

## Фотопреобразование в структурах $n\text{-ZnO:Al/PdPc}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$

© И.В. Боднар<sup>\*</sup>, Е.С. Дмитриева<sup>\*</sup>, С.Е. Никитин, В.Ю. Рудь<sup>+</sup>, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков

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

<sup>\*</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220027 Минск, Белоруссия

<sup>+</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 15 июня 2004 г. Принята к печати 30 июня 2004 г.)

Предложены и впервые получены методами вакуумной термической сублимации фталоцианина палладия (PdPc) на поверхность пластин тройного полупроводникового соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и магнетронного напыления пленок  $n\text{-ZnO:Al}$  на поверхность PdPc фоточувствительные структуры  $n\text{-ZnO:Al/PdPc}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ . Исследованы вольт-амперные характеристики и спектры квантовой эффективности фотопреобразования новых структур. Обнаружены возможности применения полученных структур в качестве мультиполосных фотопреобразователей естественного излучения.

Ближайшие аналоги бинарных полупроводников  $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$  — тройные соединения  $A^{\text{IV}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}$  — в настоящее время уже позволили создать тонкопленочные фотопреобразовательные структуры, которые обладают рекордными среди известных на сегодня тонкопленочных солнечных элементов квантовой эффективностью ( $\approx 19\%$ ) и радиационной стойкостью [1,2]. Недавно была также продемонстрирована возможность создания фотопреобразователей оптического излучения, в которых активная область возникает в результате приведения в контакт алмазоподобных полупроводников с полупроводниками органической природы [3]. В качестве органических полупроводников в таких структурах использованы синтетические фталоцианины различных металлов [4,5].

В данной работе предпринята попытка обнаружения фоточувствительности контакта фталоцианина палладия (PdPc) с тройным полупроводниковым соединением  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ , которое образуется на квазибинарном разрезе  $\text{Cu}_3\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  и обеспечивает новые возможности контроля фундаментальных свойств сложных фаз без введения в них посторонних химических элементов [6].

1. Фоточувствительные структуры создавались на кристаллах  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$   $p$ -типа проводимости, которые выращены методом направленной кристаллизации близкого к стехиометрии расплава указанного тройного соединения при горизонтальном расположении лодочки и контролируемом давлении паров селена. Состав кристаллов определялся с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке Cameca-SX 100. Концентрации меди, индия и селена в полученных кристаллах находились в соответствии с химической формулой данного соединения. Дифрактограммы, полученные на образцах из разных участков слитка, соответствовали структуре дефектного халькопирита. Параметры элементарной ячейки, вычисленные методом наименьших квадратов по рефлексам при углах  $2\theta > 60^\circ$ , оказались равными  $a = 5.766 \pm 0.001 \text{ \AA}$  и  $c = 11.499 \pm 0.005 \text{ \AA}$ , что согласуется с известными данными для этого

вещества. По знаку термоэдс полученные кристаллы имели  $p$ -тип проводимости и удельное сопротивление  $\rho = 10^7-10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  при  $T = 300 \text{ К}$ . В интервале температур 280–380 К для таких образцов выполняется закон Аррениуса

