

06;07;12

## Фоточувствительность тонкопленочных структур на основе тройных полупроводников $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ и $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$

© И.В. Боднарь, В.Ф. Гременок, Ю.А. Николаев,  
В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия  
Беларусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, Минск, Беларусь  
Институт твердого тела и полупроводников Беларусской АН, Беларусь  
Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
С.-Петербург, Россия

Поступило в Редакцию 28 августа 2006 г.

Методом лазерного импульсного испарения исходных объемных кристаллов  $p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $n\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$  выращены поликристаллические пленки  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$   $n$ -типа проводимости толщиной  $0.4\text{--}1\ \mu\text{m}$ , температурные зависимости удельного сопротивления которых определяются глубокими донорами с энергией активации  $E_D \cong 0.2\text{--}0.3\ \text{eV}$ . На основе полученных пленок созданы первые фоточувствительные тонкопленочные структуры  $\text{In}/p\text{-CuInSe}$  и  $\text{In}/n\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$  и изменены первые спектры их фоточувствительности. Продемонстрированы возможности применения тонких пленок  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  в широкополосных фотопреобразователях оптического излучения.

PACS: 81.05.Zx, 85.30.-z

Тройные полупроводниковые соединения  $A^I B_{2n+1}^{III} C_{3n+2}^{IV}$ , где  $n$  — ряд натуральных чисел, образуются в результате взаимодействия трех сортов атомов по квазибинарному разрезу  $A_2^I C^{IV} - B_2^{III} C_3$  [1–4]. Такое межатомное взаимодействие сопровождается образованием большой группы новых полупроводниковых соединений. Исследования их физико-химических свойств и создание первых фоточувствительных структур на их основе открыли новое направление расширения круга известных полупроводников, которые при этом удовлетворяют известным требованиям для достижения максимальной квантовой эффективности фотопреобразования солнечного излучения [5]. До сих пор фоточув-

ствительные структуры создавались только на объемных кристаллах полупроводниковых соединений  $A^I B_{2n+1}^{III} C_{3n+2}^{IV}$ , тогда как рекордные рубежи квантовой эффективности ( $\sim 19\%$ ) и радиационной стойкости фотопреобразователей из  $\text{CuInGaSe}_2$  с решеткой типа халькопирита были достигнуты именно на тонкопленочных структурах [6,7]. Данная работа принадлежит этому перспективному направлению и посвящена первым исследованиям фотоэлектрических свойств тонкопленочных структур, впервые созданных на новых полупроводниковых соединениях  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ .

В качестве мишеней при напылении пленок использовались кристаллы тройных соединений  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ , выращенные методом направленной кристаллизации расплава стехиометрического состава указанных веществ. Атомный состав мишеней контролировался посредством микрорентгеноспектрального анализа, а тип кристаллической структуры и параметры решетки, согласно дифракционным рентгеновским исследованиям порошкограмм, удовлетворительно совпадают с имеющимися в литературе данными [8].

Для получения пленок применялся метод импульсного лазерного испарения. Использовалась установка на основе промышленного лазера, работающего в режиме свободной генерации (длина волны  $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ , длительность импульса  $\tau = 10^{-3} \text{ s}$ ). Лазерный луч фокусировался на полированной и очищенной поверхности мишени посредством линзы с фокусным расстоянием около  $0.5 \text{ m}$ . Поверхность испаряемых кристаллов  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  по отношению к направлению лазерного пучка обычно наклонялась под углом падения  $\theta \simeq 45^\circ$ . Частота следования импульсов при этом составляла  $3 \cdot 10^{-2} \text{ Hz}$ , а энергия в импульсе равнялась  $150 \div 180 \text{ J}$ . Процесс напыления пленок проводился в вакуумной камере при остаточном давлении около  $2 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ . В качестве подложек использовались стекла Corning 7059 с химически очищенной поверхностью. Процесс осаждения пленок  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  проводился при температуре подложек  $300 \div 400^\circ\text{C}$ . Толщины осажденных пленок составляли  $0.4 \div 0.8 \mu\text{m}$  при их площади около  $2 \text{ cm}^2$ .

Выбранные технологические параметры импульсного лазерного испарения обеспечили точное воспроизведение состава и кристаллической структуры исходных синтезированных объемных кристаллов  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  в осажденных на стекло тонких пленках. Эти результаты доказывают перспективность использованного метода для получения тонких пленок тройных соединений.

