

# Получение и фотоэлектрические свойства гетеропереходов окисел/ $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$

© И.В. Боднар<sup>\*</sup>, А.А. Вайполин<sup>+</sup>, В.Ю. Рудь<sup>‡</sup>, Ю.В. Рудь<sup>+¶</sup>, Е.И. Теруков<sup>+</sup>

<sup>\*</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013 Минск, Беларусь

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

<sup>+</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 20 июня 2006 г. Принята к печати 27 июня 2006 г.)

Методом направленной кристаллизации расплава выращены монокристаллы соединения  $n\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$  гексагональной модификации. На основании экспериментальных исследований его термического взаимодействия с кислородом воздуха предложен метод получения новых гетеропереходов окисел/ $n\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$ . Исследованы электрические и фотоэлектрические свойства полученных структур. Показано, что процесс взаимодействия  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  гексагональной модификации с кислородом воздуха обеспечивает получение гетеропереходов с высокой фоточувствительностью. Сделан вывод о возможности применения новой технологии при создании широкополосных фотопреобразователей на основе кристаллов  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ .

PACS: 61.10.-i, 61.82.Fk

## 1. Введение

Тройное соединение  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  принадлежит к дефектным полупроводникам типа  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}_{2n+1}\text{C}^{\text{VI}}_{3n+2}$  и образуется на квазибинарном разрезе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$  при  $n = 2$  [1,2]. Такие полупроводники, как и их простейший тройной аналог  $\text{CuInSe}_2$  ( $n = 0$ ), являются перспективными материалами для создания высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов с высокой радиационной стойкостью. В настоящее время идет активный поиск эффективных технологий получения однородных кристаллов этих весьма своеобразных полупроводниковых фаз и фотопреобразовательных структур на их основе [3,4]. Данная работа принадлежит этому важному направлению полупроводниковой электроники и посвящена разработке новой технологии создания гетеропереходов (ГП) на основе малоизученного соединения  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ .

## 2. Экспериментальная часть

Монокристаллы  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  выращивали направленной кристаллизацией расплава (вертикальный вариант метода Бриджмена). Исходными веществами служили медь, индий и селен чистоты выше 99.999%. Взятые в стехиометрических соотношениях элементарные компоненты в количестве  $\sim 25$  г загружали в двойные кварцевые ампулы с оттянутым в виде конуса дном. После вакуумирования внутренней ампулы до остаточного давления  $\sim 10^{-3}$  Па ее помещали во вторую кварцевую ампулу большего диаметра, которую также вакуумировали. Это предохраняет синтезируемое вещество от окисления на воздухе, если внутренняя ампула при кристаллизации растрескивается. К наружной ампуле снизу приваривали

кварцевый стержень, служивший держателем, который присоединяли к вибратору.

В начальный период температуру в печи повышали со скоростью  $\sim 50$  К/ч до 1000–1020 К. При указанных температурах проводилась изотермическая выдержка в течение 2 ч с включением вибрации. Затем с той же скоростью температуру повышали до 1220–1230 К (без выключения вибрационного перемешивания) и снова выдерживали 2 ч. После этого вибрацию отключали и проводили направленную кристаллизацию расплава, понижая температуру печи со скоростью  $\sim 2$  К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков их отжигали при 1020 К в течение 150 ч. Выращенные в таких условиях монокристаллы тройного соединения  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  имели диаметр  $\sim 12$  мм и длину  $\sim 40$  мм.

Состав выращенных монокристаллов  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  определяли с помощью микрозондового рентгеноспектрального анализа на установке „Cameca-SX100“.

Гомогенность и структуру выращенных монокристаллов устанавливали рентгеновским методом. Дифрактограммы записывали на автоматически управляемом с помощью компьютера рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с графитовым монохроматором.

## 3. Результаты и их обсуждение

Результаты микрозондового рентгеноспектрального анализа показали, что содержание элементов в выращенных монокристаллах соответствует формульному, т.е. соотношение компонентов  $\text{Cu}:\text{In}:\text{Se} = 1:5:8$ .

