Фоточувствительность тонкопленочных структур на основе твердых растворов (CulnSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x}

© В.Ю. Рудь¶, Ю.В. Рудь*, Р.Н. Бекимбетов*, В.Ф. Гременок†, И.В. Боднарь**, Л.В. Русак**

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

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

[†] Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии,

200072 Минск, Белоруссия

** Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,

200027 Минск, Белоруссия

(Получена 6 декабря 1999 г. Принята к печати 7 декабря 1999 г.)

Методом импульсного лазерного испарения получены поликристаллические пленки $(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$ (x = 0-0.6) *р*-типа проводимости толщиной 0.6–1.0 мкм. Показано, что в данной системе в области составов x = 0.7 происходит структурный переход халькопирит–сфалерит. На основе полученных пленок созданы фоточувствительные структуры нескольких типов: In/p- $(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$ и InSe(GaSe)/ $(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$. Исследованы спектральные зависимости квантовой эффективности фотопреобразования, анализируется фоточувствительность структур в зависимости от типа энергетического барьера и состава. Сделан вывод о возможности применения полученных структур в качестве широкополосных фотопреобразователей.

1. Введение

Тройные полупроводниковые соединения A^IB^{III}C₂^{VI} являются ближайшими кристаллохимическими аналогами бинарных полупроводников А^{II}В^{VI} и образуются путем замещения двух атомов II группы на один атом I и III групп [1]. Переход к исследованию тройных и более сложных соединений значительно расширяет возможности полупроводникового материаловедения. Так, например, использование тройных и более сложных фаз с халькопиритной структурой уже позволило получить тонкопленочные солнечные элементы (СЭ) на основе Cu(In,Ga)Se₂ с квантовой эффективностью до 18% [2,3]. Дальнейшее улучшение характеристик таких фотопреобразователей лежит на пути исследований взаимосвязи технологических процессов со свойствами конкретных типов структур, а также освоения новых систем твердых растворов на основе полупроводников А^IВ^{III}С^{VI}. В рамках этих исследований твердые растворы на основе тройных и бинарных соединений в последнее время привлекают внимание разработчиков СЭ [4-7]. В этих работах, в частности, показано, что в системе CuInSe₂-2ZnSe существует непрерывный ряд твердых растворов, ширина запрещенной зоны которых за счет атомного состава плавно изменяется в диапазоне от 2.67 эВ (ZnSe) до 1.04 эВ (CuInSe₂).

В настоящей работе описана попытка получения методом импульсного лазерного испарения в тонкопленочном исполнении твердых растворов системы CuInSe₂–2ZnSe, на основе которых впервые созданы и исследованы фоточувствительные структуры нескольких типов.

2. Экспериментальная часть

В мишеней качестве для напыления пленок использовались кристаллы твердых растворов $(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$, полученные методом направленной кристаллизации в вертикальной однозонной печи [5]. Исходные компоненты высокой степени чистоты (медь, индий и цинк — марки В3, селен — В5) в стехиометрических соотношениях помещались в кварцевые ампулы, которые предварительно подвергались химикотермической обработке (травление в смеси кислот $HNO_3: HCl = 1:3$, промывка в дистиллированной воде и сушка при 400 К). После загрузки стехиометрических соотношений компонент, ампулы откачивались до остаточного давления 10⁻³ Па, запаивались и помещались в печь. Синтез фаз осуществлялся повышением температуры со скоростью 50 К/ч до 1100 К и после этого расплав с целью его гомогенизации выдерживался около 2 ч при непрерывной вибрации, после чего с прежней скоростью температура расплава поднималась до 1270-1470 К (в зависимости от состава твердого раствора) и вновь осуществлялась его выдержка при указанных температурах в течение 1 ч. После этого вибрация прекращалась и осуществлялась направленная кристаллизация расплава путем понижения температуры печи со скоростью 2 К/ч до полного затвердевания расплава. Для гомогенизации полученных слитков оказалась необходимой дополнительная термообработка вещества при температурах 1070 К в течение 300 ч. Полученные слитки указанных составов были крупноблочными и имели диаметр 14 мм и длину 40 мм.

¶ E-mail: rudvas@uniys.hop.stu.neva.ru

Атомный состав твердых растворов определялся с помощью химического анализа, результаты которого по-

казали, что состав кристаллизующихся фаз удовлетворительно согласуется с составом шихты [5].