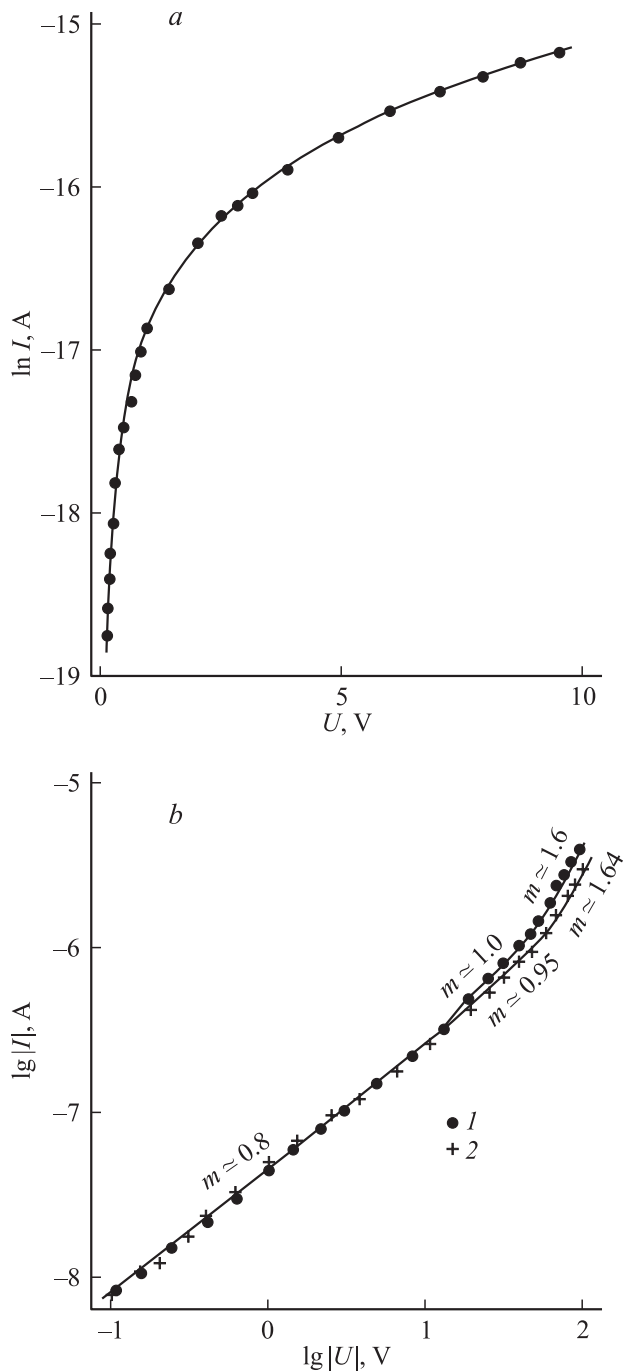
$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT), \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана, а энергия активации  $E_a = 0.51 \pm 0.03 \text{ эВ}$  в предположении сильной компенсации глубоких акцепторных уровней может быть связана с наличием в таких кристаллах акцепторных центров, природу которых еще предстоит установить. Однако уже сам факт зависимости  $\rho$  от условий кристаллизации позволяет предположить, что тройное соединение  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  может быть отнесено к типичным представителям фаз переменного состава, свойства которых определяются отклонениями их состава от стехиометрии.

Путем шлифовки и последующих механической и химической полировки приготовлялись пластины  $p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  со средними размерами  $\approx 0.1 \times 5 \times 10 \text{ мм}$ . Методом вакуумной термической сублимации порошкообразного соединения PdPc на поверхность пластин наносилась тонкая ( $\sim 1 \text{ мкм}$ ) пленка фталоцианина палладия, которая в интегральном освещении имела однородную интерференционную окраску и зеркально-гладкую поверхность при хорошей адгезии в отношении поверхности кристаллов соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Затем на наружную поверхность пленки PdPc методом магнетронного напыления в атмосфере аргона наносились тонкие ( $d = 0.5-1 \text{ мкм}$ ) пленки  $n\text{-ZnO:Al}$  с концентрацией электронов  $n \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Осажденные пленки ZnO также имели зеркально-гладкую поверхность и хорошую адгезию по отношению к поверхности пленки фталоцианина палладия.

2. Особенностью стационарных вольт-амперных характеристик всех полученных нами структур  $n\text{-ZnO:Al/PdPc}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  является относительно низкое выпрямление. Коэффициент выпрямления, определяемый из отношения токов при различной полярности внешнего смещения фиксированной амплитуды, для

<sup>†</sup> E-mail: rudvas@spbstu.ru



**Рис. 1.** Стационарная вольт-амперная характеристика структуры  $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-CuIn}_3\text{Se}_5$  при  $T = 300\text{ K}$ :  $a$  — прямая ветвь в полулогарифмических координатах  $\ln I = f(U)$ ,  $b$  — прямая (1) и обратная (2) ветви в двойном логарифмическом масштабе. Плюс напряжения смещения на  $p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ .

