полупроводником. Площадь контакта 2 равнялась 0.14 см². Направление прохождения тока через контакт 2 изменялось путем смены полярности подключения к блоку питания. При измерении вольт-амперной характеристики контакта на молибден подавался положительный потенциал при обратном смещении перехода Mo/CuInS₂ и отрицательный при прямом смещении.

Из рис. 4 видно, что вольт-амперная характеристика электрического контакта Mo/CuInS₂ симметричная и прямолинейная. Удельное сопротивление контакта $\rho_c = 2.6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ не зависит от величины и полярности приложенного напряжения, что удовлетворяет основным требованиям омического контакта.

3.3. Электрические свойства гетеропереходов $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$

На рис. 5 приведены прямые ветви вольт-амперной характеристики анизотипного гетероперехода $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$, измеренные при разных температурах.

Путем экстраполяции линейных участков ВАХ до пересечения с осью напряжений оценены значения высоты потенциального барьера гетероперехода при различных температурах (см. вставку на рис. 5). Установлено, что температурная зависимость высоты потенциального барьера гетероструктуры $n\text{-TiO}_2/\text{CuInS}_2$ хорошо описывается уравнением

$$\varphi_0(T) = \varphi_0(0) - \beta_\varphi T, \quad (2)$$

где $\beta_\varphi = 2.97 \cdot 10^{-3} \text{ эВ} \cdot \text{К}^{-1}$ — температурный коэффициент высоты потенциального барьера, $\varphi_0(0) = 1.61 \text{ эВ}$ — значение высоты потенциального барьера исследуемой гетероструктуры при абсолютном нуле температуры, что хорошо согласуется с определенным значением ширины запрещенной зоны базового материала. Относительно большое значение температурного коэффициента высоты потенциального барьера связано с большой плотностью поверхностных состояний на гетерогранице TiO₂/CuInS₂.

На рис. 6 изображены вольт-амперные характеристики гетероперехода $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$ при прямом смещении в полулогарифмических координатах, измеренные при различных температурах. Линейные зависимости наблюдаются при прямых смещениях $V < 0.8 \text{ В}$. Отклонение измеренных ВАХ от линейной зависимости при больших прямых смещениях обусловлено влиянием последовательного сопротивления исследуемого гетероперехода. Отсутствие температурной зависимости наклона вольт-амперных характеристик на рис. 6 свидетельствует о доминировании ступенчатого туннельно-

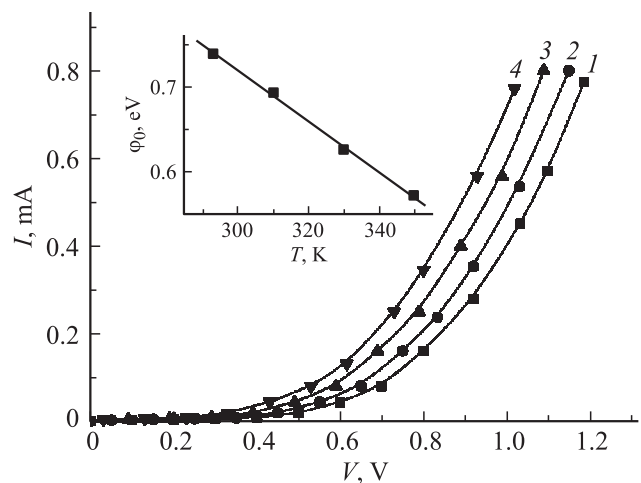


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики гетероперехода $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$: 293 (1), 310 (2), 330 (3), 350 К (4). На вставке — температурная зависимость высоты потенциального барьера.

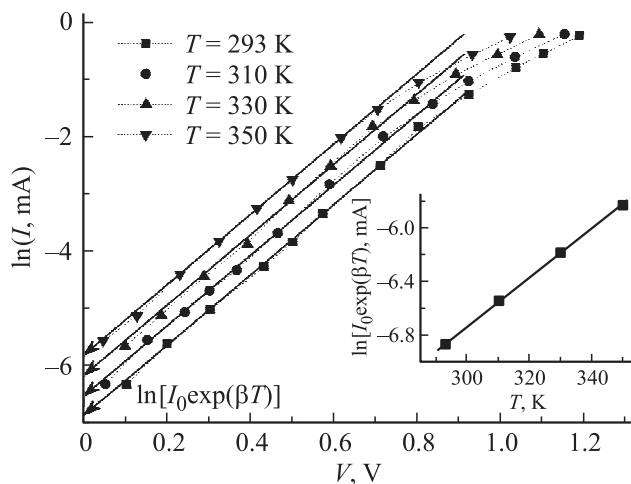


Рис. 6. Прямые ветви вольт-амперных характеристик гетероперехода $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$ в полулогарифмической системе координат.

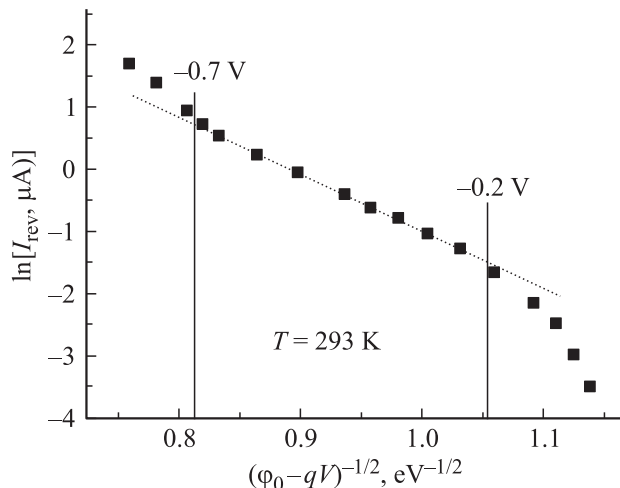


Рис. 7. ВАХ исследуемого гетероперехода при обратном смещении.

