

Барьеры Шоттки на основе пленок $n\text{-In}_2\text{S}_3$, полученных лазерным испарением

© И.В. Боднар⁺, В.А. Полубок⁺, В.Ф. Гременок^{*†}, В.Ю. Рудь[†], Ю.В. Рудь^{†¶}

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

⁺ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Белоруссия

^{*} Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

[†] Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 марта 2006 г. Принята к печати 28 апреля 2006 г.)

Методом импульсного лазерного испарения исходных мишеней с последующим осаждением на стеклянные подложки при температурах 480–720 К выращены гомогенные тонкие (0.6–1.5 мкм) пленки $n\text{-In}_2\text{S}_3$, на которых впервые созданы барьеры Шоттки $\text{In}/n\text{-In}_2\text{S}_3$. Изучена температурная зависимость удельного сопротивления пленок n -типа проводимости и определена энергия активации донорных центров в них. Исследованы спектральные зависимости квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ полученных барьеров. Из анализа спектральных зависимостей $\eta(\hbar\omega)$ сделан вывод о характере межзонных переходов и оценена ширина запрещенной зоны в пленках In_2S_3 . Сделан вывод о возможностях применения тонких пленок In_2S_3 в широкополосных фотопреобразователях оптического излучения.

PACS: 78.20.-e

1. Введение

В тонкопленочных солнечных элементах на основе многокомпонентных алмазоподобных халькогенидов CuInGaSe_2 с рекордной квантовой эффективностью и высокой радиационной стойкостью активной областью служит контакт между пленками CuInGaSe_2 и CdS [1–3]. Однако с учетом формирующихся в последнее время экологических норм возникла необходимость исключения из состава таких фотопреобразователей высокотоксичного кадмия [2]. В этой связи заметно возросла интенсивность поиска альтернативных решений столь важной проблемы [2]. В круг возможных кандидатов на замену CdS вовлечено и малоизученное бинарное соединение In_2S_3 [4–8]. В настоящей работе представлены первые результаты по созданию и исследованию поверхностно-барьерных структур на основе тонких пленок In_2S_3 , выращенных методом импульсного лазерного испарения.

2. Экспериментальная часть

В качестве мишени для получения пленок служили монокристаллы бинарного соединения In_2S_3 , выращенные методом Бриджмена–Стокбаргера. Предварительно указанное соединение синтезировали двухтемпературным методом из элементарных компонентов марки В4. Полученные кристаллы измельчали и загружали в двойные кварцевые ампулы, из которых внутренняя ампула имела небольшую конусность в области

расплава и заканчивалась цилиндрическим капилляром, обеспечивающим формирование монокристаллической затравки. Температуру в зоне расплава поддерживали $\sim (1400\text{--}1420)$ К, в зоне отжига ~ 920 К. Ампулу в печи с расплавом выдерживали в течение ~ 24 ч (для гомогенизации расплава), а затем опускали ее через фронт кристаллизации в нижнюю зону со скоростью ~ 0.18 мм/ч при градиенте температуры ~ 40 К/см.

В начальной стадии разработки процесса выращивания были подобраны условия получения монокристаллической затравки. Для образования затравки часть расплава (длина участка 5–7 мм) закристаллизовывали путем опускания ампулы, а затем в течение 72 ч проводили ее рекристаллизационный отжиг. На сформированной таким образом монокристаллической затравке проводили выращивание монокристаллов In_2S_3 . После кристаллизации всего расплава полученные кристаллы отжигали в течение 150 ч. Указанные условия позволили вырастить монокристаллы In_2S_3 диаметром 14–16 мм и длиной ~ 50 мм.

Пленки In_2S_3 получали методом импульсного лазерного испарения, который широко применяется для получения пленок сложных полупроводниковых соединений.