лучших структур, как правило, был на уровне  $\sim 1.5$ . Другие типы структур ( $\text{In/CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{ZnO/CuIn}_3\text{Se}_5$ ) на таких кристаллах также не позволяли получить более высокие значения выпрямления. Пропускное направление в структурах  $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-CuIn}_3\text{Se}_5$  всегда отвечает положительной полярности внешнего смещения на  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ .

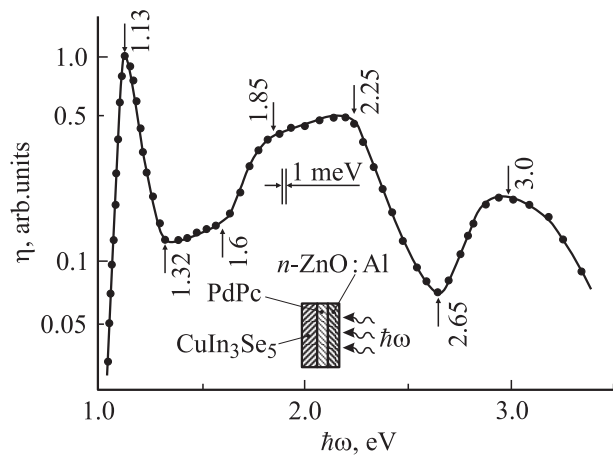
Начальный участок прямых вольт-амперных характеристик полученных структур (рис. 1) описывается уравнением [7]

$$I = I_s [\exp(eU/nkT) - 1], \quad (2)$$

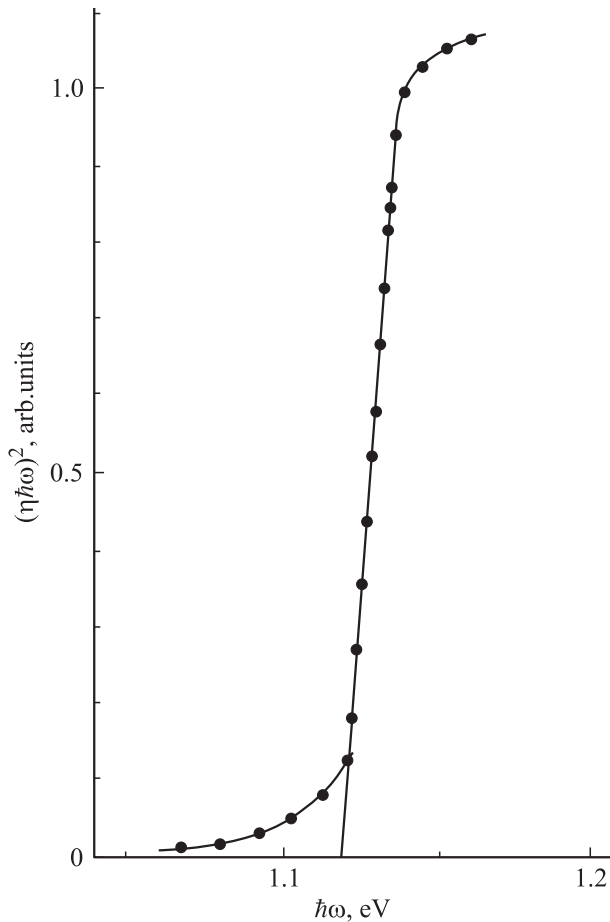
где ток насыщения  $I_s = (5-8) \cdot 10^{-8}\text{ A}$ , а значение диодного коэффициента  $n \approx 10$ , что дает основание высказать предположение о туннельно-рекомбинационном механизме токопереноса в структурах  $\text{ZnO/PdPc/CuIn}_3\text{Se}_5$ . Аналогичная ситуация с величиной  $n$  наблюдалась и при анализе прямых ветвей вольт-амперных характеристик структур, в которых в качестве подложек использовался кристаллический кремний [3].

