

# Получение и фоточувствительность изотипных гетеропереходов $\text{AgInSe}_2 / \text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$

© В.Ю. Рудь, В.Ф. Гременок\*, Ю.В. Рудь†, И.В. Боднарь‡, Р.Н. Бежимбетов†

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

\* Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия

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

‡ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220027 Минск, Белоруссия

(Получена 2 февраля 1999 г. Принята к печати 18 февраля 1999 г.)

Тонкие пленки  $\text{AgInSe}_2$  на стеклянных подложках были созданы методом импульсного лазерного испарения. Методом посадки на прямой оптический контакт таких пленок со слоистыми полупроводниками  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  ( $\text{InSe}$ ,  $\text{GaSe}$ ) впервые получены выпрямляющие гетеропереходы с выраженным фотовольтаическим эффектом. Максимальная фоточувствительность таких гетеропереходов достигает  $10-10^3$  В/Вт. Сделано заключение, что полученные структуры могут применяться как широкополосные и селективные фотоприемники.

## Введение

Тройные полупроводниковые соединения  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  и их твердые растворы образуют широкий класс материалов, привлекающих внимание для создания высокоэффективных фотопреобразователей солнечной энергии [1–5]. Они обладают высоким коэффициентом оптического поглощения ( $10^4-10^5$  см<sup>-1</sup>) в пределах спектра солнечного излучения и более высокой радиационной стойкостью по сравнению с фотопреобразователями на основе кремния и арсенида галлия [2,3]. Тонкопленочные солнечные фотоэлементы на основе твердых растворов  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  уже позволили достичь коэффициента полезного действия (кпд) около 18% на площадях 1 см<sup>2</sup> [1,2]. Для промышленного модуля, включающего 15 элементов на стеклянных подложках размером  $10 \times 10$  см<sup>2</sup>, получен кпд 13.9% [3]. Дальнейшая оптимизация параметров таких фотопреобразователей лежит на пути детальных физико-технологических исследований взаимосвязи технологических процессов со свойствами конкретных типов структур, а также освоения многочисленных систем на основе широкого класса тройных полупроводников  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ .

В настоящей работе представлены результаты первых исследований фотоэлектрических свойств изотипных гетеропереходов (ГП), полученных методом посадки на оптический контакт естественных сколов слоистых полупроводников  $\text{InSe}$  и  $\text{GaSe}$  с наружной постростовой поверхностью тонких поликристаллических пленок  $\text{AgInSe}_2$ , полученных методом импульсного лазерного испарения.

## Получение пленок $\text{AgInSe}_2$

В качестве мишеней для напыления пленок использовались слитки  $\text{AgInSe}_2$ , выращенные по методу Бриджема–Стокбаргера. Для синтеза применялись

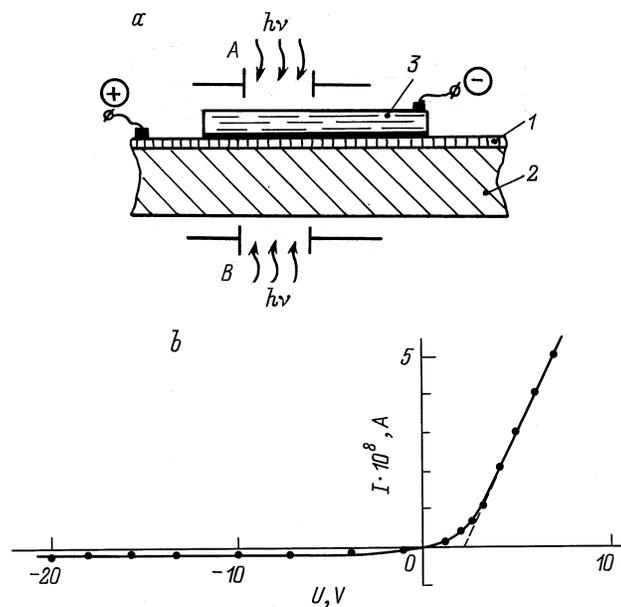
исходные компоненты полупроводниковой степени чистоты. Выращенные кристаллы были крупноблочными (диаметром 12 мм и длиной 30 мм) и гомогенными, что было установлено рентгеновскими исследованиями.