Система импульсного лазерного испарения включала промышленный лазер, работающий в режиме свободной генерации (длина волны излучения $\lambda = 1.06$ мкм, длительность импульса $\tau_p = 10^{-3}$ с, энергия в импульсе $E_p = 150\text{--}180$ Дж). Подложками служили химически очищенные плоские стекла Corning 7059, температуру которых поддерживали в диапазоне $T_s = 480\text{--}720$ К. Лазерный луч фокусировался на поверхности мишени In_2S_3 с помощью стеклянной линзы с фокусным расстоянием

[¶] E-mail: gremenok@ifftp.bas-net.by

^{¶¶} E-mail: yuryrud@mail.ioffe.ru

янием 500 мм. Монокристаллы соединения In_2S_3 располагали под углом 45° к направлению лазерного луча. Частота следования импульсов составляла $3 \cdot 10^{-2}$ Гц при энергии в импульсе 150–180 Дж. Осаждение пленок проводили в вакуумной камере при остаточном давлении $2 \cdot 10^{-5}$ Па. Скорость конденсации составляла $(3\text{--}6) \cdot 10^5$ Å/с. Толщина полученных пленок на активной площади 2 см^2 составляла 0.6–1.5 мкм. Полученные пленки были зеркально гладкими и имели хорошую адгезию к поверхности стекла.

Состав выращенных монокристаллов и пленок определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке „Самеса-МВХ“. Относительная погрешность определения концентрации компонентов не превышала 5%.

Структуру и параметры элементарной ячейки монокристаллов и мелкокристаллических пленок In_2S_3 устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом с помощью компьютера рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в CuK_α -излучении с графитовым монохроматором. Образцы для рентгеновских измерений готовили путем растирания монокристаллов с последующим прессованием их в специальном держателе. Для снятия механических напряжений, возникающих при растирании и прессовании кристаллов, их отжигали в вакууме при 650 К в течение ~ 2 ч. Пленки перед проведением рентгеновских исследований дополнительной обработке не подвергались.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа представлены в табл. 1. Видно, что содержание элементов в осажденных пленках хорошо согласуется с составом исходных монокристаллов. В результате измерений было установлено, что не наблюдается значительных отклонений локального состава в различных

Таблица 1. Состав полученных кристаллов и осажденных при разных T_s пленок $n\text{-In}_2\text{S}_3$

Образец	In, ат%		S, ат%	
	I	II	I	II
In_2S_3 , объемный образец	40.00	39.75	60.00	60.25
In_2S_3 ($T_s = 720$ К)	40.00	40.61	60.00	59.39
In_2S_3 ($T_s = 610$ К)	40.00	40.37	60.00	59.63
In_2S_3 ($T_s = 480$ К)	40.00	39.85	60.00	60.15

Примечание. I — расчетная концентрация, II — эксперимент.