Как видно из рис. 1, в широком диапазоне прямых ( $U = 0.5-100\text{ V}$ ) и обратных напряжений смещения ( $U = 0.1-100\text{ V}$ ) ток исследованных структур следует степенной зависимости  $I \propto U^m$ . При этом показатель степени  $m$  для обратных и прямых токов в области напряжений до  $U \leq 35\text{ V}$  оказывается близким к единице (рис. 1,  $b$ ), что обычно связывается с туннелированием носителей заряда или объясняется током, ограниченным пространственным зарядом в режиме насыщения скорости [8]. В диапазоне прямых и обратных направлений  $35 < U < 100\text{ V}$  (рис. 1,  $b$ , кривые 1 и 2) показатель  $m \approx 1.6$ , что описывается законом Лайда-Ленгмюра и объясняется токами, ограниченными пространственным зарядом, в баллистическом режиме [8,9].

3. Освещение структур  $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-CuIn}_3\text{Se}_5$  вызывает генерацию фотонапряжения, положительный знак которого соответствует кристаллу  $p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  и согласуется с направлением выпрямления. В условиях освещения таких структур от лампы накаливания при плотности излучения  $\sim 10\text{ мВт/см}^2$  со стороны  $\text{ZnO}$  фотовольтаический эффект максимален. В лучших структурах фотонапряжение холостого хода достигает  $\sim 30\text{ мВ}$ , а ток короткого замыкания  $\sim 0.1\text{ мкА}$  при



**Рис. 2.** Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры  $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-CuIn}_3\text{Se}_5$  при  $T = 300\text{ K}$ . Освещение структуры неполяризованным излучением со стороны пленки  $n\text{-ZnO:Al}$ . На вставке — геометрия фоторегистрации.



**Рис. 3.** Зависимость  $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$  для структуры  $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-CuIn}_3\text{Se}_5$ .

$T = 300$  К. Максимальная вольтовая фотоэффективность для структур  $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-CuIn}_3\text{Se}_5$  составляет  $\sim 30$  В/Вт, что сопоставимо с данными для структур, в которых в качестве полупроводника используется кремний КДБ-0.01 [3].

На рис. 2 приведена типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(\hbar\omega)$  одной из полученных структур  $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-CuIn}_3\text{Se}_5$  в неполяризованном излучении при 300 К и указана геометрия фоторегистрации. Видно, что при освещении этих структур со стороны пленки ZnO фотоэффективность наблюдается в широкой спектральной области 1.1–3.4 эВ. Длинноволновый рост фотоэффективности при энергиях фотонов  $> 1$  эВ линеаризуется в координатах  $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 - \hbar\omega$  (рис. 3), а экстраполяция вида  $(\eta \cdot \hbar\omega)^2 \rightarrow 0$  дает значения энергии отсечки  $\sim 1.12$  эВ. Согласно теории межзонного оптического поглощения в полупроводниках [10], выполнение квадратичного закона свидетельствует о том, что межзонные переходы в  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  прямые, а ширина запрещенной зоны  $E_g^{\text{dir}} \approx 1.12$  эВ при  $T = 300$  К. Коротковолновая граница фотоэффективности в полученных структурах наблюдается при  $\hbar\omega > 3.2$  эВ, что согласуется с шириной запрещенной

