

Фотовольтаический эффект в поверхностно-барьерных структурах In/тонкие пленки I–III–VI₂

© В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь*, И.В. Боднар[†], В.Ф. Гременок[†], О.С. Образцова[†], С.Л. Сергеев-Некрасов[†]

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

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

[†] Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220027 Минск, Белоруссия

(Получена 19 ноября 1997 г. Принята к печати 23 декабря 1997 г.)

На пленках тройных соединений CuInTe₂, AgGaTe₂, AgInTe₂ и твердом растворе Cu_{0.5}Ag_{0.5}InSe₂, полученных лазерным испарением, изготовлены поверхностно-барьерные структуры, при освещении которых наблюдался фотовольтаический эффект. Установлено, что максимальной вольтовой фоточувствительностью обладают структуры на основе тройного соединения *p*-AgGaTe₂. Показано, что полученные лазерным осаждением пленки соединений I–III–VI₂ и твердых растворов Cu_{0.5}Ag_{0.5}InSe₂ могут использоваться для создания широкополосных фотопреобразователей естественного излучения.

Введение

В последние годы тройные полупроводниковые соединения I–III–VI₂ привлекают внимание исследователей как одни из наиболее перспективных материалов для создания высокоэффективных солнечных преобразователей. Они обладают высоким коэффициентом оптического поглощения (10⁴–10⁵ см⁻¹) в области спектра солнечного излучения и прямыми оптическими переходами. В настоящее время на основе тройного соединения CuInSe₂, а также твердых растворов CuGaIn_{1-x}Se₂ созданы тонкопленочные элементы с КПД более 16% [1,2]. Многочисленные экспериментальные исследования показали, что электрические и оптические свойства полупроводников I–III–VI₂ определяются в значительной степени типом собственных дефектов, связанных с отклонением от стехиометрии [3,4]. В связи с этим дальнейшее улучшение характеристик солнечных элементов на основе этих соединений возможно при лучшем понимании физических свойств таких материалов и приборов на их основе. В настоящей работе приводятся результаты исследования поверхностно-барьерных структур In/тонкие пленки I–III–VI₂.

Получение кристаллов и пленок

Кристаллы тройных соединений (Cu,Ag)(Ga,In)Te₂ и твердых растворов Cu_xAg_{1-x}InSe₂ выращивали методом Бриджмена–Стокбаргера. Полученные слитки соединений CuGaTe₂, CuInTe₂, AgGaTe₂ были монокристаллическими, слитки AgInTe₂ и твердых растворов — крупноблочными и использовались в качестве мишеней для напыления пленок.

Осаждение пленок проводилось в вакууме ~10⁻⁵ Па, с помощью лазера, работающего в режиме свободной генерации (λ = 1.06 мкм, τ_{imp} = 10⁻³ с, E_{imp} = 130–150 Дж).

Состав кристаллов и пленок устанавливали методом энергодисперсного рентгеновского анализа на сканирующем электронном микроскопе JEOL6400. Полученные данные приведены в табл. 1. Видно, что экспериментальные и расчетные величины удовлетворительно согласуются между собой.

Структуру и параметры кристаллов и пленок определяли рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на аппарате ДРОН-3М. Проведенные исследования показали, что на дифрактограммах как кристаллов, так

Таблица 1. Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа тройных соединений (Cu,Ag)(Ga,In)Te₂ и твердых растворов Cu_xAg_{1-x}InSe₂

Состав пленки	Cu, ат%		Ag, ат%		Ga, ат%		In, ат%		Se, ат%		Te, ат%	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
AgGaTe ₂	–	–	25.00	26.20	25.00	24.56	–	–	–	–	50.00	49.24
CuGaTe ₂	25.00	26.60	–	–	25.00	24.20	–	–	–	–	50.00	49.22
AgInTe ₂	–	–	25.00	25.12	–	–	25.00	24.32	–	–	50.00	50.56
CuInTe ₂	25.00	26.18	–	–	–	–	25.00	24.51	–	–	50.00	49.08
Cu _{0.5} Ag _{0.5} InSe ₂	12.50	11.86	12.50	13.49	–	–	25.00	25.48	50.00	49.17	–	–
Cu _{0.7} Ag _{0.3} InSe ₂	17.50	18.10	7.50	9.35	–	–	25.00	23.60	50.00	48.95	–	–

и пленок всегда присутствовала система линий, соответствующая структуре халькопирита. Параметры элементарной ячейки для кристаллов и пленок согласуются между собой.