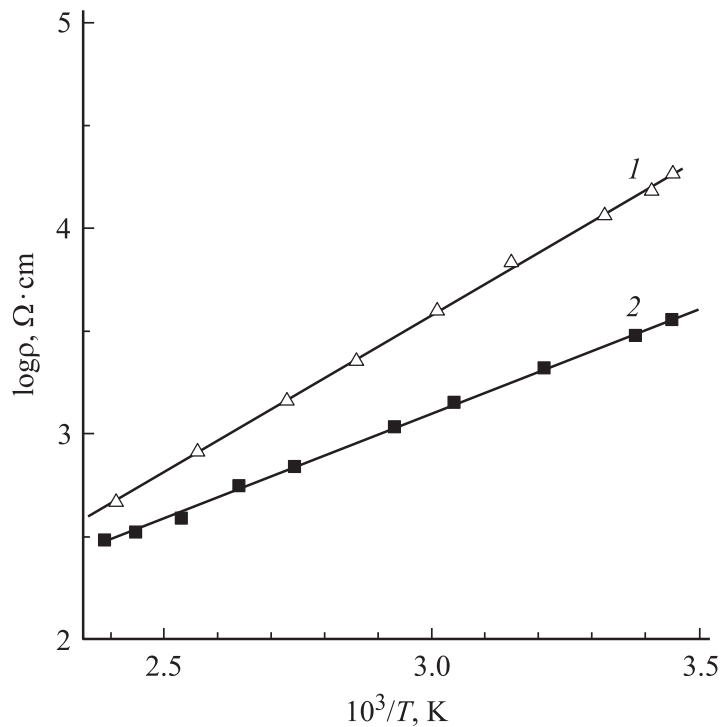
Согласно данным измерений термоэдс, получаемые в процессе лазерного испарения мишеней  $p$ -CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> и  $n$ -CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> тонкие пленки обнаружили только электронный тип проводимости. Если для кристаллов  $n$ -CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> это означает воспроизведение типа проводимости исходного состояния, то в случае объемных кристаллов  $p$ -CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> в результате их лазерного испарения тип проводимости конвертирует и получаемые пленки уже обладают  $n$ -типом проводимости.

Удельное сопротивление полученных пленок для обоих соединений лежит в пределах  $10^3 \div 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  при  $T = 300 \text{ K}$ , что существенно ниже, чем для полученных в результате направленной кристаллизации объемных кристаллов. Можно предположить, что вследствие лазерного испарения в пленках CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> и CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> концентрация доноров из-за отклонений их состава от стехиометрии становится доминирующей, что и вызывает конверсию типа проводимости  $p \rightarrow n$  в случае пленок CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>. Исследования температурной зависимости удельного сопротивления пленок CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> и CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> показало, что она подчиняется типичному для алмазоподобных полупроводников экспоненциальному закону (рис. 1)

$$\rho = \rho_0 \exp \frac{E_D}{kT}, \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана. Энергия активации донорных центров в условиях их сильной компенсации акцепторами для пленок  $n$ -CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> оказалась равной  $E_D = 0.23 \text{ eV}$ , а для пленок  $n$ -CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> она, как правило, оказывается несколько более высокой  $E_D = 0.31 \text{ eV}$  [9]. Обнаруженная в работе возможность достижения конверсии типа проводимости CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>  $p \rightarrow n$  в результате лазерного испарения является следствием конкуренции между донорными и акцепторными центрами, которые образуются в этом полупроводнике при его испарении в вакууме. Поэтому очевидно, что для воспроизводимого получения этих материалов с заданными свойствами следует прежде всего решить проблемы стабилизации отклонений от стехиометрии соединений в процессе испарения.

Тонкие пленки CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> и CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> обладали высокой адгезией по отношению к поверхности стекла, на которую они осаждались. Полученные пленки имели зеркально-гладкую наружную плоскость, что открыло возможности провести первые исследования фоточувствительных структур на их основе. В проходящем интегральном свете от



**Рис. 1.** Температурная зависимость удельного сопротивления пленок  $n\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  (1) и  $n\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$  (2). Толщина пленок,  $\mu\text{m}$ : 1 — 0.6, 2 — 0.8.

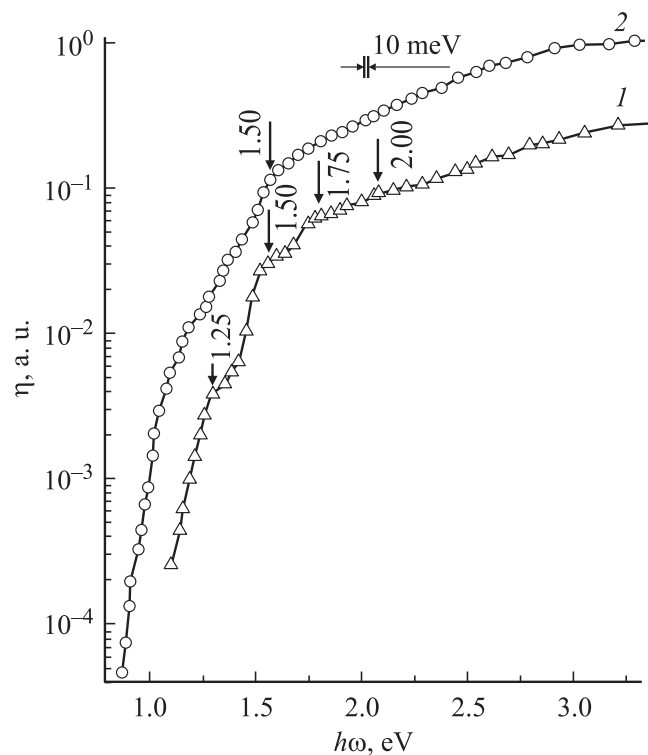
лампы накаливания при толщинах  $0.2 \div 1 \mu\text{m}$  пленки были однородно окрашены в темно-коричневый цвет.