зоны ZnO [11] и по этой причине может быть связано с увеличением поглощения излучения в широкозонной компоненте структур. Отличительной чертой спектров  $\eta(\hbar\omega)$  структур  $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-CuIn}_3\text{Se}_5$  следует считать проявление трех полос в диапазоне их высокой фотоэффективности 1.0–3.4 эВ (рис. 2). Действительно, в спектрах  $\eta(\hbar\omega)$  имеется три четких максимума. Достаточно узкий длинноволновый максимум фотоэффективности  $\hbar\omega_1^{\text{max}} \approx 1.13$  эВ с полной шириной на его половине  $\delta_1 \approx 0.1$  эВ, широкий промежуточный максимум  $\hbar\omega_2^{\text{max}}$  в диапазоне от 1.85 до 2.25 эВ ( $\delta_2 \approx 0.65$  эВ) и самый коротковолновый максимум при  $\hbar\omega_3^{\text{max}} \approx 3$  эВ ( $\delta_3 \approx 0.58$  эВ). В области фотоэффективности таких структур проявляются также характерные „провалы“ с образованием минимумов с энергией  $\hbar\omega_1^{\text{min}}$  в диапазоне от 1.3 до 1.6 эВ и  $\hbar\omega_2^{\text{min}} \approx 2.65$  эВ. Возникновение перечисленных особенностей в спектрах фотоэффективности структур  $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-CuIn}_3\text{Se}_5$  может быть связано с дискретностью спектров оптического поглощения фталоцианинов [5], которая и приводит к отличию спектров  $\eta(\hbar\omega)$ , полученных в данной работе структур на основе пленок органических полупроводников, от традиционных гетеропереходов между полупроводниками неорганической природы с выраженным эффектом окна в зазоре между ширинами запрещенных зон контактирующих полупроводников [10,12]. Обнаруженная в спектрах фотоэффективности структур  $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-CuIn}_3\text{Se}_5$  „полосчатость“ может найти применение в разработках многополосных фотодетекторов оптических излучений, которые будут обеспечивать фотоэффективность только в определенных областях широкополосного фона излучения.

Таким образом, в результате применения органических полупроводников (на примере фталоцианина палладия) и тройных полупроводниковых соединений (соединение  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ) получены первые фотоэффективные структуры  $n\text{-ZnO:Al/PdPc/p-CuIn}_3\text{Se}_5$ , обнаружившие мультиполосную структуру спектров фотоэффективности в области 1.0–3.5 эВ, что может найти применение в разработках фотопреобразователей нового поколения.

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

## Список литературы

- [1] H.-W. Schock, A. Shah. Proc. 14th EU PVSEC, 2000 (1997).
- [2] G. Lundberg, M. Edoff, L. Stolt. ISES 2003. *Abstract book*, Solar World Congress. June 14–19, 2003 (Goteborg, Sweden, 2003) p. 57.
- [3] Г.А. Ильчук, Н.В. Климова, О.И. Коньков, С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев, Л.И. Рудая, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Тербуков, В.В. Шаманин, Т.А. Юрпе. ФТП, **38**, 1056 (2004).
- [4] D.D. Eley. Nature, **162**, 819 (1948).
- [5] А.Т. Вартамян. ЖТФ, **22**, 819 (1948).
- [6] И.В. Боднар, В.Ф. Гременок, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **33**, 805 (1999).

- [7] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).
- [8] Г. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [9] E. Hernandez. *Cryst. Res. Technol.*, **33**, 285 (1998).
- [10] Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, N.N. Ledentsov. In: *Ioffe Institute: 1918–1998. Development and Research Activities* (Physicotechnical Institute, St. Petersburg, 1998).
- [11] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1979).
- [12] А.Г. Милнс, Д.Л. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1975).

Редактор Л.В. Беляков

## The photoconversion on the $n\text{-ZnO:Al/PdPc}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$ structures

I.V. Bodnar\*, E.S. Dmitrieva\*, S.E. Nikitin, V.Yu. Rud<sup>+</sup>,  
Yu.V. Rud', E.I. Terukov

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

\* Belorussian State University  
of the Information Science and Radioelectronics,  
220027 Minsk, Belarus

<sup>+</sup> St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg Russia

**Abstract** The photosensitive structures of  $n\text{-ZnO:Al/PdPc}/p\text{-CuIn}_3\text{Se}_5$  were proposed and firstly obtained with the methods of the vacuum thermal sublimation of the palladium phthalocyanin (PdPc) on the surface of the  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  semiconductor compound plates and magnetron deposition of the  $n\text{-ZnO:Al}$  films onto the surface of PdPc. The current-voltage characteristics and quantum efficiency spectra of photo transformation of the new structures are studied. It is pointed on the possibility of the obtained structures employment as multi-line photoconverters of the natural radiation.