

06;07

Механизмы токопереноса и фоточувствительность диодов Шоттки Zn/CuInSe₂

© З.Д. Ковалюк, О.Н. Сидор, В.В. Нетяга

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
Черновицкое отделение, Черновцы, Украина
E-mail: chimsp@unicom.cv.ua

Поступило в Редакцию 10 января 2006 г.

Впервые методом электролитического осаждения цинка были созданы фоточувствительные барьеры Шоттки на кристаллах CuInSe₂ *p*-типа проводимости. Исследованы их вольт-фарадные и вольт-амперные характеристики в температурном диапазоне 238–330 К и при температуре жидкого азота. Установлено, что для прямого смещения характерными являются омический закон прохождения тока, термоионная эмиссия и токи, ограниченные объемным зарядом. Обратные токи определяются одновременно омическим законом и мягким пробоем. Представлена спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фототока исследованных барьеров.

PACS: 85.60.Dw

1. Введение. Одной из основных технических задач электроники является создание дешевых, простых и стабильных фотопреобразователей с заведомо прогнозируемыми свойствами. Поэтому тройное соединение CuInSe₂ находит все более широкое применение в высокоэффективных и стабильных солнечных элементах, создавая альтернативу приборам на основе кремния и арсенида галлия [1–3]. При этом диселенид индия и меди обладает радиационной стойкостью [4].

Постоянное улучшение параметров солнечных элементов, главным образом на основе гетероструктуры ZnO/CdS/CuInSe₂, ослабило интерес к фотоэлектрическим приборам других конструкций, в частности к барьеру Шоттки. Так, в последнее время исследование контакта металл–полупроводник на основе монокристаллов CuInSe₂ носит редкий характер [5–7].

В настоящей работе приводятся результаты получения новой структуры металл–полупроводник $Zn/p-CuInSe_2$, исследования механизмов токопрохождения и фотоэлектрических характеристик.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение. Кристаллы $CuInSe_2$ p -типа проводимости выращивались вертикальным методом Бриджмена. Они были электрически однородными с концентрацией свободных дырок $2.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ при $T = 300 \text{ K}$. Из кристаллов вырезались пластинки со средними размерами $5 \times 5 \times 0.6 \text{ mm}$, которые механически полировались и травились. Барьер Шоттки создавался осаждением тонких слоев цинка (менее $1 \mu\text{m}$) на поверхность полупроводника электролитическим методом. Омический контакт изготовлялся термическим напылением золота.

Были проведены измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ), их температурные зависимости, вольт-фарадных характеристик (ВФХ), зависимости емкости от частоты, а также спектральной зависимости относительной квантовой эффективности фототока при комнатной температуре. Как показали измерения ВАХ, барьеры Шоттки обладают четкими выпрямляющими свойствами в интервале температур 238–330 К (при напряжении 1 В прямой ток превышает обратный в ~ 300 раз для комнатной температуры). Однако для температуры жидкого азота выпрямление не превышало 20 при 3 В. Нужно отметить, что электрические параметры полученных структур не обнаруживали выраженных признаков деградации, а направление пропускания отвечало положительной полярности внешнего смещения на полупроводнике.

Прямые ветви ВАХ структуры $Zn/p-CuInSe_2$ можно условно разделить на три участка (рис. 1). В области небольших смещений ($V < 0.15 \text{ V}$) наклон кривых ВАХ равен единице, что предполагает наличие токов, ограниченных пространственным зарядом в режиме насыщения скорости [8,9]

$$J = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0v_{sat}}{d^2} V, \quad (1)$$

где ε — диэлектрическая константа, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, v_{sat} — скорость насыщения, d — толщина полупроводника. При $T = 77 \text{ K}$ закон $J \propto V^{1.2}$ наблюдается вплоть до 0.7 В (рис. 1, кривая 1). Однако для смещений $V > 0.7 \text{ V}$, вследствие существования относительно большого последовательного сопротивления, ход кривой ВАХ уже определяется падением напряжения не на самом барьере, а на высокоомной базе.