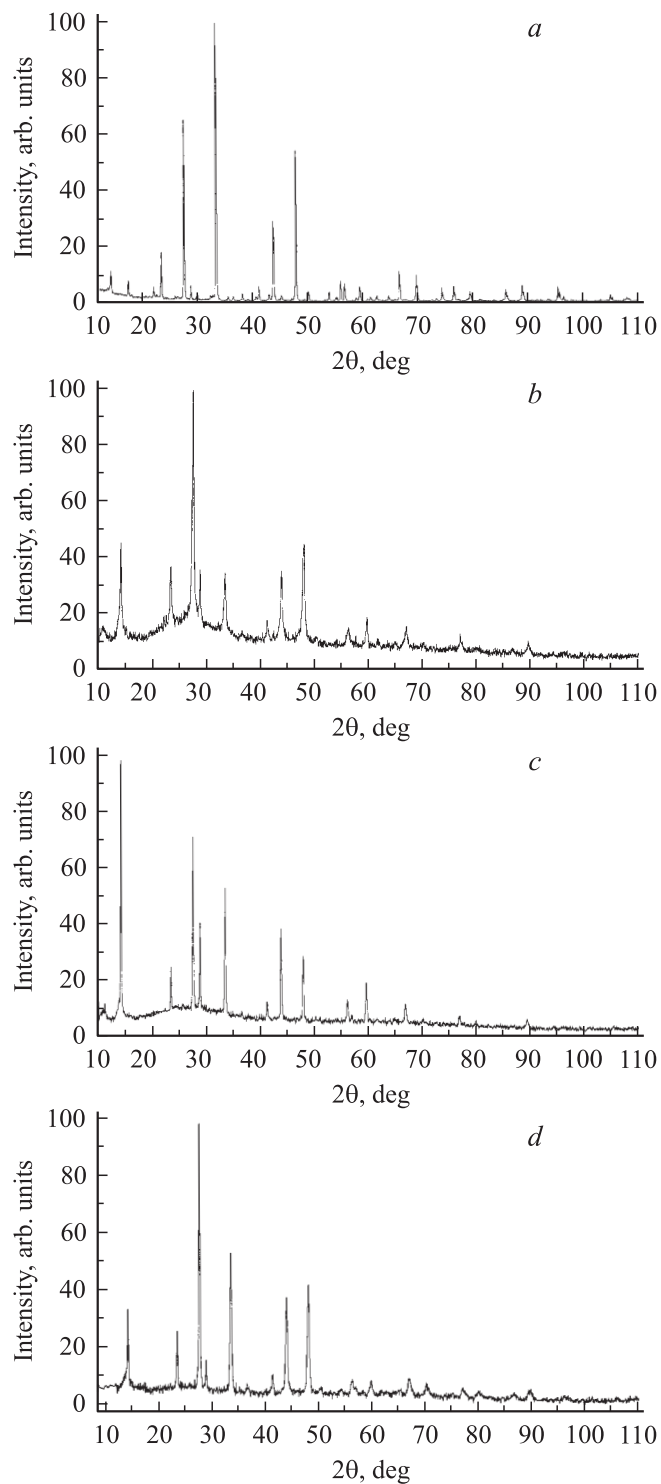


Рис. 1. Дифрактограммы кристалла (a) и пленок $n\text{-In}_2\text{S}_3$, полученных при температурах осаждения $T_s = 720$ (b), 610 (c) и 480 К (d).

точках в пределах одной пленки, что свидетельствует об их однородности. Таким образом, использованный метод лазерного испарения позволяет получать тонкие пленки In_2S_3 , обеспечивая при этом достаточно высокую однородность состава вещества.

Таблица 2. Электрические и оптические параметры пленок $n\text{-In}_2\text{S}_3$ при 300 К

№ образца	T_s , К	ρ , $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$	E_D , эВ	E_g^{ind} , эВ	E_g^{d} , эВ
1	720	1.4	0.32	1.8	1.08 2.67
2	610	2.7	0.38	0.97	1.60
3	480	2.8	0.29	1.04 1.19	1.80 2.55

На рис. 1 представлены дифрактограммы монокристаллов и пленок In_2S_3 . Анализ показывает, что на дифрактограммах как монокристаллов, так и пленок присутствует система линий, соответствующая тетрагональной структуре. По измеренным значениям углов дифракции (2θ) были рассчитаны межплоскостные расстояния для различных плоскостей отражения, по которым с использованием метода наименьших квадратов определяли параметры элементарной ячейки. Они таковы: $a = (7.618 \pm 0.002) \text{ \AA}$, $c = (32.295 \pm 0.005) \text{ \AA}$ для кристаллов и $a = (7.573 \pm 0.005) \text{ \AA}$, $c = (32.25 \pm 0.01) \text{ \AA}$ для пленок.

Тонкие пленки In_2S_3 , как следует из определения знака термоэдс, обнаруживают, подобно исходному объемному кристаллу [4], электронный тип проводимости, который оказался нечувствительным к температуре осаждения пленок. Удельное сопротивление полученных пленок в исследуемом интервале T_s (табл. 2) лежит в диапазоне $(1.6\text{--}2.8) \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при температуре измерения $T = 300 \text{ К}$, что соответствует наиболее высокоомным исходным объемным кристаллам In_2S_3 [9]. Удельное сопротивление пленок ρ (рис. 2) в зависимости от температуры следует экспоненциальному закону

$$\rho \propto \exp(E_D/kT), \quad (1)$$

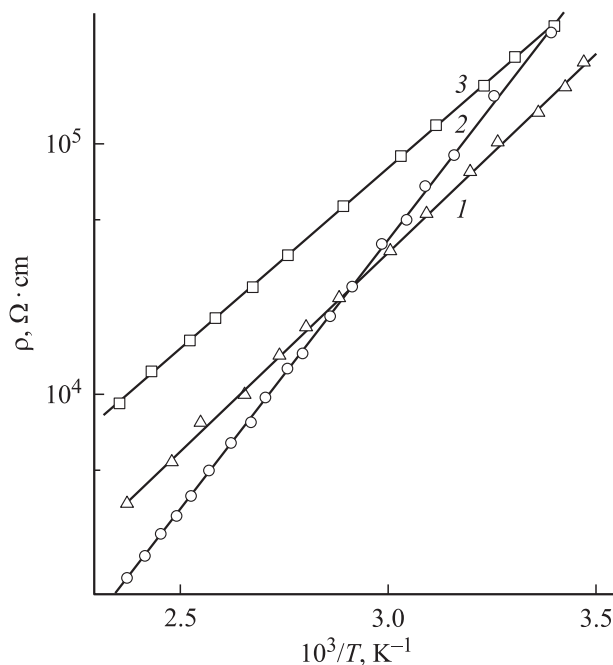
из которого в предположении сильной компенсации [10] можно определить энергию активации донорных центров E_D . Как видно из табл. 2, использованные температуры осаждения T_s обеспечивают получение пленок, сопротивление которых определяется присутствием глубоких донорных уровней с энергиями $E_D = 0.29\text{--}0.38 \text{ эВ}$. Близкие энергии донорных уровней для In_2S_3 сообщаются в [6].