Гомогенность твердых растворов $(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$ определялась рентгеновским методом на аппарате ДРОН-3М (медное фильтрованное излучение). Проведенные исследования показали, что в изученной системе твердых растворов в окрестности x = 0.7 происходит структурный фазовый переход. При этом в области составов x = 1.0 - 0.7 твердые растворы кристаллизуются в структуре халькопирита, тогда как в составах с x < 0.7 обнаружена кубическая структура сфалерита. Изменение параметров элементарной ячейки в изученной системе твердых растворов подчиняется закону Вегарда.

Сконструированная система импульсного лазерного испарения полупроводниковых материалов включает промышленный лазер, работающий в режиме свободной генерации ($\lambda = 1.06$ мкм, $\tau_{puls} = 10^{-3}$ с). Лазерный луч фокусировался на поверхности мишени $(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$ с помощью стеклянной линзы с фокусным расстоянием 500 мм. Поверхность шайб испаряемых материалов располагалась обычно под углом 45° по отношению к направлению лазерного пучка. Частота следования импульсов составляла 3 · 10⁻² Гц при энергии импульса 150-180 Дж. Напыление пленок осуществлялось в вакуумной камере при остаточном давлении 2 · 10⁻⁵ Па, скорость конденсации составляла $(2-4) \cdot 10^5$ Å/с. В качестве материала для подложек использовались обычно химически очищенные стекла Corning 7059, температура которых при напылении поддерживалась в диапазоне 770-790 К. Толщина осажденных пленок на активной площади 2 см² составляла 0.5-0.9 мкм.

Проведенные рентгеновские исследования показали, что на дифрактограммах пленок твердых растворов $(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$ обнаруживается система линий, отвечающая структуре халькопирита или сфалерита в зависимости от состава. Пленки обладали поликристаллической структурой с преимущественной ориентацией в плоскости (112) в случае $0.7 \le x \le 1$. Значения параметров элементарной ячейки согласуются с данными для объемных кристаллов и линейно изменяются с величиной *x*, что свидетельствует о соответствии состава мишени и пленок. Эти исследования указывают на перспективность применения метода импульсного лазерного испарения для получения пленок тройных и четверных полупроводниковых фаз.

3. Результаты и обсуждение

Предварительные исследования кантактных явлений между различными металлами и поверхностью пленок твердых растворов $(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$ *р*-типа проводимости позволило установить, что фотовольтаический эффект воспроизводимо наблюдается в структурах, представляющих собой контакт осажденной в вакууме

Таблица 1. Фотоэлектрические свойства тонкопленочных поверхностно-барьерных структур $In/p-(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$ при T = 300 К

Номер пленки	<i>х</i> , мол%	$R_0, 10^{-3} \Omega$	$\hbar\omega_m,$ э B	<i>S</i> , эВ ⁻¹	$\delta_{1/2},$ э \mathbf{B}	$\eta_m,$ отн.ед.
1	1	100	1.3	14	1.36	5
2	0.9	1.2	1.3	18	0.8	1
3	0.7	1.7	1.7	18	1.24	380
4	0.7	6.7	1.7	26	1.19	1.2
5	0.6	5.0	1.3	25	0.34	0.5
6	0.6	1.7	—	—	—	—

тонкой пленки индия (d = 0.5 мкм) с поверхностью полученных твердых растворов. При этом осаждение In производилось на поверхность лазерно-осажденных пленок без какой-либо ее дополнительной обработки. Полученные таким образом структуры воспроизводимо обнаруживают эффект выпрямления (отношение прямого и обратного токов обычно было $\lesssim 10$ при напряжении смещения U = 2 - 3 B). Пропускное направление при этом отвечает положительной полярности внешнего смещения на пленках твердых растворов. Как видно из табл. 1, остаточное сопротивление R₀ резко падает в барьерах из твердых растворов относительно барьера на позиционно-упорядоченной фазе CuInSe₂. Это обстоятельство может быть следствием перенесения характерного для соединения CuInSe2 акцепторного поведения атомов цинка на твердые растворы [1].



Рис. 1. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования барьеров Шоттки \ln/p -(CuInSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x} в неполяризованном свете при T = 300 K. Освещение со стороны барьерного контакта; x, мол%: 1 - 1, 2 - 0.9, 3 - 0.7, 4 - 0.6.



Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования гетероструктур *n*-InSe/(CuInSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x} в неполяризованном свете при T = 300 K. Освещение вдоль области сопряжения InSe и твердого раствора; *x*, мол%: 1 - 1, 2 - 0.9, 3 - 0.7, 4 - 0.6. Стрелками указаны пики спектра при $\hbar\omega = 1.21$ эВ.

В полученных барьерах Шоттки воспроизводимо наблюдается фотовольтаический эффект, доминирующий при освещении таких структур со стороны слоев индия, которые всегда заряжаются отрицательно, что отвечает направлению выпрямления. Вольтовая фоточувствительность в лучших структурах достигает 1 В/Вт при T = 300 К. Максимальная относительная квантовая эффективность фотопреобразования η_m наблюдается в барьерах из пленок твердых растворов с x = 0.7(табл. 1), однако при этом необходимо отметить, что величина η_m в барьерах из пленок близкого атомного состава может изменяться в достаточно широких пределах (табл. 1, образцы 3 и 4), что, по всей видимости, связано с влиянием различий в технологических режимах получения пленок твердых растворов.

Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности $\eta(\hbar\omega)$ для барьеров Шоттки в зависимости от атомного состава (CuInSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x} пленок при комнатной температуре и в условиях освещения со стороны барьерного контакта приведены на рис. 1. Значения ряда параметров фоточувствительности исследуемых структур приведены в табл. 1. Длинноволновый

край фоточувствительности в барьерах на основе как пленок твердых растворов, так и позиционно-упорядоченного соединения CuInSe₂, экспоненциальный (рис. 1), а его крутизна $S = \delta(\ln \eta) / \delta(\hbar \omega)$ находится на уровне $15-30 \ B^{-1}$ в разных структурах (табл. 1), что характерно для прямых межзонных переходов [8-10]. С увеличением х проявляется тенденция к смещению длинноволнового края фоточувствительности, а также энергетического положения максимума $\hbar \omega_m$ (табл. 1) в коротковолновую спектральную область, что соответствувет образованию твердых растворов $(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$ [11]. Полная ширина спектров $\eta(\hbar\omega)$ на полувысоте $\delta_{1/2}$ (рис. 1, табл. 1) указывает на широкополосный характер фотопреобразования в таких структурах и его соответствие спектру солнечного излучения. Отметим, что наиболее узкополосные спектры $\eta(\hbar\omega)$ наблюдались для барьеров на основе пленок твердых растворов со структурой сфалерита (рис. 1, кривая 4). Возможно, что в области составов, при которых в исследуемой системе наступает фазовый переход халькопирит-сфалерит, процессы фоточувствительности могут отражать влияние изменения характера упорядочения в структуре материала. Очевидно, что этот вопрос нуждается в дальнейшем изучении.

С целью получения фоточувствительных структур исследовались также возможности приведения в прямой оптический контакт послеростовой зеркальной поверхности полученных пленок, с одной стороны, и сколотых пластин слоистых полупроводников $A^{\rm III}B^{\rm VI}$ (InSe и GaSe), с другой. Как и в случае слоев индия, такие гетероструктуры (ГС) не требуют для своего создания каких-либо термообработок, что особенно привлекательно в применении к исследуемым пленкам халькогенидов, поскольку это не создает причин для возникновения дополнительных изменений в атомном составе и кристаллической структуре послеростовых материалов [12,13]. При создании этих ГС использовались электрически однородные монокристаллы соединений *n*-InSe $(n = 10^{16} \text{ cm}^{-3})$ и *p*-GaSe $(p = 10^{14} \text{ cm}^{-3})$, путем скалывания которых удается легко приготовить пластины со средними размерами 3×3×0.02 мм [14]. Непосредственный контакт пластин с пленками халькогенидов $(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$ позволяет получать ГС, которые обнаруживают выпрямляющие свойства и фотовольтаический эффект. Установлено, что фоточувствительность лучших структур *n*-InSe/*p*-(CuInSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x} и p-GaSe/p-(CuInSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x} при всех x оказалась на 2-3 порядка выше, чем в случае барьеров Шоттки на этих же пленках. Максимальная вольтовая фоточувствительность ГС на основе *n*-InSe достигала 10^2 B/Bt, а для p-GaSe — 5 · 10² В/Вт при T = 300 К.