Создание структур

Поверхностно-барьерные структуры создавались вакуумным термическим напылением тонких пленок металлического индия ($d_c \approx 1-2$ мкм) на наружную поверхность пленочных образцов I-III-VI₂, изготовленных методом импульсного лазерного напыления. Поверхность пленок перед нанесением слоев индия какой-либо обработке не подвергалась, а сами пленки ни во время осаждения, ни в последующем какому-либо нагреву выше комнатных температур не подвергались. Пленки индия обнаружили высокую адгезию в отношении поверхности тонкопленочных подложек I-III-VI₂. Использование индия в качестве барьерного контакта оказалось возможным на основании наших предварительных исследований контактных явлений на пленочных образцах I-III-VI₂.

Фоточувствительность структур

При освещении полученных структур на основе соединений и твердого раствора $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{InSe}_2$ наблюдается фотовольтаический эффект (табл. 2). Знак фотонапряжения не зависит от места попадания светового зонда на поверхность структур и соответствует положительной полярности фотонапряжения на пленках халькогенидов. Максимальная фоточувствительность обычно проявляется при освещении структур со стороны барьерного контакта, а ее значения приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что максимальная вольтовая фоточувствительность $S_U \approx 0.8$ В/Вт достигнута при использовании в структурах пленок AgGaTe_2 .

Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η для типичных структур при $T = 300$ К представлены на рис. 1 и 2, а некоторые их характеристики даны в табл. 2. Главные закономерности полученных тонкопленочных структур состоят в следующем.

Для всех структур обнаруживается широкополосный фотовольтаический эффект. Полная ширина спектров η

Таблица 2. Фотоэлектрические свойства структур In/тонкие пленки I-III-VI₂, полученные лазерным осаждением

Состав пленки	T_s , °C	d_c , мкм	ρ , Ом·см	S_U , В/Вт	$\delta_{1/2}$, эВ	S , эВ ⁻¹
AgGaTe_2	380	0.50	$3 \cdot 10^3$	0.8	1.25	16
CuGaTe_2	400	0.30	0.5	—	—	—
AgInTe_2	460	0.60	10^5	0.4	1.16	45
CuInTe_2	480	0.38	1	0.5	1.16	40
$\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{InSe}_2$	460	0.55	$5 \cdot 10^3$	0.2	~ 1.2	20
$\text{Cu}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{InSe}_2$	460	0.45	10^4	—	—	—