Следует отметить, что термоциклирование пленок в диапазоне температур 290–390 К не вызывает каких-либо гистерезисных явлений в полученных зависимостях $\rho(T)$ (рис. 2). Это обстоятельство, как и слабая зависимость электрических свойств пленок $n\text{-In}_2\text{S}_3$ от температуры их осаждения T_s (табл. 2), позволяет высказать мнение об отсутствии каких-либо фазовых превращений, что подтверждается и исследованием кристаллической структуры пленок $n\text{-In}_2\text{S}_3$.

Вакуумным термическим испарением чистого индия на поверхность лазерно-осажденных пленок $n\text{-In}_2\text{S}_3$ создавались поверхностно-барьерные структуры $\text{In}/n\text{-In}_2\text{S}_3$. В качестве омического контакта использовался слой серебра. Измерения стационарных вольт-амперных характеристик показали, что структуры $\text{In}/n\text{-In}_2\text{S}_3$ обладают выпрямлением, причем пропускное направление отвечает отрицательной полярности внешнего смещения на полупроводнике, а коэффициент выпрямления составляет ~ 10 при напряжении $U = 5 \text{ В}$ ($T = 300 \text{ К}$).

Освещение полученных структур $\text{In}/n\text{-In}_2\text{S}_3$ со стороны барьерной пленки вызывает появление фотонапряжения, причем пленка $n\text{-In}_2\text{S}_3$ заряжается отрицательно, что соответствует полярности выпрямления. Максимальная вольтовая фоточувствительность в полученных структурах составляет $\sim 10 \text{ В/Вт}$ при $T = 300 \text{ К}$.

На рис. 3 приведены типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ структур $\text{In}/n\text{-In}_2\text{S}_3$ при $T = 300 \text{ К}$ в условиях их освещения со стороны барьерного контакта. Спектры $\eta(\hbar\omega)$ нормированы на максимальную фоточувствительность образца 1. Видно, что для полученных барьеров $\text{In}/n\text{-In}_2\text{S}_3$ рост фоточувствительности начинается при энергии фотонов $\hbar\omega \gtrsim 0.9 \text{ эВ}$ и в образцах 1 и 3 продолжается вплоть до 3.5 эВ , тогда как в случае образца 2 насыщение на уровне максимальной фоточувствительности достигается начиная с $\hbar\omega \gtrsim 2 \text{ эВ}$. Интерференционные особенности в виде пяти эквидистантных пиков (рис. 3, кривая 2, отмечены стрелками) установлены только для структуры, полученной на пленке 2, выращенной при температуре осаждения

**Рис. 2.** Температурная зависимость удельного сопротивления пленок $n\text{-In}_2\text{S}_3$, полученных при температурах осаждения $T_s = 720$ (1), 610 (2) и 480 (3).

ния $T_s = 610\text{ K}$. Пленки, осажденные при более высоких или более низких T_s , как видно из рис. 3 (кривые 1 и 3), таких особенностей не проявляли. Если учитывать наличие интерференционных особенностей как свидетельство высокой однородности структуры пленок In_2S_3 , то следует считать, что наиболее совершенные пленки удается получать именно при $T_s = 610\text{ K}$. С учетом экспериментального значения толщины пленок In_2S_3 $d = 0.8\text{ мкм}$ (образец 2) из соотношения для показателя преломления [11]

$$n = \frac{\lambda_m \lambda_{m-1}}{2d(\lambda_m - \lambda_{m-1})}, \quad (2)$$

где λ_m — длина волны максимума $\eta(\hbar\omega)$, m — порядок интерференции, была сделана первая оценка показателя преломления In_2S_3 : $n = 3.1$.