На рис. 2 представлены спектры $\eta(\hbar\omega)$ типичных ГС на основе InSe и пленок различных составов твердых растворов. Для исключения роли оптического поглощения прилегающими к активной области ГС слоями гетеропартнеров с близкими значениями ширин запрещенной зоны E_G [11], спектры $\eta(\hbar\omega)$ исследовались в

Таблица 2. Фотоэлектрические свойства гетероструктур $InSe(GaSe)/(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$

Номер пленки	х, мол%	Гетеро- партнер	$\hbar\omega_m,$ э $ m B$	<i>S</i> , эВ ⁻¹	δ _{1/2} , эВ	η_m , отн.ед.
1	1	InSe	2.25	46	0.6	4
2	0.9	_"_	2.0 - 2.07	27	0.9	2
3	0.7	_"_	1.41	40	0.8	58
4	0.7	_"_	1.6	38	1.0	150
5	0.6	_"_	1.4	26	0.6	5
6	0.6	_"_	1.4	51	0.5	21
3	0.7	GaSe	2.0 - 2.07	38	> 0.7	—

геометрии, когда излучение попадало непосредственно на гетерограницу. С целью исключения наложения спектры $\eta(\hbar\omega)$ для различных ГС на рис. 2 смещены вдоль оси ординат.

Главные особенности спектров $\eta(\hbar\omega)$ состоят в следующем.

Энергетическое положение длинноволнового экспоненциального края $\eta(\hbar\omega)$ и узкого пика (рис. 2, кривые 1 и 2) или излома при энергии фотонов $\hbar \omega = 1.21$ эВ (рис. 2, кривые 3 и 4) оказались близкими к величине E_G для InSe [11,12]. Поэтому длинноволновую границу фоточувствительности ГС, которая при всех величинах х в используемых для ГС пленках $(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$ совпадает, можно приписать межзонному поглощению в кристалле InSe [12]. Особо следует указать на то обстоятельство, что длинноволновая граница $\eta(\hbar\omega)$ в ГС на основе InSe оказывается смещенной в коротковолновую область относительно таковой в барьерах Шоттки на этих же пленках (CuInSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x} (рис. 1 и 2). Это обстоятельство можно объяснить тем, что в результате более высокого уровня легирования поликристаллических пленок твердых растворов по отношению к InSe активная область этих структур в основном локализуется в бинарном соединении. По этой причине фоточувствительность ГС в спектральной области оптического поглощения веществом пленок $(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$ практически не сказывается на спектрах $\eta(\hbar\omega)$ полученных нами ГС (рис. 2).

Высокие значения крутизны спектров $\eta(\hbar\omega)$ в структурах на основе InSe определяются прямыми оптическими переходами (табл. 2). Видно, что абсолютный максимум η в таких ГС реализуется в глубине фундаментального поглощения InSe и поэтому экспериментальные значения $\hbar\omega_m$ больше ширины запрещенной зоны соединения InSe.

Фоточувствительность структур при всех значениях x, как и в барьерах Шоттки на пленках (CuInSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x}, оказывается широкополосной и характеризуется значением $\delta_{1/2} = 0.5 - 1.2$ эВ (табл. 2). Максимальная фоточувствительность η_m , как следует из табл. 2, достигается в ГС на основе пленок с x = 0.7.



Рис. 3. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования гетероструктуры *p*-GaSe/(CuInSe₂)_{*x*}(2ZnSe)_{1-*x*} при T = 300 K. Освещение со стороны GaSe.

Наиболее интересной особенностью спектров $\eta(\hbar\omega)$ структур InSe/(CuInSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x} следует считать наличие четких осцилляций фоточувствительности. Из рис. 2 можно видеть, что энергетические положения экстремумов в случае различных ГС, которые включают контакт пленок различных твердых растворов с одной и той же пластиной InSe, оказываются близкими. С учетом этого обнаруженные особенности могут быть связаны с интерференцией падающего излучения в монокристалле InSe. Как и в случае барьеров Шоттки, следует отметить соответствие спектров $\eta(\hbar\omega)$ ГС InSe/(CuInSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x} спектру солнечного излучения.

Фотовольтаический эффект И выпрямление были реализованы также И на ГС типа p-GaSe/p-(CuInSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x}. Типичная спектральная зависимость $\eta(\hbar\omega)$ для одной из таких структур при освещении со стороны GaSe представлена на Как и для ГС на основе InSe, зависимость рис. 3. определяется в основном фотоактивным $\eta(\hbar\omega)$ поглощением в GaSe, а максимальная вольтовая фоточувствительность таких структур наблюдается при освещении со стороны бинарного соединения и достигает при этом значения порядка 5 · 10² В/Вт пр 300 К. Энергетическое положение экспоненциального края в структурах p-GaSe/p-(CuInSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x} соответствует межзонным переходам в GaSe [11,14].