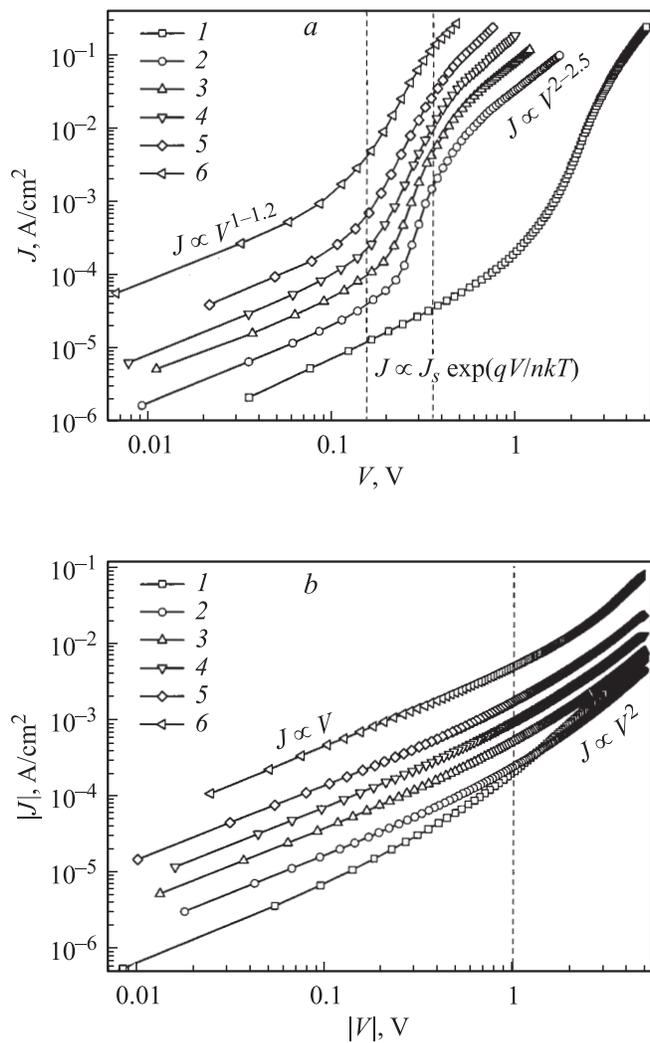


Рис. 1. Прямые (а) и обратные (б) ветви ВАХ барьера Шоттки Zn/p-CuInSe₂ при температуре T, K : 1 — 77; 2 — 238; 3 — 257; 4 — 275; 5 — 295; 6 — 330.

Участок ВАХ в интервале напряжений $0.15 < V < 0.35$ носит экспоненциальный характер и описывается известным выражением

$$J \cong J_s \exp(qV/nkT), \quad (2)$$

где плотность тока насыщения J_s находится в пределах $2.2 \cdot 10^{-7} - 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ в зависимости от температуры, а диодный коэффициент n изменяется от 1.6 до 1.8. Это указывает на надбарьерный механизм прохождения тока.

При дальнейшем увеличении прямого смещения ВАХ подчиняется „ловушечному“ квадратичному закону, что свидетельствует о присутствии токов, ограниченных объемным зарядом в режиме подвижности [9]

$$J = \frac{9\epsilon\epsilon_0\theta\mu}{8d^3} V^2, \quad (3)$$

где $\theta = (N_v/N_t) \exp(-E_t/kT)$ — ловушечный коэффициент, N_v — эффективная плотность состояний в валентной зоне, N_t — концентрация уровней прилипания, E_t — положение ловушечного уровня над валентной зоной, μ — подвижность дырок.

При обратном смещении структуры Zn/p-CuInSe₂ зависимость тока от напряжения носит степенной характер $J \sim V^m$ во всем интервале напряжений. Как видно из рис. 1, b, на обратных ветвях ВАХ можно условно выделить два участка. Для значений $|V| < 1 \text{ В}$ ВАХ описывается выражением $J \propto V$ и задается выражением (1). При напряжении $|V| > 2 \text{ В}$ ВАХ имеет показатель $m \approx 2$ и может быть описана с помощью квадратичного закона (3).

