

## Свойства кристаллов $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ и структур $\text{In}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$

© И.В. Боднар<sup>¶</sup>, В.Ю. Рудь\*, Ю.В. Рудь<sup>†,¶</sup>

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 Минск, Республика Беларусь

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

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

(Получена 30 марта 2006 г. Принята к печати 28 февраля 2007 г.)

Методом направленной кристаллизации при отклонении состава расплава от стехиометрического выращены монокристаллы  $p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ . Исследованы электрические свойства гомогенных кристаллов, и обнаружены зависимости удельного сопротивления  $p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  от избыточного содержания селена в расплаве. Установлено увеличение вольтовой фоточувствительности структур  $\text{In}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  с возрастанием избытка селена в расплаве. Обсуждаются энергетический спектр и характер межзонных переходов в кристаллах  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Сделан вывод о возможности использования тройного соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  в высокоэффективных фотопреобразователях солнечного излучения.

PACS: 72.20.Fr, 73.30.+y, 73.40.Ns, 73.50.Pz

Исследование позиционно-упорядоченных полупроводниковых соединений, образующихся в результате межзатомного взаимодействия по квазибинарному разрезу  $\text{I}_2\text{VI}-\text{III}_2\text{VI}_3$ , обеспечивает получение широкого круга новых алмазоподобных фаз [1], свойства которых позволяют рассчитывать на достижение максимальной эффективности фотопреобразования солнечной энергии [2,3]. Это обстоятельство выдвигает задачу выявления взаимосвязи физических свойств сложных полупроводников с отклонениями их состава от стехиометрии. Настоящая работа принадлежит этому важному направлению и посвящена первым исследованиям взаимосвязи электрических свойств гомогенных кристаллов  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и фоточувствительности структур на их основе с изменением исходного состава при направленной кристаллизации расплава.

1. Кристаллы  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  выращивали направленной кристаллизацией из нестехиометрического расплава при вертикальном расположении кварцевого тигля с коническим дном. Методика проведения кристаллизации подобна описанной в [4–6]. При общей навеске исходных компонентов для выращивания кристаллов  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5 \sim 20$  г в состав шихты добавлялся избыток легколетучего компонента селена  $\sim 100$  или  $150$  мг. В результате были выращены крупноблочные слитки диаметром  $\sim 12$  мм и длиной  $\sim 40$  мм. Согласно данным микрозондового рентгеновского анализа, состав выращенных слитков в пределах погрешности метода соответствовал формуле соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Тип кристаллической структуры и параметры элементарной ячейки в полученных кристаллах также соответствовали известным литературным данным [4,6]. Это обстоятельство дает возможность предположить, что указанные изменения концентрации селена в расплаве не сказались на параметрах элементарной ячейки и составе выращенных кристаллов  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

2. Определение знака термоэдс образцов, выращенных кристаллизацией расплава с добавлением избыточного селена, показало, что все полученные кристаллы имеют дырочный тип проводимости, как и во всех известных работах по этому соединению [4–6].

Измерения удельного сопротивления ( $\rho$ ) выращенных кристаллов  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  привели к установлению следующей закономерности. В образцах, выращенных при избытке селена  $\sim 100$  мг, удельное сопротивление оказалось выше, чем в кристаллах при большем избытке селена в расплаве ( $\sim 150$  мг). В первом случае  $\rho \approx 10^6-10^8$  Ом·см при температуре  $T = 300$  К, тогда как увеличение избытка селена до  $150$  мг сопровождалось понижением удельного сопротивления до  $\rho \approx 10^4-10^5$  Ом·см. Это обстоятельство дает основание предположить, что дырочная проводимость  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  вызвана вакансиями в подрешетке меди. Важным практическим выводом из установленной зависимости удельного сопротивления от величины избыточного содержания селена, безусловно, является открытая в данной работе возможность управления электрическими свойствами нового полупроводникового материала посредством изменения состава расплава.