При освещении линейно-поляризованным излучением вдоль нормали к приемной плоскости всех рассмотренных выше структур фототок короткого замыкания не обнаруживал какой-либо зависимости от положения плоскости поляризации во всей области фоточувствительности. Следовательно, естественный фотоплеохроизм в таких структурах отсутствует [14]. Последнее согласуется с тем, что регистрируемое излучение поступает в активную область ГС вдоль изотропного направления монокристаллов $A^{III}B^{VI}$, а также поликристалличностью слоев твердых растворов (CuInSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x}.

4. Заключение

Таким образом, на основе полученных методом импульсного лазерного испарения пленок $(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$ путем осаждения тонких слоев индия и методом приведения в оптический контакт с поверхностями сколов InSe и GaSe созданы фоточувствительные структуры. Результаты проведенных исследований позволяют указать на возможность применения пленок твердых растворов при создании широкополосных фотопреобразователей естественного излучения, длинноволновая граница которых может контролироваться атомным составом соединений А^{III}В^{VI}. Полученные нами результаты указывают также на перспективность развития работ по выращиванию слоев $A^{\rm III}B^{\rm VI}$ на поверхности тонких пленок $(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$ для создания тонкопленочных солнечных преобразователей.

Список литературы

- Н.А. Горюнова. Химия алмазоподобных полупроводников (Л., Изд-во ЛГУ, 1963).
- [2] H.W. Schock. Appl. Surf. Sci., 92, 606 (1996).
- [3] T. Negami. Sol. St. Phenomena, 67–68, 349 (1999).
- [4] I. Luck, W. Henrion, R. Scheer, Th. Doering, K. Bente, H.J. Lewerenz. Cryst. Res. Technol., 31, 841 (1996).
- [5] I.V. Bodnar, I.A. Victorov, I.V. Chibusova. Cryst. Res. Technol., 31, 119 (1996).
- [6] Th. Doering, W. Schmitz, I.V. Bodnar. In: 7 Jahrestangung der DGK (Leipzig, Germany, 1999, 8–10 March) p. 121.
- [7] Electroluminescence, ed. by J.I. Pankove (Springer Verlag, Berlin, 1977).

- [9] V.Yu. Rud', H.W. Schock. Sol. St. Phenomena, 67–68, 391 (1999).
- [10] Физико-химические свойства полупроводниковых материалов. Справочник (М., Наука, 1978).
- [11] Yu.V. Rud', V.Yu. Rud', V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, D.D. Krivolap, I.V. Bodnar, S.L. Sergeev-Nekrasov. Sol. St. Phenomena, 67–68, 415 (1999).
- [12] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Р.М. Бекимбетов, В.Ф. Гременок, И.А. Викторов, И.В. Боднарь, Д.Д. Криволап. ФТП, **33**, 824 (1999).
- [13] Н.М. Мехтиев, Ю.В. Рудь, Э.Ю. Салаев. ФТП, 12, 1566(1978).
- [14] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **30**, 1921 (1996).

Редактор Т.А. Полянская

Photosensitivity of thin film structures based on $(CulnSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$ solid solutions

V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'*, R.H. Bekimbetov*, V.F. Gremenok[†], I.V. Bodnar**, L.V. Rusak**

State Technical University, 195251 St. Petersburg, Russia * loffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia [†] Institute of Solid State and Semiconductor Physics National Academy of Sciences of Belarus, 220072 Minsk, Belarus ** Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, 200027 Minsk, Belarus

Abstract The $(CuInSe_2)_x(2ZnSe)_{1-x}$ (x = 0.0 - 0.6polycrystalline films of p-type and the thickness of $0.6-1.0\,\mu m$ have been obtained by the method of pulsed laser deposition. It is shown that in this system there is a structure phase transition chalcopyrite-sphalerite for composition x = 0.7. The In/p-(CuInSe₂)_x(2ZnSe)_{1-x} and $InSe(GaSe)/(CuInSe_2)_{x}(2ZnSe)_{1-x}$ photosensitivity structures were prepared on the basis of the films obtained. The spectral dependences of the relative quantum efficiency of photoconversion were investigated and the photosensitivity of structures in dependence of the type of the energy barrier and composition was analyzed. It is concluded that the structures obtained can be used as wide-band photoconverters.