

Фотоэлектрические явления в барьерах Шоттки Cu(Al, In)/*p*-CuIn₃Se₅

© И.В. Боднар[¶], В.Ю. Рудь^{*¶}, Ю.В. Рудь⁺

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220031 Минск, Белоруссия

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

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

(Получена 5 апреля 2006 г. Принята к печати 17 апреля 2006 г.)

На кристаллах *p*-CuIn₃Se₅ созданы структуры и исследованы фотоэлектрические явления в барьерах Шоттки Cu/*p*-CuIn₃Se₅, Al/*p*-CuIn₃Se₅ и In/*p*-CuIn₃Se₅. Получены первые спектры квантовой эффективности фотопреобразования новых структур. Обсуждается характер межзонных переходов и определена ширина запрещенной зоны CuIn₃Se₅. Сделан вывод о возможностях применения кристаллов CuIn₃Se₅ при создании высокоэффективных широкополосных фотопреобразователей оптического излучения.

PACS: 73.30.+y, 73.50.Pz, 84.60.Jt

Исследование тройных алмазоподобных соединений A^IB^{III}C₂^{VI}, являющихся ближайшими электронными аналогами бинарных соединений A^{II}B^{VI}, привели к обнаружению среди них веществ, которые обеспечили создание тонкопленочных солнечных элементов с рекордной для такого типа систем квантовой эффективностью фотопреобразования ~ 20% [1]. Однако в тройных системах A^I-B^{III}-C^{VI} взаимодействие между входящими в их состав элементами оказалось настолько богатым, что к настоящему времени уже удалось получить еще более сложные фазы типа A^IB_{2n+1}^{III}C_{3n+2}^{VI} (где n = 1; 2). Такие фазы дали возможность за счет тех же трех компонент, не прибегая к образованию твердых растворов, создавать новые алмазоподобные позиционно упорядоченные соединения, которые отвечают требованиям, предъявляемым к материалам для получения максимальной квантовой эффективности фотопреобразования солнечного излучения в электричество [2]. Одним из таких соединений является тройное соединение CuIn₃Se₅, на котором была продемонстрирована возможность создания фоточувствительных структур, пригодных для использования в фотопреобразователях солнечного излучения [3,4]. Настоящая работа является дальнейшим развитием этого актуального направления и посвящена разработке и первым исследованиям новых барьеров Шоттки на кристаллах CuIn₃Se₅.

Для выращивания кристаллов тройного соединения CuIn₃Se₅ применялся метод направленной кристаллизации близкого к стехиометрии данного полупроводника расплава с контролируемой по отношению к стехиометрии добавкой селена. Развитый технологический процесс позволил получить однофазные монокристаллические образцы CuIn₃Se₅. Исследования состава и структуры полученных кристаллов позволили установить, что их состав отвечает формуле соединения, а параметры

элементарной ячейки согласуются с приведенными в литературе данными [3,5,6].

Выращенные в данной работе кристаллы CuIn₃Se₅ имели *p*-тип проводимости и удельное сопротивление $\rho \approx 2 \cdot 10^7$ Ом·см при $T = 300$ К. Энергия активации акцепторных центров в полученных кристаллах $E_a \approx 0.4$ эВ. Для создания поверхностно-барьерных структур приготавливались плоскопараллельные пластины со средними размерами 0.5 × 5.0 × 5.0 мм. Поверхность пластин после механической полировки обрабатывалась в полирующем травителе, а затем многократно промывалась в дистиллированной воде и тщательно просушивалась. Барьеры Шоттки создавались методом вакуумного термического напыления тонких пленок чистых металлов меди, алюминия и индия ($d \approx 0.5-1$ мкм) через маску на поверхность пластин *p*-CuIn₃Se₅. В качестве омического контакта к пластинам CuIn₃Se₅ использовалась серебряная паста.

Измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) полученных барьеров Шоттки Cu/CuIn₃Se₅ и Al/CuIn₃Se₅ позволили выявить, что контакт меди и алюминия, как и индия [3], с поверхностью кристаллов *p*-CuIn₃Se₅ воспроизводимо обнаруживает четкое выпрямление. Пропускное направление в таких барьерах отвечает положительной полярности внешнего смещения U на кристалле *p*-CuIn₃Se₅. Коэффициент выпрямления во всех таких структурах оказался на уровне 1.5–2.0 (рис. 1), что, возможно, связано с низким совершенством периферии впервые полученных барьеров Шоттки. Прямая ветвь ВАХ при $U > 10-20$ В обычно следует закону

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

где U_0 — напряжение отсечки, а R_0 — остаточное сопротивление, которое, как показали наши измерения, практически не зависит от природы использованных в этих экспериментах барьерных металлов и