Напыление пленок проводилось в вакууме порядка  $10^{-5}$  Торр с помощью лазера, работающего в режиме свободной генерации ( $\lambda = 1.06$  мкм,  $t_{\text{imp}} = 10^{-3}$  с,  $E_{\text{imp}} = 150 \div 180$  Дж) [6]. Подложками служили химически очищенные стекла, температура которых поддерживалась на уровне 450–480°С. Толщина полученных слоев составляла 0.6–0.8 мкм.

Состав пленок  $\text{AgInSe}_2$  определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа. Согласно полученным данным, атомный состав соответствовал стехиометрической формуле соединения  $\text{AgInSe}_2$  и воспроизводился при диагностике различных участков пленки (в пределах погрешности метода  $\pm 5\%$ ). Пленки обнаруживали высокую адгезию и обладали зеркально-гладкой поверхностью. Проведенные рентгеновские исследования показали, что на дифрактограммах измельченных кристаллах, а также полученных из них путем испарения в вакууме пленок обнаруживается только система линий, отвечающая структуре халькопирита. Пленки имели, как правило,  $n$ -тип проводимости с концентрацией свободных носителей  $\sim 1.6 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> и холловской подвижностью  $\sim 95$  см<sup>2</sup>/В · с при 300 К.

## Экспериментальные результаты

Первые исследования контактных явлений показали, что напыление слоев металлов ( $\text{In}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Au}$  и др.) на поверхность пленок  $\text{AgInSe}_2$  не обеспечило выпрямления и фотовольтаического эффекта. Поэтому для получения фоточувствительных структур были изучены возможности метода посадки на оптический контакт с достаточно совершенной постростовой наружной поверхностью таких пленок естественных зеркальных сколов слоистых



**Рис. 1.** Конструкция гетеропереходов  $n\text{-AgInSe}_2/n\text{-(InSe, GaSe)}$  и реализованные схемы их освещения (1 — пленка  $n\text{-AgInSe}_2$ , 2 — подложка из стекла, 3 — пластина InSe или GaSe); *b* — стационарная вольт-амперная характеристика гетероперехода  $n\text{-AgInSe}_2/n\text{-GaSe}$  при  $T = 300\text{ K}$  (пропускное направление отвечает положительной полярности внешнего смещения на пленке  $n\text{-AgInSe}_2$ ).

полупроводников  $A^{III}B^{VI}$  [7–10]. Монокристаллические слитки InSe и GaSe получены направленной кристаллизацией близкого к стехиометрии расплава этих соединений. Кристаллы InSe имели концентрацию свободных электронов  $n \approx 10^{14}\text{ см}^{-3}$  и удельное сопротивление  $\rho \approx 10^3\text{ Ом}\cdot\text{см}$ , GaSe —  $n \approx 10^{13}\text{ см}^{-3}$  и  $\rho \approx 10^6\text{ Ом}\cdot\text{см}$  при  $T = 300\text{ K}$ .

Для создания структур скалыванием на воздухе из монокристаллических слитков легко получают плоскопараллельные пластины с совершенными зеркально-гладкими поверхностями площадью  $5 \times 5\text{ мм}^2$  и толщинами 0.2–0.05 мм.

Конструкции гетероконтакта монокристаллических пластин соединений  $A^{III}B^{VI}$  с наружной поверхностью тонких поликристаллических пленок  $\text{AgInSe}_2$  и использованных при измерениях фоточувствительности геометрии освещения *A* и *B* представлены на рис. 1, *a*, а параметры гетеропереходов приведены в таблице. Основные результаты выполненных исследований состоят в следующем.

Изотипные гетероконтакты пленок  $n\text{-AgInSe}_2$  с монокристаллами  $A^{III}B^{VI}$   $n$ -типа проводимости-воспроизводимости обнаруживают четкое выпрямление. Пропускное направление этих структур отвечает положительной полярности внешнего смещения на пленке  $\text{AgInSe}_2$ . Пример стационарной вольт-амперной характеристики одного из этих гетеропереходов представлен на рис. 1, *b*. В области прямых смещений  $U > 2\text{ В}$  вольт-амперные

характеристики подчиняются соотношению

$$U = U_0 + R_0 \cdot I. \quad (1)$$

Остаточное сопротивление  $R_0$  для гетеропереходов на основе InSe обычно составляет  $\approx 10^5\text{ Ом}$ , тогда как в случае использования GaSe возрастает до  $10^6\text{--}10^8\text{ Ом}$  при 300 K. С учетом электрических свойств пленок  $\text{AgInSe}_2$  можно полагать, что основной вклад в величину  $R_0$  определяется свойствами пластин  $A^{III}B^{VI}$ . Величины напряжения отсечки  $U_0$  в структурах из InSe обычно находятся в пределах 0.7–1.0 В, а из GaSe — увеличиваются до 1.5–1.8 В.