Типичные температурные зависимости удельного сопротивления образцов из слитков, выращенных в условиях двух различных значений избытка селена, приведены на рис. 1. Из этих зависимостей вытекает, что в исследованном диапазоне температур,  $T \approx 290-410$  К, четко проявляется характерная для сложных алмазоподобных полупроводников экспоненциальная зависимость

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $E_a$  — энергия активации акцепторных центров, найденная в предположении их высокой компенсации донорами [7]. Значения энергии активации доминирующих акцепторов при использованных значениях избытка селена приводятся в таблице.

<sup>¶</sup> E-mail: chemzav@gw.bsuir.unibel.by

<sup>¶¶</sup> E-mail: yuryrud@mail.ioffe.ru

Электрические параметры кристаллов  $p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  и параметры фоточувствительности структур  $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  при  $T = 300\text{ K}$

Избыток селена, мг	$\rho$ , Ом·см	$E_a$ , эВ	$\hbar\omega_m$ , эВ	$\delta_{1/2}$ , эВ	$S_u^m$ , В/Вт	$E_G^{\text{ind}}$ , эВ	$E_G^d$ , эВ
100	$1.05 \cdot 10^7$	0.69	1.25	0.88	20	1.04	1.12
150	$1.05 \cdot 10^5$	0.38	1.24	0.88	1250	1.04	1.12

Видно, что энергия активации, как и величина удельного сопротивления, обнаруживает явную зависимость от отклонений в составе расплава от стехиометрии  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

3. Фоточувствительные поверхностно-барьерные структуры  $\text{In/CuIn}_3\text{Se}_5$  создавались аналогично [4]. Поверхность неориентированных пластин  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , как правило, подвергалась механической, а затем и химической полировке. Средние размеры пластин  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  составляли  $0.4 \times 5.0 \times 5.0\text{ мм}$ .

В полученных структурах  $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  коэффициент выпрямления, определяемый как отношение прямого тока к обратному при смещениях  $|U| \leq 10\text{ В}$ , имел величину  $\sim 5$ . При освещении барьеров со стороны пленки чистого индия (толщина пленки  $d = 0.5\text{--}0.8\text{ мкм}$ ) воспроизводимо наблюдается фотовольтаический эффект, обусловленный разделением фотогенерированных пар электрическим полем активной области структур. При этом фоточувствительность созданных структур существенно выше при их освещении со стороны тонкой индиевой пленки. Знак фотонапряжения этих структур не зависел от энергии фотонов, плотности потока излучения и места падения светового зонда (диаметр  $\sim 0.5\text{ мм}$ ) на фоточувствительную поверхность полученных структур. Все это позволяет считать, что обнаруженный фотовольтаический эффект определяется единственным потенциальным барьером, возникающим на границе  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  с пленкой индия.

На рис. 2 представлены типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(\hbar\omega)$ , определяемой из отношения тока короткого замыкания к числу падающих фотонов для двух барьеров Шоттки, которые были сформированы на кристаллах  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , выращенных при различном избытке селена. Фотозлектрические параметры этих структур приведены в таблице. Из рис. 2 следует, что структура спектров  $\eta(\hbar\omega)$  оказалась нечувствительной к избытку селена в расплаве. Действительно, спектральное положение участка экспоненциального роста  $\eta(\hbar\omega)$ , наблюдаемого при энергиях фотонов  $\hbar\omega > 1\text{ эВ}$ , и максимума относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\hbar\omega_m$  в них практически совпадают (рис. 2 и таблица). Длинноволновому росту фоточувствительности при  $\hbar\omega > 1\text{ эВ}$  отвечает высокая крутизна,  $S = d \ln \eta / d(\hbar\omega) \approx 58\text{--}60\text{ эВ}^{-1}$ , что характеризует  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  как прямозонный полупроводник. Плавный коротковолновый спад фоточувствительности наступает при  $\hbar\omega > 1.25\text{ эВ}$  и свидетельствует о проявлении поверхностной рекомбинации в полученных структурах

$\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  в условиях их освещения со стороны барьерного контакта. В итоге полная ширина спектров  $\eta(\hbar\omega)$  на их полувысоте составляет  $\delta_{1/2} = 0.88\text{ эВ}$  для барьеров  $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ . Из таблицы видно, что  $\delta_{1/2}$  практически не зависит от величины избытка селена в расплаве.