Дифрактограммы, снятые на образцах из разных участков монокристаллов, показали, что соединение кристаллизуется в структуре с гексагональной решеткой. Параметры элементарной ячейки, рассчитан-

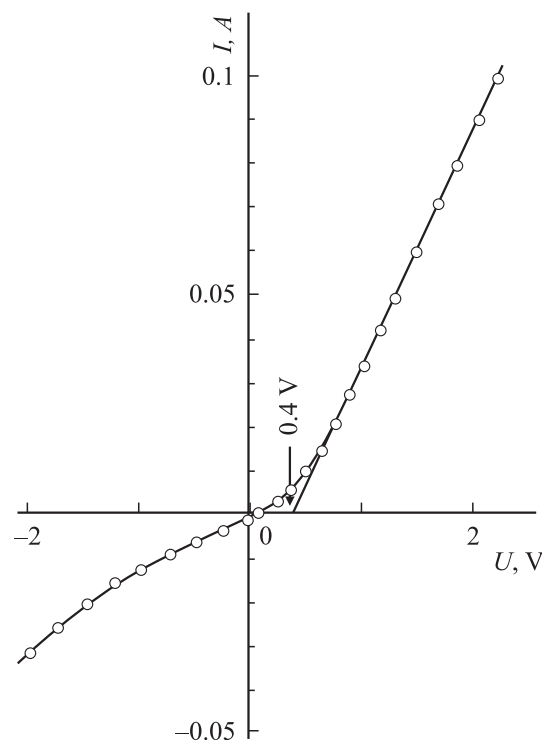
<sup>¶</sup> E-mail: yuryrud@mail.ioffe.ru

ные методом наименьших квадратов по рефлексам, для которых  $2\theta > 60^\circ$ , равны  $a = (4.040 \pm 0.005) \text{ \AA}$ ,  $c = (32.75 \pm 0.01) \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с данными работы [5]. Полученные кристаллы  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  имели ярко выраженную спайность по плоскости (001), что свидетельствует о слоистом характере структуры. Отражения (001) нечетных порядков отличаются малой интенсивностью, т.е. можно говорить о наличии „подструктуры“ с уменьшенной вдвое элементарной ячейкой ( $c = 16.38 \text{ \AA}$ ). В том же ряду высокой интенсивностью выделяются отражения 8, 10, 12, 18 и 20-го порядков. Тем самым грубо прорисовывается общий характер структуры, состоящей из пятислойных пакетов с небольшими различиями структуры соседних пакетов, приводящими к удвоению параметра элементарной ячейки  $c$ .

Обращает на себя внимание сходство структур  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  и  $\text{InSe}$  гексагональной модификации с параметрами элементарной ячейки  $a = (4.040 \pm 0.002) \text{ \AA}$  и  $c = (16.02 \pm 0.005) \text{ \AA}$ . На самом деле получается, что структура  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  является упорядоченным аналогом структуры типа  $\text{InSe}$ , в которой позиции 8 атомов индия замещаются на  $1\text{Cu} + 5\text{In} + 2$  вакансии.

Для создания фоточувствительных структур использовались зеркальные свежесколотые плоскости (0001) монокристаллов  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  толщиной  $\sim (0.1-0.2) \text{ мм}$ . Поскольку поверхность сколотых монокристаллов была зеркально-гладкой, какой-либо дополнительной обработке перед созданием гетеропереходов она не подвергалась. В основе предложенного метода создания гетеропереходов на основе монокристаллов  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  лежит процесс термического взаимодействия этих кристаллов с кислородом воздуха. Как показали экспериментальные исследования, в процессе взаимодействия пластин  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  с кислородом воздуха на их поверхности возникают однородные интерференционные слои, которые в интегральном свете лампы накаливания имеют светло-серую окраску. За счет изменения температуры и времени термообработки удается изменять толщину и соответственно окраску возникающих на подложках  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  слоев. При проведении процесса термообработки в вакуумированных ампулах изменения внешнего вида сколотой поверхности не наблюдалось совсем. Это свидетельствует о том, что изменения на поверхности пластин  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  вызваны взаимодействием их с кислородом воздуха.

Как показали первые исследования, слои, возникающие в тонкой приповерхностной области пластин  $n\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$ , также имели электронный тип проводимости и на несколько порядков более низкое по отношению к исходному состоянию поверхностных слоев сопротивление. Необходимо отметить, что в диапазоне температур  $T = 80-400 \text{ К}$  сопротивление слоев практически не изменяется. Можно высказать предположение, что термообработка соединения  $n\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$  на воздухе сопровождается образованием в приповерхностной области пластин тонких (толщиной  $d \lesssim 1 \text{ мкм}$ ) слоев собственного окисла. Наличие в исходном состоянии пластин полупроводника трех компонент, взятых в определенном



**Рис. 1.** Стационарная вольт-амперная характеристика гетероструктуры окисел/ $n\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Пропускное направление соответствует отрицательной полярности внешнего смещения на пленке окисла.