[¶] E-mail: chemzav@gw.bsuir.unibel.by

^{¶¶} E-mail: rudvas@spbstu.ru

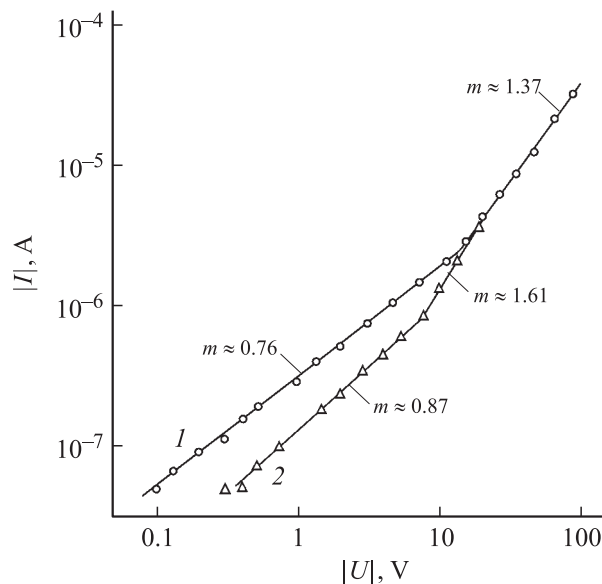


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика барьера Шоттки Al/p-CuIn₃Se₅ при $T = 300$ К. 1 — прямая, 2 — обратная ветви характеристики.

в основном определяется свойствами полупроводника CuIn₃Se₅. Для полученных барьеров остаточное сопротивление было достаточно высоким и лежало в пределах $R_0 = 10^6 - 10^7$ Ом при $T = 300$ К. В исследованном диапазоне напряжений внешнего смещения $0.1 < U < 100$ В воспроизводимо наблюдается степенная зависимость прямого и обратного тока от напряжения $I \propto U^m$ (рис. 1). Показатель степени $m \approx 0.8 - 0.9$ при $U < 10$ В, что позволяет связать прохождение тока либо с туннельным механизмом, либо с ограничением переноса носителей заряда в режиме насыщения скорости дрейфа носителей заряда [7,8]. При $U > 10$ В происходит рост показателя m до значений 1.4–1.6 у разных барьеров, что можно приписать конкуренции вклада токов, ограниченных пространственным зарядом в режимах насыщения скорости и подвижности (безловушечный квадратичный закон) [7,8].

На рис. 2 сопоставлены типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ для полученных барьеров Шоттки при их освещении со стороны барьерных пленок. Отметим, что зависимости $\eta(\hbar\omega)$ для барьеров из меди, алюминия и индия на объемных кристаллах CuIn₃Se₅ оказались весьма сходными. Эти барьеры, как видно из рис. 2, обеспечивают фоточувствительность в широком спектральном диапазоне от 0.5 до 2.5 эВ при их освещении со стороны барьеров. Длинноволновый край спектров $\eta(\hbar\omega)$ до энергии фотонов $\hbar\omega \approx 1.0$ эВ следует закону Фаулера (рис. 3, кривые 1–3) и из экстраполяции на ось абсцисс $\eta^{1/2} \rightarrow 0$ оценены значения высоты потенциального барьера ϕ_b для каждого из использованных металлов (см. таблицу). Эти исследования позволили установить, что наиболее высокие

значения ϕ_b обеспечивают барьеры из меди и алюминия. С ростом энергии фотонов выше 1 эВ в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ для полученных барьеров (рис. 2) наступает экспоненциальный рост квантовой эффективности, из которого оценивалась крутизна $S = \delta(\ln \eta) / \delta(\hbar\omega)$. Для всех полученных барьеров крутизна длинноволнового края фоточувствительности оказалась близкой и достигала величины $S \approx 60$ эВ⁻¹, что, может быть, предположительно связано с осуществлением прямых межзонных переходов в CuIn₃Se₅. Анализ длинноволнового края фоточувствительности барьеров Шоттки с позиций теории межзонного поглощения в полупроводниках [9] для всех полученных структур позволяет выделить четкие прямолинейные участки в зависимостях $(\eta \cdot \hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (рис. 3, кривые 4, 6 и 8) и $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (рис. 3,