Результаты анализа структуры длинноволнового края фотоактивного поглощения в барьерах  $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  представлены на рис. 3. Из него следует, что длинно-

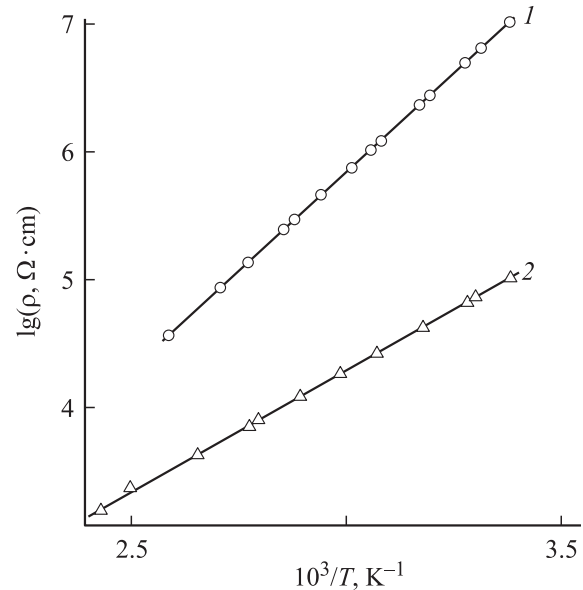


Рис. 1. Температурные зависимости удельного сопротивления кристаллов  $p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ . Избыток селена, мг: 1 — 100, 2 — 150.

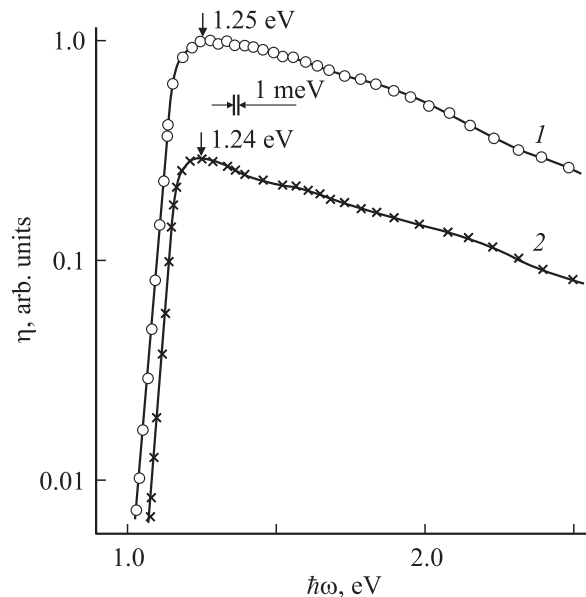
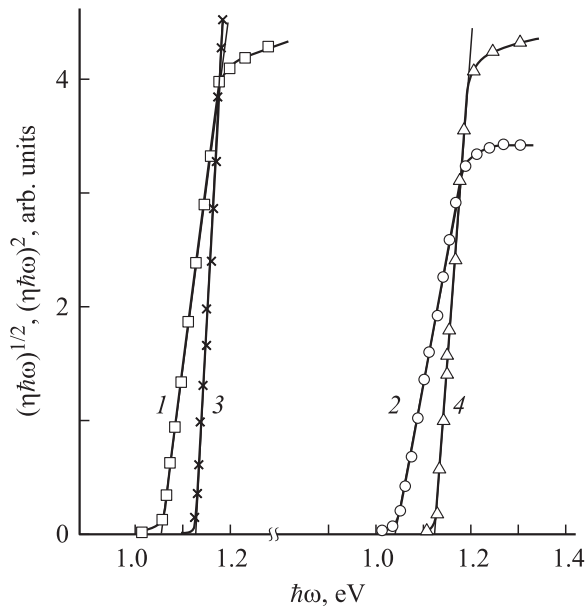


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур  $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  в зависимости от избыточного содержания селена в расплаве. Избыток селена, мг: 1 — 100, 2 — 150.  $T = 300\text{ K}$ . Для исключения наложения кривые смещены друг относительно друга по оси ординат.