В результате первых исследований контактных явлений на выращенных импульсным лазерным испарением пленках  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  были реализованы выпрямляющие и фотовольтаические свойства их контакта с тонкими пленками чистого индия ( $d_1 \sim 1 \mu\text{m}$ ) и электролитом ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Пленки индия наносились методом вакуумного термического испарения. Методика создания фотоэлектрохимических ячеек подобна описанной в [10].

Исследования стационарных вольт-амперных характеристик показали, что полученные фоточувствительные структуры обнаружили выпрямление  $\approx 5 \div 10$  при напряжениях смещения  $U \cong 5$  В, а при освещении тонкопленочных структур воспроизводимо проявляется фотовольтаический эффект. Необходимо подчеркнуть, что знак фотовольтаического эффекта в барьерах Шоттки и фотоэлектрохимических ячейках на пленках двух различных соединений  $n\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $n\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$  при изменениях энергии падающих фотонов, интенсивности и локализации светового зонда (диаметром около 0.5 мм) вдоль фотоприемной плоскости оставался неизменным и отвечал отрицательной полярности полупроводника. Фоточувствительность барьеров Шоттки и ячеек всегда преобладает при их освещении со стороны барьерных контактов. Следует указать, что максимальная вольтовая фоточувствительность для фотоэлектрохимических ячеек составила  $S_V^m \cong 20$  В/Вт, тогда как в барьерах Шоттки  $S_V^m \cong 30$  В/Вт при  $T = 300$  К. Важно также указать, что для ячеек на основе новых халькогенидов мы не наблюдали признаков деградационных процессов в фотопреобразовании. Это означает, что в пленках  $n\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $n\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$  практически отсутствуют проявления фотокоррозии, как и для более простых по составу алмазоподобных соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  [11].

Типичные спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(\hbar\omega)$ , представляющие собой нормированный на число падающих фотонов фототок короткого замыкания, для фотоэлектрохимических ячеек из пленок новых полупроводниковых халькогенидов, представлены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что фоточувствительность в таких ячейках возникает при энергиях фотонов  $\hbar\omega \geq 0.8$  эВ и непрерывно возрастает вплоть до  $\sim 3.5$  эВ, причем спектры  $\eta(\hbar\omega)$  обоих соединений оказались весьма подобными. В случае ячеек на некоторых из полученных пленок в спектрах  $\eta(\hbar\omega)$  проявилась система эквидистантных максимумов фоточувствительности (рис. 2, кривая 1), что может быть результатом проявления интерференции излучения и в таком случае свидетельствует о высоких однородности и кристаллическом совершенстве тонких пленок  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ . Спектральные зависимости  $\eta(\hbar\omega)$  для барьеров Шоттки на пленках  $n\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $n\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$  обнаруживают детальное сходство с рассмотренными выше для фотоэлектрохимических ячеек.

Таким образом, на основе новых тройных соединений  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  методом импульсного лазерного испарения выращены гомо-



**Рис. 2.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования фотоэлектрических ячеек  $\text{H}_2\text{O}/n\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  (1) и  $\text{H}_2\text{O}/n\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$  (2) при  $T = 300$  К в условиях их освещения со стороны электролита.

генные тонкие пленки  $n$ -типа проводимости. Получены первые спектры фоточувствительности тонкопленочных структур (барьеры Шоттки и фотоэлектрохимические ячейки) и установлена возможность их применения в широкодиапазонных фотопреобразователях оптических излучений.

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

## Список литературы

- [1] *Gasanly N.M., Surpengure A., Audinly A., Gurby O., Vilma I.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 3199.
- [2] *Tsang S.B., Wei S.H., Zunger A., Hatayama-Yoshida H.* // Phys. Rev. B. 1999. V. 57. P. 3198.
- [3] *Боднар И.В., Кушнер Т.Л., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Якушев М.В.* // ЖПС. 2002. Т. 69. С. 519.
- [4] *Боднар И.В., Ильчук Г.А., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В.* // ФТП. 2004. Т. 38. С. 168.
- [5] *Панков Ж.* Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973.
- [6] *Lundberg O., Edaff V., Stolt L.* // ISES. 2003. Abstract book. Solar World Congress. June 14–19, 2003. Goteborg, Sweden, 2003. P. 57.
- [7] *Jasenek A., Rau U., Weinert K., Kotschau I.M., Hanna G, Voorwinden V., Povalla M., Schok H.W., Werner J.H.* // Thin Solid Films. 2001. V. 387. P. 28.
- [8] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник /* Под ред. А.В. Новоселовой и В.Б. Лазарева. М.: Наука, 1979.
- [9] *Блекмор Дж.* Статистика электронов в полупроводниках. М.: Мир, 1964.
- [10] *Боднар И.В., Дмитриева Е.С., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 3. С. 84.
- [11] *Горячев Д.Н., Рудь Ю.В., Таиров М.А.* // ФТП. 1989. Т. 23. С. 312.