Как видно из рис. 3, для структур на основе пленок In_2S_3 , выращенных при температуре осаждения от 480 до 720 K, спектры fotocувствительности — широкополосные и весьма схожи между собой. Изменение температуры осаждения пленок (рис. 3) сопровождается перераспределением в соотношении длинноволновой и коротковолновой составляющих fotocувствительности. На рис. 4 представлен анализ спектров fotocувствительности полученных структур на основании соотношений теории межзонного оптического поглощения в полупроводниках [12]. Длинноволновая часть спектров $\eta(\hbar\omega)$ (рис. 4, кривая 1) спрямляется в координатах $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$. Это служит основанием для того, чтобы связать ее с непрямыми межзонами переходами

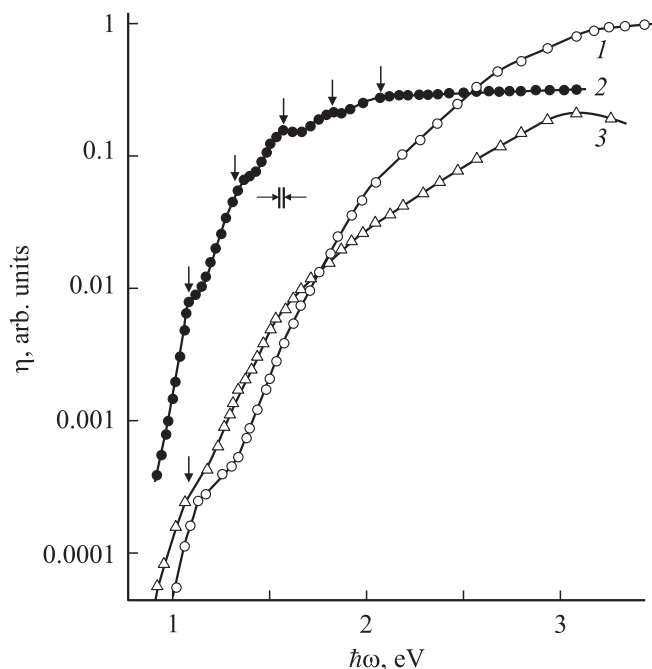


Рис. 3. Спектральные зависимости квантовой эффективности фотопреобразования структур $\text{In}/n\text{-In}_2\text{S}_3$ в зависимости от температуры осаждения пленок In_2S_3 . T_s , K: 1 — 720, 2 — 610, 3 — 480.

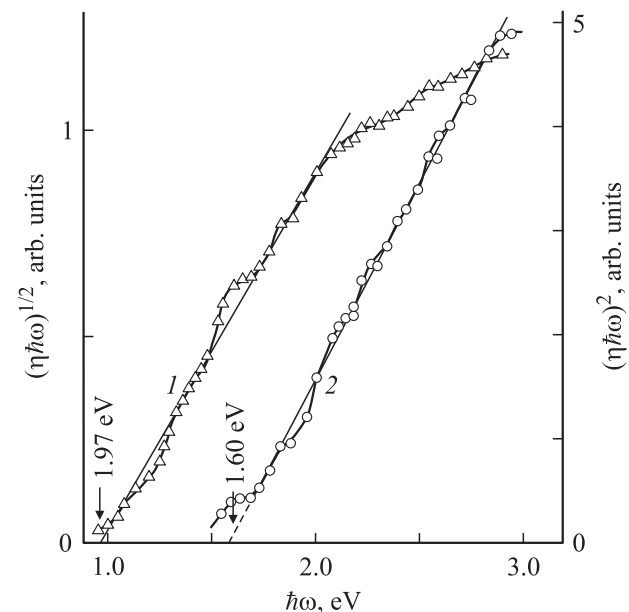


Рис. 4. Зависимость $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ (1) и $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (2) для структуры $\text{In}/n\text{-In}_2\text{S}_3$ (образец 2) при $T = 300\text{ K}$.