**Рис. 3.** Спектральные зависимости фоточувствительности структур  $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  в координатах  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$  (1, 2) и  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$  (3, 4). Избыток селена, мг: 1, 3 — 150, 2, 4 — 100.  $T = 300$  К.

волновая часть спектров  $\eta(\hbar\omega)$  линеаризуется в координатах  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ , а в коротковолновой части при  $\hbar\omega > 1.1$  эВ спектры фоточувствительности линеаризуются уже в координатах  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ . С позиций теории межзонного поглощения в полупроводниках [8,9] это означает, что краевое поглощение кристаллов  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  сложное и формируется как прямыми, так и непрямыми межзонными оптическими переходами, а ширина запрещенной зоны для непрямых ( $E_G^{\text{ind}}$ ) и прямых ( $E_G^{\text{d}}$ ) переходов находится экстраполяцией  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$  и  $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$  в соответствующих спектральных областях (рис. 3). В таблице приведены также значения ширины запрещенной зоны  $E_G^{\text{ind}}$  и  $E_G^{\text{d}}$  для структур  $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ , сформированных на кристаллах, выращенных при различных количествах избыточного селена. Видно, что эти фундаментальные параметры тройного соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  оказались практически нечувствительными к отклонениям от стехиометрии в составе расплава, реализованным в этих первых исследованиях процессов получения тройного соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Важно отметить, что впервые выполненные исследования влияния избытка селена на фотоэлектрические свойства структур  $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  привели к обнаружению сильного увеличения их максимальной вольтовой фоточувствительности  $S_u^m$ , наступающему при получении кристаллов  $p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  в условиях избытка селена  $\sim 150$  мг (см. таблицу). Этот результат свидетельствует о необходимости продолжения работ по изучению влияния отклонений от стехиометрии на физические свойства тройного соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

Таким образом, исследования физических свойств кристаллов тройного соединения  $p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  и фотоувствительности барьеров  $\text{In}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  в зависимости от

избыточного содержания селена в расплаве открывают новые возможности управления физическими свойствами этих кристаллов и фоточувствительных структур на их основе. Результаты рассмотренных исследований указывают на перспективы применения объемных кристаллов  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  в высокоэффективных преобразователях солнечного излучения.

Работа выполнена при поддержке программы ОФН РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“ и фонда INTAS (проект № 03-6314).

## Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. *Химия алмазоподобных полупроводников* (Л., ЛГУ, 1963).
- [2] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).
- [3] А. Амброзьяк. *Конструкция и технология полупроводниковых фотоэлектрических приборов* (М., Сов. радио, 1970).
- [4] И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев. *ЖПС*, **69**, 520 (2002).
- [5] И.В. Боднар, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев. *ФТП*, **36**, 1211 (2002).
- [6] И.В. Боднар, Е.С. Дмитриева, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ЖТФ*, **75**, 84 (2005).
- [7] J.S. Blakemore. *Semiconductor Statistics* (N.Y., Pergamon Press, 1962).
- [8] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [9] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Wiley Interscience Publ., 1981).

Редактор Л.В. Шаронова

## Properties of $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ crystals and $\text{In}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ structures

I.V. Bodnar, V.Yu. Rud\*, Yu.V. Rud<sup>+</sup>

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

\* St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

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

**Abstract** Single crystals of  $p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  have been grown by the directional crystallization under deviation of melt composition from the stoichiometry. Electrical properties of the homogeneous crystals have been investigated and dependencies of  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  resistivity on excess selenium content in the melt have been brought out. Increase in voltage photosensitivity of  $\text{In}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  structures at increase of selenium excess in the melt have been established. The energy spectrum and nature of interband transitions in  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  crystals are discussed. A conclusion on possibility to use  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  ternary compounds for high-efficient sun radiation photoconvertors has been done.