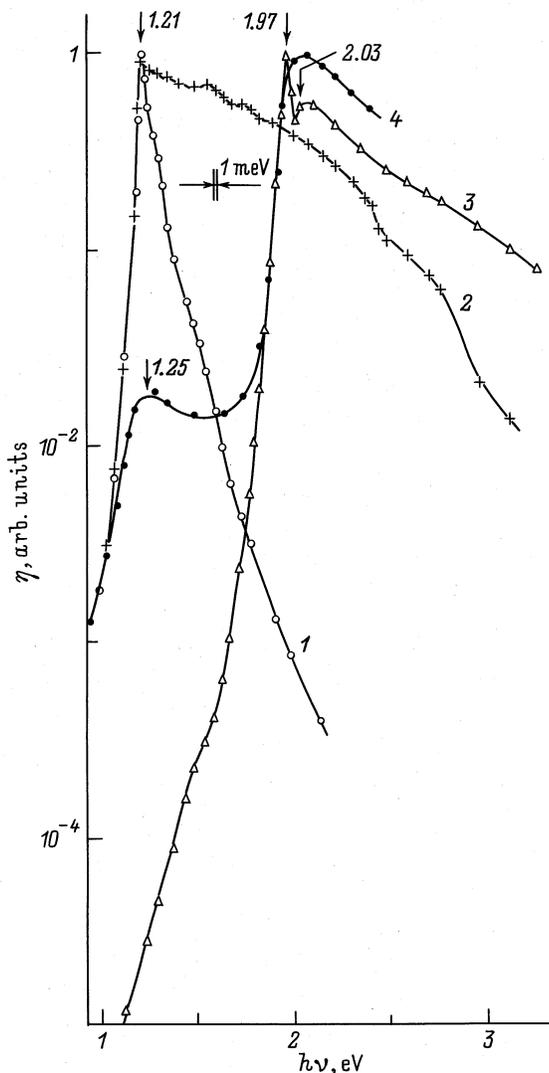
Полученные методом посадки на оптический контакт гетеропереходы  $n\text{-AgInSe}_2/n\text{-}A^{III}B^{VI}$  обнаруживают фотовольтаический эффект. Знак фотонапряжения не зависит ни от энергии подающих фотонов, ни от места попадания светового зонда (диаметр пятна  $\approx 0.2\text{ мм}$ ) на поверхность структур в геометриях освещения *A* и *B* (рис. 1, *a*). При этом пленки  $\text{AgInSe}_2$  всегда заряжаются положительно, что соответствует направлению выпрямления структур. Типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$ , полученной как отношение фототока к числу подающих фотонов, для гетеропереходов  $n\text{-AgInSe}_2/n\text{-InSe}$  и  $n\text{-AgInSe}_2/n\text{-GaSe}$  в обеих геометриях освещения представлены на рис. 2. Максимум  $\eta$  для гетеропереходов на основе InSe и GaSe наблюдается в области фундаментального поглощения этих полупроводников [7,8,10], что может быть связано с имеющимся соотношением в электрических параметрах контактирующих фаз, в результате чего активная область в созданных гетеропереходах локализована в основном в их высокоомной компоненте — соединении  $n\text{-}A^{III}B^{VI}$ . Длинноволновый край фоточувствительности гетеропереходов при освещении неполяризованным светом, в геометриях *A* и *B* экспоненциальный и ему отвечает высокая крутизна  $S = \delta(\ln \eta)/\delta(\hbar\omega)$  (см. таблицу), характерная для прямых межзонных переходов в кристаллах  $A^{III}B^{VI}$ . Обращает на себя внимание сужение спектральной полосы  $\eta$  при освещении в геометрии *A*. Из таблицы следует, что полная ширина спектров  $\eta$  на их полувысоте  $\delta_{1/2}$  оказались на порядок ниже, чем в геометрии освещения *B*. Этот факт связан с особенностями поглощения в пленках  $\text{AgInSe}_2$  и соединениях