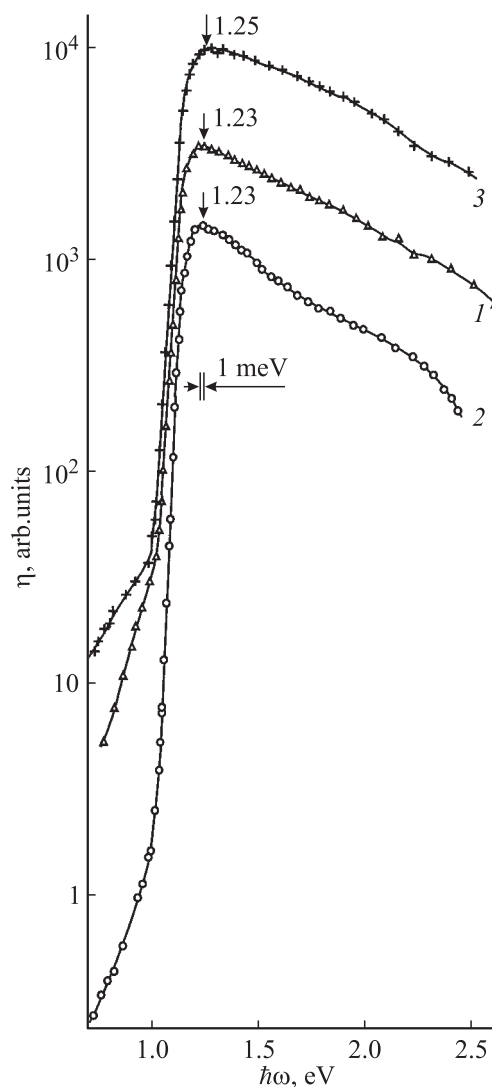


Рис. 2. Спектральные зависимости квантовой эффективности фотопреобразования поверхностно-барьерных структур Cu/p-CuIn₃Se₅ (1), Al/p-CuIn₃Se₅ (2) и In/p-CuIn₃Se₅ (3) при $T = 300$ К в неполяризованном излучении. Освещение со стороны барьерного контакта. Спектры смещены параллельно оси ординат. Стрелками отмечены значения $\hbar\omega_{\max}$.

кривые 5, 7 и 9). Из экстраполяции этих зависимостей $(\eta \cdot \hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ и $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ можно определить значения ширины запрещенной зоны для непрямых (E_G^{ind}) и прямых (E_G^{d}) межзонных переходов в кристаллах CuIn_3Se_5 (см. таблицу). Из таблицы видно, что значения ширины запрещенной для непрямых и прямых межзонных переходов E_G^{ind} и E_G^{d} оказались весьма близкими для различных барьеров на кристаллах CuIn_3Se_5 , что и должно быть при условии отсутствия химического взаимодействия при получении барьеров металлов с полупроводниковым соединением.

Важно подчеркнуть, что значения ширины запрещенной зоны в тройном соединении CuIn_3Se_5 , определенном из спектров $\eta(\hbar\omega)$, оказались близкими к значению E_G четверного твердого раствора CuInGaSe_2 [10], с помощью которого уже удалось создать тонкопленочные солнечные элементы с рекордной величиной квантовой эффективности [1]. Получить значения E_G в полупроводниках $A^{\text{I}}B_{2n+1}^{\text{III}}C_{3n+1}^{\text{VI}}$, близкие к ширине запрещенной зоны в CuInGaSe_2 , удастся только за счет увеличения содержания атомов индия и селена при $n > 1$, не выходя за пределы системы Cu–In–Se. Очень важно подчеркнуть, что новое тройное соединение CuIn_3Se_5 по величине E_G удовлетворяет требованиям к полупроводникам, используемым для получения солнечных элементов с максимальной квантовой эффективностью [2].

Энергетическое положение максимумов $\hbar\omega_{\text{max}}$ в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ полученных барьеров (рис. 2) практически совпадает, а с ростом энергии падающих фотонов

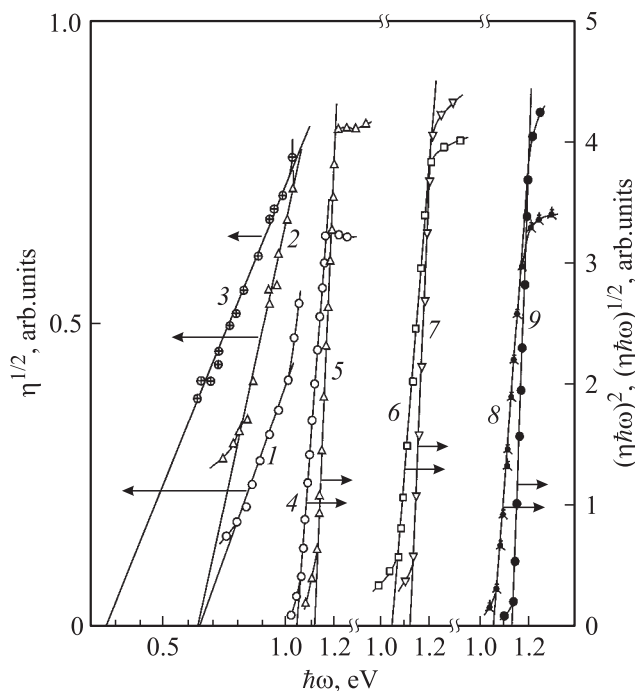


Рис. 3. Зависимости $\eta^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (кривые 1–3), $(\eta \cdot \hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (кривые 4, 6, 8) и $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (кривые 5, 7, 9) для структур $\text{Cu}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ (1, 4, 5), $\text{Al}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ (2, 6, 7) и $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ (3, 8, 9).