рекомбинационного механизма токопереноса через гетеропереход $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$ с участием поверхностных состояний на гетерогранице и дефектов в области пространственного заряда, который описывается следующим выражением [15,16]:

$$I = I'_0 \exp[\beta T] \exp[AV], \quad (3)$$

где экспериментальные значения коэффициентов I'_0 , A и β равны $4.88 \cdot 10^{-9}$ А, 6.16 В^{-1} и $1.83 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$ соответственно.

Вольт-амперная характеристика гетероперехода $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$ при обратном смещении изображена на рис. 7. Линейная зависимость ВАХ в координатах $\ln(I_{\text{rev}}) = f[(\phi_0 - qV)^{-1/2}]$ свидетельствует о доминировании туннельного механизма токопереноса с участием поверхностных состояний при обратном смещении ($3kT/q < |V| < 0.7 \text{ В}$) [15,16].

Отклонение от линейной зависимости при больших обратных смещениях $|V| > 0.7 \text{ В}$ обусловлено дополнительной составляющей обратного тока вследствие влияния ударной ионизации.

4. Заключение

Изготовлены анизотипные тонкопленочные гетеропереходы $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$ с помощью методов спрей-пиролиза и реактивного магнетронного распыления при постоянном напряжении.

Из анализа температурной зависимости электропроводности тонкой пленки CuInS_2 определена глубина залегания рабочего акцепторного уровня $E_A = 0.12 \text{ эВ}$, который обусловлен вакансиями индия. Определена ширина запрещенной зоны пленки CuInS_2 (1.45 эВ) из спектрального распределения коэффициента поглощения α .

Исследованы электрические свойства тылового контакта Mo/CuInS_2 посредством трехзондового метода и подтверждена его омичность (линейная и симметричная ВАХ при относительно малом удельном сопротивлении контакта $\rho_c = 2.6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$).

Анализ прямых и обратных ВАХ тонкопленочных гетеропереходов $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$, измеренных при различных температурах, показал, что доминирующий механизм токопереноса хорошо описывается в рамках туннельно-рекомбинационной модели с участием поверхностных состояний на гетерогранице и дефектов в области пространственного заряда.

Список литературы

- [1] Ж.И. Алфёров. ФТП, **32**, 3 (1998).
- [2] T.M. Razikov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadyaya. Sol. Energy, **85**, 1580 (2011).
- [3] Y. Yan, Y. Liu, L. Fang, J. Zhu, H. Zhao, D. Li, Z. Lu, S. Zhou. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, **18**, 1083 (2008).
- [4] P. Juan Manuel, M. Arturo, O. Mauricio. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **93**, 544 (2009).
- [5] A. Goossens, J. Hofhuis. Nanotechnology, **19**, 424 018 (2008).
- [6] U. Diebold. Surf. Sci. Reports, **43**, 53 (2003).
- [7] V.V. Brus, L.J. Pidkamin, S.L. Abashin, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk, O.M. Chugai. Optical Mater., **34**, 1940 (2012).
- [8] V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk. Semicond. Sci. Technol., **27**, 055 008 (2012).
- [9] V.V. Brus, M.I. Ilashchuk, Z.D. Kovalyuk, P.D. Maryanchuk, O.A. Parfenyuk. Semicond. Sci. Technol., **28**, 015 014 (2013).
- [10] А.И. Мостовой, В.В. Брус, П.Д. Марьянчук. ФТП, **47**, 788 (2013).
- [11] J. Hofhuis, J. Schoonman, A. Goossens. J. Appl. Phys., **103**, 014 503 (2008).
- [12] R. O'Hayre, M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens, Q. Wang, M. Gratzel. Adv. Funct. Mater., **16**, 1566 (2006).
- [13] В.В. Брус, З.Д. Ковалюк, П.Д. Марьянчук, И.Г. Орлецкий, Э.В. Майструк. Технология и конструирование в электронной аппаратуре, **89**, 61 (2010).

- [14] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников* (М., Энергоатомиздат, 1985).
- [15] A.R. Riben, D.L. Feucht. *Sol. St. Electron.*, **9**, 1055 (1966).
- [16] A.R. Riben, D.L. Feucht. *Int. J. Electron.*, **20**, 583 (1966).

Редактор Т.А. Полянская

Electrical properties of thin film semiconductor heterojunctions $n\text{-TiO}_2/p\text{-CdTe}$

V.V. Brus, I.G. Orletsky, M.I. Ilashchuk, P.D. Maryanchuk

Fedkovych Chernivtsi National University,
Department of electronics and energy engineering,
58012 Chernivtsi, Ukraine

Abstract Anisotype thin film heterojunctions $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$ were fabricated by means of the spray-pyrolysis method and DC reactive magnetron sputtering techniques. The electrical and optical properties of the CuInS_2 , deposited by the spray-pyrolysis method under the same conditions, were investigated. Also, the electrical properties of the back contact Mo/CuInS_2 by means of the three terminal method. The dominating current transport mechanism through the thin film heterojunctions $n\text{-TiO}_2/p\text{-CuInS}_2$ at forward and reverse bias was determined to be well described in the scope of the tunnel-recombination model via interface states at the heterojunction interface and defects in the space charge region.