и путем экстраполяции $(\eta\hbar\omega)^{1/2} \rightarrow 0$ оценить ширину запрещенной зоны для непрямых оптических переходов: $E_g^{\text{ind}} \approx 0.97$ при $T = 300\text{ K}$. Из рис. 4 также следует, что коротковолновая часть спектра fotocувствительности спрямляется в координатах $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$, а экстраполяция $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ дает значение ширины запрещенной зоны In_2S_3 для прямых межзонных переходов: $E_g^{\text{d}} = 1.60\text{ эВ}$ при $T = 300\text{ K}$. Следует отметить, что эти данные не согласуются с аналогичными оценками для объемных кристаллов In_2S_3 [9]. В то же время следует признать, что аналогичные оценки E_g^{d} и E_g^{ind} для пленок In_2S_3 , полученных при $T_s = 480$ и 720 K (табл. 2), оказываются более близкими к результатам E_g^{d} и E_g^{ind} для объемных кристаллов In_2S_3 [9]. Очевидно, что для выяснения причины такого несоответствия требуется проведение специальных исследований. Можно также полагать, что соединение In_2S_3 относится к фазам переменного состава и, следовательно, неоднозначность в оценках ширины запрещенной зоны пленок In_2S_3 может быть связана с изменением состава данного соединения в пределах области его гомогенности.

4. Заключение

Методом импульсного лазерного осаждения при различных температурах впервые получены гомогенные тонкие пленки $n\text{-In}_2\text{S}_3$, и показана возможность создания на их основе тонкопленочных барьеров Шоттки. Обсуждается характер межзонных оптических переходов в пленках In_2S_3 , и оценивается энергия непрямых и прямых межзонных оптических переходов. Полученные

структуры могут найти применение в высокоэффективных радиационно стойких солнечных элементах на основе твердых растворов CuInGaSe_2 в качестве барьерной компоненты вместо CdS .

Настоящая работа поддержана программой ОФН РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“.

Список литературы

- [1] R. Ramanathan, M.A. Contreras, C.A. Perkins et al. Prog. Photovolt. Res. Appl., **11**, 225 (2003).
- [2] D. Hariskos, S. Spiering, M. Povalla. Thin Sol. Films, **480** (1), 99 (2005).
- [3] A. Jasenek, U. Rau. J. Appl. Phys., **90** (8), 650 (2001).
- [4] N. Neghavi, R. Henriquez, V. Laptev et al. Appl. Surf. Sci., **222** (1), 65 (2004).
- [5] C. Cuillen, T. Garcia, Y. Herrero et al. Thin Sol. Films, **112-115** (7), 451 (2004).
- [6] A.A. El Shazlyy, D. Abd Elhadyyz, H.S. Metwally, M.A.M. Seyam. J. Phys.: Condens. Matter, **10** (26), 5943 (1998).
- [7] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева (М., Наука, 1979).
- [8] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая, Е.В. Скуднова, С.Н. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе* (М., Наука, 1975).
- [9] И.В. Боднар, В.А. Полубок, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **37** (11), 1346 (2003).
- [10] Дж. Блекмор. *Статистика электронов в полупроводниках* (М., Мир, 1964).
- [11] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики* (М., Наука, 1970).
- [12] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).

Редактор Л.В. Шаронова

Schottky barriers upon $n\text{-In}_2\text{S}_3$ films obtained by the laser evaporation

I.V. Bodnar⁺, V.A. Polubok⁺, V.F. Gremenok^{*}, V.Yu. Rud[†], Yu.V. Rud

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

⁺ Belarusian State University of Informatics
and Radioelectronics,
220013 Minsk, Belarus

^{*} Joint Institute of Solid State Physics
and Semiconductors,

National Academy of Sciences of Belarus,
220072 Minsk, Belarus

[†] St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The In_2S_3 thin films ($d = 0.6\text{--}1.5\ \mu\text{m}$) were prepared by pulsed laser deposition of initial material onto glass substrates. The substrate temperature was in the range of 480–720 K. The as-grown samples were single phase, polycrystalline and the composition of the target material was maintained in the thin films. The crystal structure as determined by X-ray showed that tetragonal films of In_2S_3 phase were obtained. Dark electrical resistivity ρ as a function of the sample temperature and type conductivity was measured for as-grown films. The In_2S_3 films showed n -type conduction and the existence of deep donor levels. The $\text{In}/n\text{-In}_2\text{S}_3$ photosensitivity structures were prepared on the basis of the films obtained and spectral dependences of the relative quantum efficiency $\eta(\hbar\omega)$ were investigated. The long-wavelength exponential edge of $\eta(\hbar\omega)$ is determined by direct interband optical transitions in the In_2S_3 thin films and thus the optical band gap was calculated. It is concluded that the structures obtained can be used as broadband photovoltaic converters.