Фотоэлектрические параметры поверхностно-барьерных структур на основе кристаллов CuIn_3Se_5 при $T = 300$ К

| Тип структур | $\hbar\omega_{\text{max}}$, эВ | $\delta_{1/2}$, эВ | ϕ_b , эВ | S_U^{max} , В/Вт | E_G^{ind} , эВ | E_G^{d} , эВ |
|--|---------------------------------|---------------------|---------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|
| $\text{Cu}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ | 1.23 | 0.52 | 0.63 | 4 | 1.04 | 1.11 |
| $\text{Al}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ | 1.23 | 0.50 | 0.63 | 3700 | 1.04 | 1.12 |
| $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ | 1.25 | 0.88 | 0.25 | 1200 | 1.04 | 1.12 |

$\hbar\omega > 1.25$ эВ наступает плавное снижение квантовой эффективности преобразования. Этот спад у разных барьеров несколько различен и связывается с усилением роли поверхностной рекомбинации фотогенерированных пар. Различия между рекомбинационными параметрами структур вызывают изменения полной ширины спектров $\eta(\hbar\omega)$ на их полувысоте $\delta_{1/2}$ (см. таблицу). Как видно из таблицы, наиболее широкополосная фоторегистрация достигнута в барьерах Шоттки $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$. Сравнительные исследования фоточувствительности полученных барьеров также позволили выявить, что наиболее высокая вольтовая фоточувствительность S_U^{max} достигнута при создании барьеров Шоттки $\text{Al}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ (см. таблицу).

Таким образом, на объемных кристаллах тройного соединения CuIn_3Se_5 p -типа проводимости термическим осаждением чистых металлов (Cu, Al, In) реализована возможность получения фоточувствительных барьеров Шоттки. При освещении полученных барьеров воспроизводимо проявляется фотовольтаический эффект, который доминирует в случае падения излучения на металлический барьер. Получены первые спектры фоточувствительности созданных барьеров и определены характер межзонного поглощения и ширина запрещенной зоны нового полупроводника. Продемонстрирована возможность применения барьеров Шоттки из кристаллов $p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ в качестве широкополосных фотопреобразователей неполяризованного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОФН РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“ и фонда INTAS (проект N 03-6314).

Список литературы

- [1] O. Lundberg, M. Edoff, L. Stolt. *ISES Abstract Book. Solar World Congress* (Göteborg, Sweden, 2003).
- [2] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).
- [3] И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев. *ЖПС*, **69**, 520 (2002).
- [4] И.В. Боднар, Е.С. Дмитриева, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ЖТФ*, **75**, 84 (2005).
- [5] G. Martin, R. Marques, R. Guevara. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 44 (2000).

- [6] Y.P. Wang, I. Shih, C.H. Champness. *Thin Sol. Films*, **361-362**, 494 (2000).
- [7] E. Hernandez. *Cryst. Res. Technol.*, **33**, 285 (1988).
- [8] Г. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [9] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N. Y., Willey Interscience Publ., 1981).
- [10] *Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications*, by ed. T.J. Coutts, L.L. Kazmerski and S. Wagner (N. Y., Elsevier, 1986).

Редактор Л.В. Беляков

Photoelectrical phenomena in a Cu(Al, In)-CuIn₃Se₅ Schottky barrier

I.V. Bodnar, V.Yu. Rud*, Yu.V. Rud⁺

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

* St. Petersburg State Polytechnical University,
195152 St. Petersburg, Russia

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

Abstract The p-CuIn₃Se₅ are used to obtain structures and investigate photoelectrical phenomena in Schottky barriers Cu/p-CuIn₃Se₅, Al/p-CuIn₃Se₅ and In/p-CuIn₃Se₅. We have obtained new spectra of the new structures photo transformation quantum efficiency. The character of the interzone transitions is discussed and CuIn₃Se₅ band gap width is determined. We have drawn a conclusion concerning the practical use of CuIn₃Se₅ crystals for wide band photo transformations of the optical radiation.