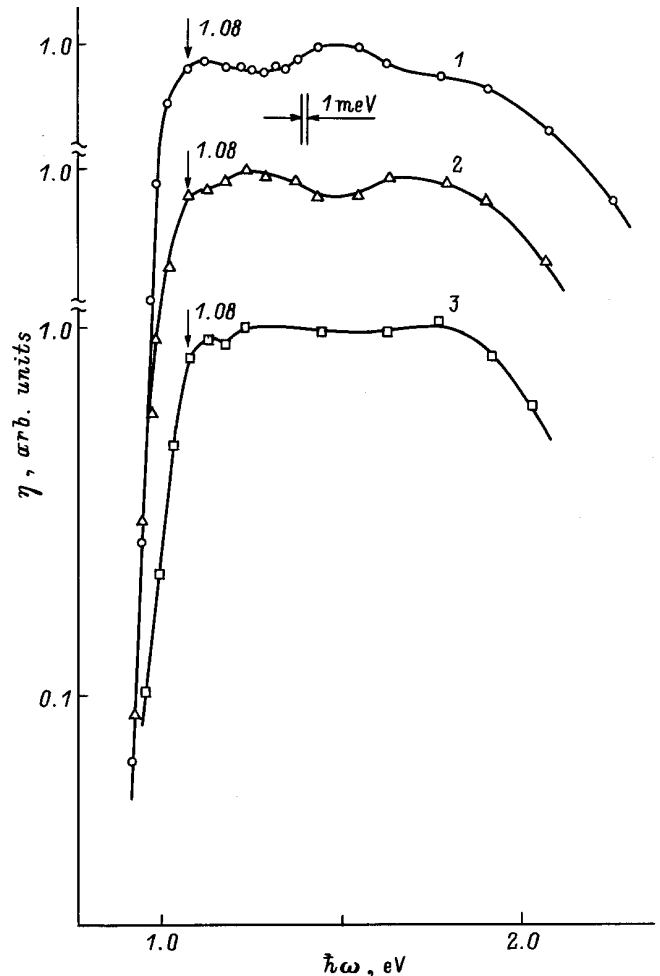


Рис. 1. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования поверхностно-барьерных структур на основе тонких пленок материалов I-III-VI₂ и слоев индия при $T = 300$ К (состав пленок: 1 — AgInTe_2 , 2 — CuInTe_2 , 3 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{InSe}_2$. Освещение со стороны слоя индия).

на их полувысоте $\delta_{1/2}$ во всех структурах оказалась приблизительно одинаковой и достигает ≈ 1.2 эВ. Длинноволновый край фоточувствительности всех структур экспоненциальный и локализован в окрестности энергии падающих фотонов ~ 1 эВ. Значения крутизны $S = \frac{\delta(\ln \eta)}{\delta(\hbar\omega)}$ длинноволнового края фоточувствительности лежат в пределах $20-50$ эВ⁻¹, что позволяет считать межзонные оптические переходы в этих веществах прямыми. Этот вывод согласуется с данными прямых оптических исследований на объемных кристаллах некоторых из полупроводников [5,6], тогда как для твердого раствора $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{InSe}_2$ это предположение формулируется впервые. Это означает, что в результате образования твердого раствора энергетический спектр исходных соединений не претерпевает существенных изменений.

Экспоненциальный рост η при увеличении энергии падающих фотонов во всех структурах (рис. 1 и 2)

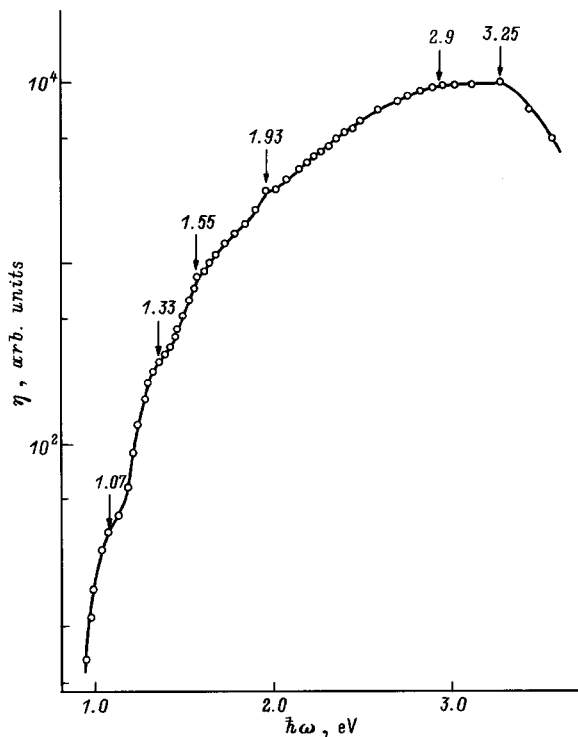


Рис. 2. Спектральная зависимость η тонкопленочной структуры In/AgGaTe₂ при 300 К.