Фотоэлектрические свойства изотипных гетеропереходов  $n\text{-AgInSe}_2/n\text{-InSe(GaSe)}$  при  $T = 300\text{ K}$

Тип гетероперехода	Освещение со стороны $A^{III}B^{VI}$				Освещение со стороны $n\text{-AgInSe}_2$			
	$h\nu$ , эВ	$\delta_{1/2}$ , мЭВ	$S$ , эВ $^{-1}$	$S_{\text{н}}$ , В/Вт	$h\nu$ , эВ	$\delta_{1/2}$ , мЭВ	$S$ , эВ $^{-1}$	$S_{\text{н}}$ , В/Вт
$n\text{-AgInSe}_2/n\text{-InSe}$	1.21	40	70	15	1.21	700	70	10
$n\text{-AgInSe}_2/n\text{-GaSe}$	1.97	60	29	$7 \cdot 10^3$	2.05	460	29	120

$\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Большая толщина использованных пластин  $\text{InSe}$  ( $\approx 100$  мкм) и  $\text{GaSe}$  ( $\approx 50$  мкм) по сравнению с толщиной  $\text{AgInSe}_2$  (0,8 мкм) в основном определяет усиление коротковолнового спада  $\eta$  в геометрии *A* по сравнению с геометрией освещения *B*.

Как видно из таблицы, максимальная вольтовая фоточувствительность  $S_u$  в полученных нами гетеропереходах наблюдается при их освещении со стороны пластин  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ . При этом в спектрах  $\eta$  в области края фундаментального поглощения воспроизводимо присутствует узкий пик, который характерен для фотопроводимости слоистых полупроводников  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  и обычно приписывается экситонным эффектам [7,11]. Наличие этой особенности в спектрах фоточувствительности полученных гетеропереходов может свидетельствовать о сохранении высокого совершенства кристаллов  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  и после образования их контакта с  $\text{AgInSe}_2$ .



**Рис. 2.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования гетеропереходов  $n\text{-AgInSe}_2/n\text{-InSe}$  (1, 2) и  $n\text{-AgInSe}_2/n\text{-GaSe}$  (3, 4). 1, 3 — освещение со стороны пластины  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ ; 2, 4 — со стороны  $n\text{-AgInSe}_2$ .

Совпадение энергетического положения максимума фоточувствительности  $\hbar\omega$  в случае гетеропереходов  $n\text{-AgInSe}_2/n\text{-InSe}$  в двух разных геометриях освещения (рис. 2, кривые 1 и 2) отражает близость ширины запрещенных зон ( $E_g$ ) контактирующих полупроводников  $\text{AgInSe}_2$  и  $\text{InSe}$ , что согласуется с данными исследований коэффициента оптического поглощения этих веществ [11]. Это объяснение находит отражение в трансформации спектрального контура  $\eta$  с переходом к гетероструктуре  $n\text{-AgInSe}_2/n\text{-GaSe}$  (рис. 2, кривые 3 и 4). Действительно, при освещении в геометрии *B* увеличивается влияние поглощения пленкой  $n\text{-AgInSe}_2$  и возникает максимум  $\eta$  вблизи энергии запрещенной зоны тройного соединения.

При снижении площади пластин  $\text{InSe}$  и  $\text{GaSe}$  до значений  $1 \times 1 \text{ мм}^2$  появляется возможность зондирования фотоэлектрического качества слоев  $\text{AgInSe}_2$  в результате перемещения гетероконтакта вдоль поверхности пленки, площадь которой в наших экспериментах составляла  $\approx 20 \times 40 \text{ мм}^2$  и в развитой методике лазерного осаждения принципиально неограничена. Выполненные эксперименты с перемещением оптического контакта одной и той же пластины  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  с различными участками пленки  $\text{AgInSe}_2$  указывают на высокую воспроизводимость представленных в таблице фотоэлектрических параметров гетероконтактов, что свидетельствует о высокой локальной однородности фоточувствительности полученных лазерным испарением пленок  $\text{AgInSe}_2$ . Следует также отметить, что параметры полученных гетеропереходов не обнаруживают какой-либо деградации.