На вставке к рис. 2 приведена зависимость емкости S^2/C^2 (S — площадь барьерного контакта) от напряжения для структуры Zn/p-CuInSe₂. Как видно из рисунка, ВФХ исследуемых структур близки к линейным в координатах $S^2/C^2 = f(V)$. Для диодов Шоттки емкость обедненного слоя описывается выражением [10]

$$1/C^2 = 2(V_b + V - kT/q)/q\epsilon\epsilon_0 S^2 N_a, \quad (4)$$

где V_b — барьерный потенциал, N_a — концентрация ионизированных акцепторов.

Пересечение линейной части зависимости $S^2/C^2 = f(V)$ с осью абсцисс дает отсечку $V_b - kT/q$, равную 0.2 В. По углу наклона линейной

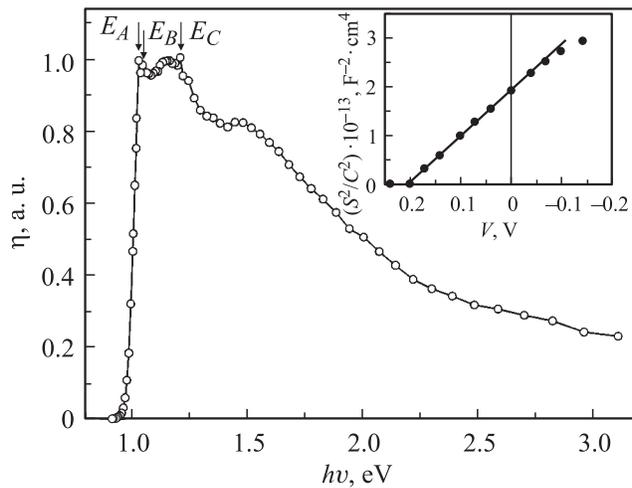


Рис. 2. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования η для барьера Шоттки Zn/p-CuInSe₂. На вставке приведена ВФХ барьера.

части зависимости $S^2/C^2 = f(V)$ в соответствии с выражением

$$N_a = 2/q\epsilon\epsilon_0 \frac{d(S^2/C^2)}{dV} \quad (5)$$

определялась концентрация акцепторной примеси в базовом слое исследуемых диодов. Значение N_a составляло $1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ и практически совпадает с концентрацией носителей заряда, полученной из холловских измерений.

Высоту барьера $\phi_b = V_b + \xi$ (где ξ — расстояние от уровня Ферми до дна валентной зоны) можно рассчитать по полученному выше значению N_a , поскольку $\xi = (kT/q) \ln(N_v/N_a)$. Найденная величина потенциального барьера ϕ_b составляла 0.35 eV.

Емкость структуры (C_0) при нулевом смещении равнялась $\cong 17 \text{ nF}$, что отвечает толщине обедненного слоя $W (W = \epsilon\epsilon_0 S/C_0) \cong 53 \text{ nm}$.

Особенностью ВФХ при 77 К была зависимость емкостного напряжения отсечки от частоты тестирующего сигнала. Это обусловлено влиянием на измерения емкости большого последовательного сопротивления структуры, которое включает нейтральную объемную часть

полупроводника и приконтактные области. Для корректного определения величины барьерного потенциала V_b полученные напряжения отсечек при трех различных частотах аппроксимировались зависимостью $V_b(\omega) = f(\omega^2)$ к нулевой частоте (ω — круговая частота) [11]. Однако найденное значение V_b достигало неправдоподобной величины 1.5 eV и не коррелировало с напряжением холостого хода, которое для температуры жидкого азота равнялось 0.5 V. Такое поведение ВФХ свойственно структурам, содержащим на границе раздела высокоомный слой.

При освещении барьеров Шоттки со стороны металла возникает фотонапряжение, знак которого согласуется с направлением выпрямления. Напряжение холостого хода V_{oc} достигало 0.17 V, ток короткого замыкания J_{sc} равнялся 2 mA/cm², а фактор заполнения нагрузочной характеристики был 0.36 при плотности потока излучения лампы накаливания 100 mW/cm². Максимальная вольтовая фоточувствительность при 293 K составляла ~ 600 V/W, а токовая — 10 mA/W.

Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования η , найденной как отношение тока короткого замыкания к числу падающих фотонов, представлена на рис. 2. Характерными особенностями спектра являются резкий длинноволновый рост фоточувствительности при энергиях фотонов $h\nu \geq 0.98$ eV, наличие трех максимумов (при 1.025, 1.04, 1.2 eV) в диапазоне максимальной фоточувствительности $h\nu = 1-1.5$ eV и выраженный ее коротковолновый спад. Наблюдаемые максимумы могут быть сопоставлены с переходами E_A , E_B и E_C в квазикубической модели Хопфилда, что хорошо согласуется с данными [12,13]. Крутизна длинноволнового края фоточувствительности в полученных барьерах $S = 70$ eV⁻¹, что позволяет сделать вывод о наличии прямых оптических переходов. Экстраполяцией зависимости $(\eta h\nu)^2 \rightarrow 0$ было определено значение ширины запрещенной зоны полупроводника $E_g \approx 0.99$ eV, что вполне согласуется с данными по оптическому поглощению в монокристаллах для CuInSe₂ [1]. Значение полной ширины спектра $\eta(h\nu)$ на полувысоте $\delta_{1/2}$ достигает 1 eV, что является необходимым при разработке высокоэффективных широкодиапазонных фотопреобразователей. В то же время наблюдаемый коротковолновый спад квантовой эффективности для энергий фотонов $h\nu > 1.5$ eV связан, по-видимому, с рекомбинацией фотогенерируемых носителей в пограничном слое между металлом и полупроводником. Следует отметить, что при использовании метода вакуумного термического напыления для создания поверхностно-

барьерных структур коротковолновый спад на зависимостях $\eta = f(h\nu)$ на наблюдается [6,7].

3. Заключение. Таким образом, впервые получены фоточувствительные структуры Zn/p-CuInSe₂, проведены исследования доминирующих механизмов протекания тока и изучены основные фотоэлектрические параметры. Из анализа ВФХ получены значения высоты потенциального барьера, толщины обедненной области и концентрации носителей заряда. Приведенные значения напряжения холостого хода и тока короткого замыкания, делают контакт Zn/p-CuInSe₂ перспективным для использования в качестве дешевого и простого в плане технологического изготовления фотопреобразователя для видимой и ближней инфракрасной области спектрального диапазона. Следует ожидать, что изменение метода нанесения металлической пленки улучшит приводимые выше параметры.

Список литературы

- [1] *Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications* / Ed. by T.J. Coutts, L.L. Kamerskii, S. Wagner. Elsevier, Amsterdam, 1986. 640 p.
- [2] *Schock H.W.* // *Applied Surface Science*. 1996. V. 92. P. 606–616.
- [3] *Sites J.R., Liu X.* // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1996. V. 41/42. P. 373–379.
- [4] *Yataguchi M.* // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78. N 3. P. 1476–1480.
- [5] *Абдуллаев М.А., Камилов И.К., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П.* // *Неорганические материалы*. 2003. Т. 39. № 2. С. 147–152.
- [6] *Горлей П.Н., Ковалюк З.Д., Орлецкий В.Б.* и др. // *ЖТФ*. 2004. Т. 74. В. 5. С. 141–142.
- [7] *Ковалюк З.Д., Орлецкий В.Б., Сидор О.Н., Нетяга В.В.* // *Письма в ЖТФ*. 2004. Т. 30. В. 10. С. 12–16.
- [8] *Hernandez E.* // *Cryst. Res. Tech.* 1998. V. 33. N 2. P. 285–289.
- [9] *Ламперт Г., Марк П.* *Инжекционные токи в твердых телах*. М.: Мир, 1973. 416 с.
- [10] *Родерик Э.Х.* *Контакты металл–полупроводник*. М.: Радио и связь, 1982. 208 с.
- [11] *Goodman A.M.* // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. N 2. P. 329–338.
- [12] *Аверкиева Г.К., Медведкин Г.А., Яковенко А.А.* // *ФТП*. 1983. Т. 17. В. 11. С. 2081–2084.
- [13] *Киндяк А.С., Киндяк В.В., Рудь Ю.В.* // *ФТП*. 1997. Т. 31. № 9. С. 1033–1036.