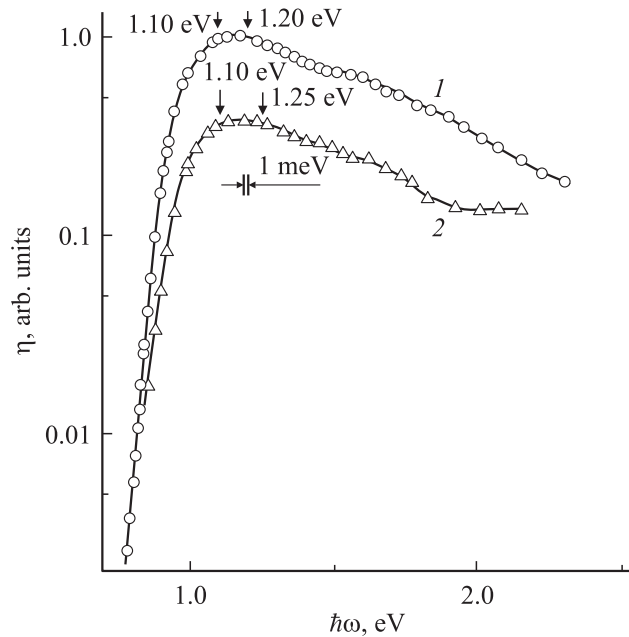
соотношении ( $n = 2$ ), и весьма сложный состав окружающей среды требуют продолжения исследований детального механизма взаимодействия  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  с окружающей средой. Главный же итог этих исследований, безусловно, состоит в том, что в результате такого процесса в приповерхностном слое пластин тройного соединения происходит формирование интерференционных слоев окисла. Можно было предположить, что полученный таким образом контакт  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  со слоем окисла может обеспечить формирование новых фоточувствительных структур.

Измерение стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) впервые полученных изотипных гетероструктур окисел/ $n\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$  свидетельствует о наличии четко выраженного выпрямления. При напряжениях смещения  $|U| = 1-2 \text{ В}$  коэффициент выпрямления в лучших структурах невысокий и достигает  $\sim 5$ , что характерно для многих изотипных гетеропереходов [6].

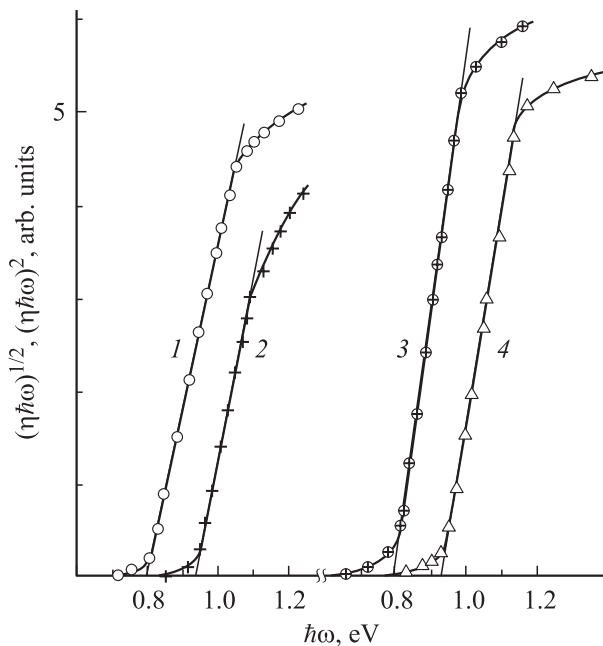
На рис. 1 представлена типичная для полученных ГП окисел/ $n\text{-CuIn}_5\text{Se}_8$  ВАХ. Пропускное направление отвечает отрицательной полярности внешнего смещения на слое окисла. С увеличением напряжения  $U > 0.6 \text{ В}$  в пропускном направлении для всех полученных ГП темновой ток следует линейному закону:

$$I = \frac{U - U_0}{R_0}, \quad (1)$$

где напряжение отсечки  $U_0 \approx 0.4 \text{ В}$ , а остаточное сопротивление  $R_0 \approx 20-25 \text{ Ом}$  при  $T = 300 \text{ К}$ . В области



**Рис. 2.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур окисел/ $n$ - $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (1) и  $\text{In}/\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (2) при  $T = 300$  К. Для исключения наложений спектры 1 и 2 смещены вдоль оси ординат.



**Рис. 3.** Зависимости  $(\eta\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$  (1, 3) и  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$  (2, 4) для структур  $\text{In}/\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (1, 2) и окисел/ $n$ - $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (3, 4) при  $T = 300$  К.

прямых и обратных смещений  $|U| \lesssim 2.5$  В ток в таких ГП подчиняется степенной зависимости  $I \propto U^\gamma$  с показателем степени  $\gamma = 1.0-1.1$ , что может определяться тунелированием носителей заряда или токами, ограниченными пространственным зарядом в режиме

насыщения скорости носителей заряда [7,8]. Наблюдаемые большие значения обратных токов и их рост с напряжением (рис. 1) связаны, по-видимому, с несовершенствами периферии в полученных ГП, возникающими при расщеплении пластин по плоскости (0001).