При освещении гетеропереходов линейно поляризованным излучением вдоль нормали к фотоприемной поверхности в геометриях *A* и *B* фотополюхризм не обнаруживается. Это обстоятельство обусловлено, с одной стороны, тем, что излучение поступает в среду  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  вдоль ее изотропного направления, а с другой стороны, поликристалличностью тонких пленок  $\text{AgInSe}_2$ .

## Заключение

Таким образом, гетероконтакт тонких пленок  $\text{AgInSe}_2$  со слоистыми кристаллами  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  может быть использован при создании широкополосных и селективных фотопреобразователей неполяризованного излучения, спектральный диапазон которых контролируется атомным составом  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ . К тому же контакты могут найти применение для экспрессной диагностики свойств тонких пленок  $\text{AgInSe}_2$ . Спектральный диапазон фоточувствительности полученных методом оптического контакта гетеропереходов  $n\text{-AgInSe}_2/n\text{-InSe}$  позволяет также указать на возможность применения этой системы при создании высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов. Для реализации этой перспективы, на наш взгляд, потребуется применить лазерное осаждение  $\text{InSe}$  на поверхность пленок  $\text{AgInSe}_2$  в едином технологическом цикле.

## Список литературы

- [1] T. Negami. *Abstracts 5th Int. Conf. Polycrystalline Semiconductors, "POLYSE'98"* (Schwabisch Gmund, Germany, 1998) p. 18.
- [2] T. Negami, M. Nishitani, N. Kohara, Y. Hashimoto, T. Wada. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **426**, 267 (1996).
- [3] B. Dimmler, H.W. Schock. *Prog. Photovolt.*, **4**, 425 (1996).
- [4] V.Yu. Rud', H.W. Schock. *Abstracts 5th Int. Conf. Polycrystalline Semiconductors, "POLYSE'98"* (Schwabisch Gmund, Germany, 1998) p. 35.
- [5] Yu.V. Rud', V.F. Gremenok, V.Yu. Rud', I.V. Bodnar, S.I. Sergeev-Nekrasov, D.D. Krivolap. *Abstracts 5th Int. Conf. Polycrystalline Semiconductors, "POLYSE'98"* (Schwabisch Gmund, Germany, 1998) p. 36.
- [6] I.V. Bodnar, V.F. Gremenok, E.P. Zaretskya. *Thin Sol. Films*, **207**, 54 (1992).
- [7] F. Adduci, M. Ferrara, P. Fantalino, A. Cingolani. *Phys. St. Sol. (a)*, **15**, 303 (1973).
- [8] Н.М. Мехтаев, Ю.В. Рудь, Э.Ю. Самиев. *ФТП*, **12**, 1566 (1978).
- [9] Н.Н. Константинова, М.А. Магомедов, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **26**, 558 (1992).
- [10] I.V. Bodnar, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'. *Cryst. Res. Technol.*, **31S**, 261 (1996).
- [11] Г.Л. Беленький. *ФТП*, **10**, 1205 (1976).

Редактор В.В. Чалдышев

## Preparation and photosensitivity of isotype $\text{AgInSe}_2/\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ heterostructures

V.Yu. Rud', V.F. Gremenok\*, Yu.V. Rud'<sup>†</sup>, I.V. Bodnar<sup>‡</sup>, R.H. Bekimbetov<sup>†</sup>

State Technical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

\*Institute of Solid State and Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Belarus,  
220072 Minsk, Belarus

<sup>†</sup>A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>‡</sup>Belarusian State University  
of Informatics and Radioelectronics,  
220027 Minsk, Belarus

**Abstract** The  $\text{AgInSe}_2$  thin films on glass substrates were obtained by the method of pulsed laser deposition. The first rectifying heterojunctions with the pronounced photovoltaic effect were fabricated by placing such films in optical contact with layered  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$  (InSe, GaSe) semiconductors. The maximum photosensitivity of such heterostructures is  $10\text{--}10^3$  V/W. It is concluded that prepared structures could be used as wide-band and selective photodetectors.