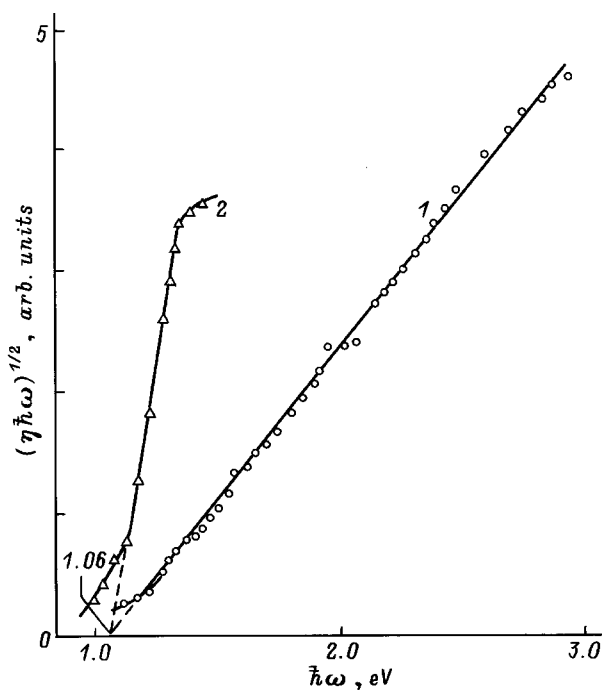


Рис. 3. Зависимость $(\eta\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ для структур In/AgGaTe₂ при 300 К (1 — тонкая пленка AgGaTe₂, 2 — монокристалл AgGaTe₂).

завершается в окрестности практически одной и той же энергии 1.08 эВ. С дальнейшим ростом энергии фотонов квантовая эффективность фотопреобразования в исследованных структурах, включающих в качестве компоненты индий, выходит на практически постоянный уровень. Из рис. 2 видно, что для структуры на основе пленки, в составе которой индий заменен на галлий, η продолжает возрастать в очень широкой области энергий. Этот рост, как следует из рис. 3 (кривая 1), подчиняется закону $\sqrt{\eta\hbar\omega} \sim \hbar\omega$. Очень важно отметить, что и в аналогичной структуре на основе объемного монокристалла *p*-AgGaTe₂, который использовался в качестве источника для напыления пленки, спектральная зависимость длинноволновой границы квантовой эффективности фотопреобразования следует аналогичному закону. При этом оказывается, что общепринятая в таких случаях экстраполяция $\sqrt{\eta\hbar\omega} \rightarrow 0$ дает одно и то же значение энергии $\hbar\omega \approx 1.06$ эВ. По-видимому, это обстоятельство является следствием того, что развитая технология превращения мишени в тонкую пленку протекает без нарушения состава и кристаллической структуры, исходной для напыления мишени.

Таким образом, выполненное физико-технологическое исследование позволяет сделать вывод о том, что получаемые лазерным осаждением пленки соединений I-III-VI₂ и их твердых растворов могут быть использованы для создания широкополосных тонкопленочных фотопреобразователей естественного излучения.

Список литературы

- [1] H.W. Schock. Sol. Energy Mater. and Sol. Cells, **34**, 19 (1994).
- [2] H.W. Schock. Appl. Surf. Sci., **92**, 606 (1996).
- [3] H. Neumann, R.D. Tomlinson, Solar. Cells, **28**, 301 (1990).
- [4] A. Rocket, R.W. Birkmire. J. Appl. Phys., **70**, R81 (1991).
- [5] J.L. Shay, J.H. Wernick. *ternary chalcopyrite semiconductors: Growth, electronic properties and applications* (Pergamon Press, N.Y., 1975).
- [6] G.A. Medvedkin, V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud', M.A. Tairov. Phys. St. Sol. (b), **151**, 711 (1989).

Редактор В.В.Чалдышев

A photovoltaic effect of In/thin films I-III-VI₂ surface-barrier structures

V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'*, I.V. Bodnar†, V.F. Gremenok†, O.S. Obrastsova†, S.L. Sergeev-Nekrasov†

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

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

† National State University
of Information Science
and Radioengineering,
220027 Minsk, Belarus