В условиях освещения ГП окисел/ $n$ - $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  неполяризованным излучением возникает фотовольтаический эффект и слой окисла всегда имеет отрицательный заряд. Фоточувствительность полученных ГП оказывается выше при их освещении со стороны слоя окисла, причем максимальная вольтовая фоточувствительность ( $S_U^m$ ) более чем на 2 порядка превышает этот параметр для ранее полученных нами структур  $\text{In}/n$ - $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  на тех же исходных кристаллах (см. таблицу). Это обстоятельство характеризует на данный период новый предложенный метод получения фотопреобразователей на монокристаллах  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  как наиболее эффективный.

На рис. 2 сопоставляются спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(\hbar\omega)$  в области энергий фотонов  $\hbar\omega = 1.0-2.5$  эВ для полученных окислением ГП окисел/ $n$ - $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (кривая 1) и поверхностно-барьерных структур  $\text{In}/n$ - $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  (кривая 2), причем сравниваемые структуры были созданы на одном и том же исходном кристалле  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ . Из этого сопоставления следует, что спектры фоточувствительности столь разных типов структур практически одинаковы. Действительно, спектральное положение области максимальной фоточувствительности ( $\Delta\hbar\omega^m$ ) и ширина полосы на половине высоты  $\delta_{1/2}$  в этих структурах практически совпадают (см. таблицу и рис. 2), а из анализа длинноволнового края  $\eta(\hbar\omega)$  с позиций теории фундаментального поглощения (рис. 3) [9,10] следует нечувствительность характера межзонного поглощения и значений ширины запрещенной зоны для непрямых ( $E_G^{\text{ind}}$ ) и прямых ( $E_G^{\text{d}}$ ) переходов в кристаллах  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  к процессу их термического окисления (см. таблицу и рис. 3).

Таким образом, развит новый метод получения фоточувствительных гетеропереходов окисел/ $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  и получены первые спектры их фоточувствительности в широкой области энергий падающих фотонов — 0.8–2.5 эВ. Установлено, что сложный процесс термического взаимодействия тройного халькогенида  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  с окружающей средой приводит к получению ГП с максимальной для данного полупроводника фоточувствительностью, а значение ширины запрещенной удовлетворяет условию обеспечения максимальной эффективности фотопреобразования солнечного излучения [11]. Следовательно, предложенный метод получения ГП на основе

Фотозлектрические свойства структур на основе кристаллов  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  при 300 К

Тип структуры	$S_U^m$ , В/Вт	$\Delta\hbar\omega^m$ , эВ	$\delta_{1/2}$ , эВ	$E_G^{\text{ind}}$ , эВ	$E_G^{\text{d}}$ , эВ
Окисел/ $n$ - $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$	580	1.1–1.2	0.78	0.79	0.92
$\text{In}/\text{CuIn}_5\text{Se}_8$	1	1.1–1.25	0.78	0.79	0.93

нового тройного халькогенида  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  может найти применение в широкополосных фотопреобразователях оптического излучения.

Работа поддержана программой ОФН РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“ и проектом INTAS № 03-6314.

## Список литературы

- [1] O. Lundberg, M. Edoff, L. Stolt. *ISES Abstract Book. Solar World Congress* (Göteborg, Sweden, 2003).
- [2] И.В. Боднар, Т.Л. Кушнер, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев. *ЖПС*, **69**, 520 (2002).
- [3] И.В. Боднар, С.Е. Никитин, Г.А. Ильчук, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, М.В. Якушев. *ФТП*, **38**, 1228 (2004).
- [4] И.В. Боднар, Е.С. Дмитриева, С.Е. Никитин, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. *ФТП*, **39**, 426 (2005).
- [5] U.C. Boehnke, G. Kuhn. *J. Mater. Sci.*, **22**, 1635 (1987).
- [6] Б.Л. Шарма, Р.К. Пурохит. *Полупроводниковые гетеропереходы* (М., Сов. радио, 1979).
- [7] Г. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [8] E. Hernandez. *Cryst. Res. Technol.*, **33**, 285 (1988).
- [9] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Willey Interscience Publ., 1981).
- [10] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [11] А. Милнс, Д. Фойхт. *Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник* (М., Мир, 1973).

Редактор Л.В. Шаронова

## Preparation and photoelectrical properties of oxide/ $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$ heterojunctions

I.V. Bodnar\*, A.A. Vaipolin<sup>+</sup>, V.Yu. Rud<sup>†‡</sup>, Yu.V. Rud<sup>++</sup>, E.I. Terukov<sup>+</sup>

\* Belorussian State Information and Radioelectronics University,  
220030 Minsk, Belorussia

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

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