ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 4, № 3 (2003) С. 401-406

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 4, № 3 (2003) P. 401-406

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

З.Д. Ковалюк, В.Б. Орлецький, О.М. Сидор, В.В. Нетяга

Дослідження електричних та оптичних властивостей бар'єрів Шоткі In/p-$CuInSe_2$

Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення,
вул. І. Вільде, 5, м. Чернівці, 58001, Україна,
тел: 8 (+03722) 2-00-50, E-mail: chimsp@unicom.cv.ua

Бар'єри Шоткі виготовлені шляхом термічного напилення індію на монокристали $CuInSe_2$ p-типу. Обговорюються температурні залежності вольт-амперних характеристик, спектри фотовідклику та інтерпретовано механізми проходження струму досліджуваних діодів. Показано, що отримані поверхнево-бар'єрні структури є перспективними для створення фотоперетворювачів сонячного випромінювання.

Ключові слова: $CuInSe_2$, бар'єр Шоткі, вольт-амперні характеристики, фотовольтаїчний ефект.

Стаття поступила до редакції 01.04.2003; прийнята до друку 23.08.2003.

I. Вступ

Створення перетворювачів сонячної енергії з ефективністю більше 30% згідно міжнародної програми „Форсайт" (Великобританія) на найближчий період стоїть на першому місці у списку „найкорисніших" явищ у науці й техніці.

В останнє десятиріччя $CuInSe_2$ та тверді розчини $CuIn_{1-x}GaxSe_2$ широко вивчаються як перспективні матеріали для створення тонкоплівкових сонячних елементів низької вартості і ефективністю понад 15% [1]. Крім того, він характеризується радіаційною стійкістю [2]. Диселенід міді та індію кристалізується в халькопіритній кристалічній структурі (просторова група $D_{2d}^{12} - 1\bar{4}2d$) з параметрами елементарної комірки a = 5,78 Å, c = 11,62 Å. Він володіє прямою енергетичною зоною ($Eg \approx 1$ еВ) та високим коефіцієнтом поглинання ($\alpha \geq 105$ см$^{-1}$). Для даного матеріалу існує можливість виготовлення високоефективних перетворювачів як на основі плівка-монокристал, так і плівка-плівка.

Аналіз літературних даних свідчить, що зараз активно вивчаються гомо- та гетеропереходи, виготовлені на основі диселеніду міді та індію, проте дослідження бар'єрів Шоткі на основі $CuInSe_2$ носить епізодичний характер.

У даній роботі розглянуті фото- та електричні властивості контакту метал-напівпровідник In/p-$CuInSe_2$.

II. Експеримент

Кристали диселеніду міді та індію вирощувалися вертикальним методом Бріджмена з попередньо синтезованих злитків стехіометричного складу з надлишком селену (до 0,5 ат.%). Концентрація та рухливість носіїв заряду визначались з холівських досліджень і складали при кімнатній температурі $1{,}0\cdot10^{17} - 3{,}0\cdot10^{17}$ см$^{-3}$ та 20 – 50 см^{2}В$^{-1}$с$^{-1}$ відповідно. З кристалів вирізались пластинки з середніми розмірами 5×5×0,15 мм^3, що потім механічно полірувались і травились. Напівпрозорий шар індію (товщиною 0,6 мкм) наносився на поверхню напівпровідника методом термічного випаровування у вакуумі. Тильний контакт створювався напиленням шару золота. Омічність контактів перевірялась по вольт-амперним і шумовим характеристикам.

III. Результати і обговорення

При освітленні бар'єрів Шоткі In/p-$CuInSe_2$ зі сторони металу чітко спостерігається фотовольтаїчний ефект. Як видно з представленої на рисунку 1 світлової вольт-амперної характеристики (ВАХ) досліджуваних діодів, напруга холостого ходу при освітленні світлом лампи з густиною потоку випромінювання P = 100 мВт/см^2 сягала $V_{xx} \sim 0{,}2$ В, а струм короткого замикання дорівнював $I_{кз} \sim 4{,}7$ мА/см^2. Слід відмітити, що для реального фотоперетворювача в еквівалентній схемі слід враховувати не тільки послідовний опір R_s, який включає опір товщі напівпровідника і контактів, але й шунтуючий опір R_{sh}, ввімкнений паралельно бар'єрному шару. В цьому випадку світлову ВАХ можна описати наступним виразом [3]:

$$J = J_s\{\exp[q(V - JR_s)/nkT] - 1\} + [(V - JR_s)/R_{sh}] - J_L \qquad (1)$$

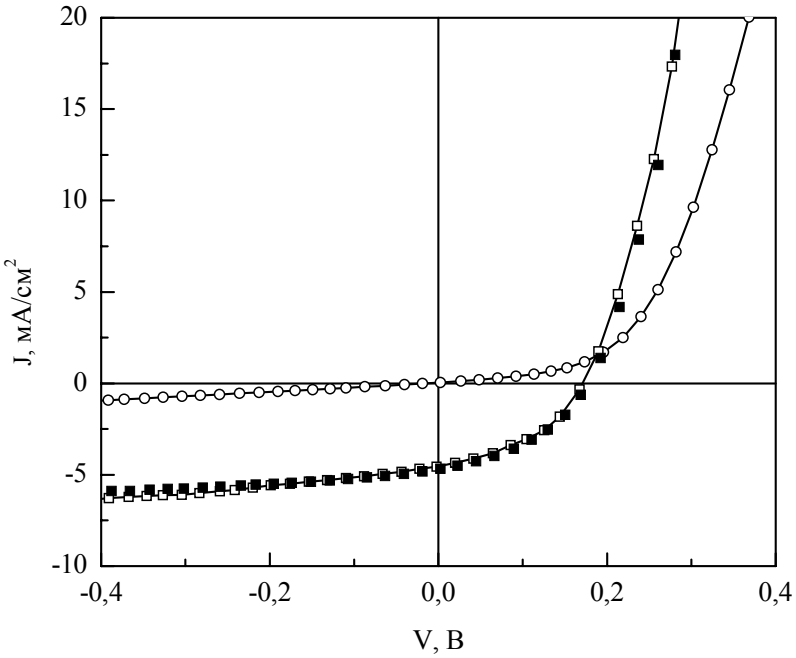

Рис. 1. Світлова і темнова ВАХ бар'єрів Шоткі In/p-$CuInSe_2$ при освітленні P = 100 мВт/см^2 і T = 293 К ■ – теоретична крива, побудована згідно формули (1).

де q – заряд електрона, k – постійна Больцмана, n – діодний коефіцієнт, T – температура, J_s – густина діодного струму насичення, J_L – фотострум.

Аналізуючи світлову ВАХ згідно (1), були визначені діодні параметри R_s та R_{sh} (див. табл. 1) та побудована теоретична крива (рис. 1), яка задовільно узгоджується з експериментальною.

Вимірювання прямих та обернених темнових ВАХ при різних температурах було проведено для визначення механізмів струмопереносу в досліджуваних структурах.

Бар'єри Шоткі в інтервалі температур 240–324 К володіють яскраво вираженими діодними характеристиками. Коефіцієнти випрямлення, визначені на серії структур, при зміщенні 1,3 В досягають не менше 200 при кімнатній температурі, що корелює з літературними даними [4].

В діапазоні прямих зміщень 0 < V < 0,2 В (рис. 2) спостерігається нахил кривих ВАХ приблизно рівний одиниці (див. табл. 2), що відповідає або тунелюванню носіїв або струму, обмеженому просторовим зарядом в режимі насичення швидкості, який задається [5, 6]:

$$J = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0 \upsilon_{sat} A}{L^2} V, \qquad (2)$$

де ε – діелектрична константа, ε_0 – діелектрична проникність вакууму, υ_{sat} – швидкість насичення, A – площа діода, L – товщина напівпровідника.

Як видно з рисунка 3, початкова ділянка ВАХ при прямих зміщеннях $kT/q << V < V_{bi}$ (падіння напруги на R_s нами нехтувалось) зростає за експоненціальним законом [7]:

$$J \cong J_s \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q\varphi_b}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right), \quad (3)$$

де $A^* = \frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} = 85,32$ А/см^{2}К^2 ефективна константа Річардсона для $CuInSe_2$, m* – ефективна маса дірок, φ_b – висота бар'єра, h – постійна Планка. J_s, як екстраполяційна величина густини струму при нульовій напрузі, знаходиться в межах $5,28 \cdot 10^{-6}$ –

Таблиця 1.

Деякі світлові і темнові параметри бар'єрів Шоткі In/p-$CuInSe_2$ при різних температурах.

Параметри	Температура				
	240 К	255 К	274 К	296 К	324 К
J_o, А/см^2				$5,78 \cdot 10^{-5}$	
R_s темновий, Ом·см^2				0,32	
R_{sh} темновий, Ом·см^2	$5,28 \cdot 10^{-6}$	$8,71 \cdot 10^{-6}$	$1,78 \cdot 10^{-5}$	436	$9,9 \cdot 10^{-5}$
R_s світловий, Ом·см^2	0,49	0,42	0,36	0,25	0,35
R_{sh} світловий, Ом·см^2	1199	927	846	210	328
V_{oc}, В				0,2	
J_{sc}, мА/см^2				4,7	

Таблиця 2.

Степеневий показник m і діодний коефіцієнт n, отримані з аналізу вольт-амперних характеристик при різних температурах.

Температура, K	Обернене зміщення, B			Пряме зміщення, B		
	|V|>3	1,5<|V|<3	|V|<1,5	0 <V<0,2	0,2 <V<0,5	V>0,5
240	m = 3,5	m = 1,56	m = 1,02	m = 1,1	n = 3,0	m = 2,5
255	m = 3,4	m = 1,60	m = 1,05	m = 1,07	n = 2,6	m = 2,2
274	m = 3,37	m = 1,54	m = 1,09	m = 0,98	n = 2,4	m = 2,0
296	m = 2,6	m = 1,50	m = 1,04	m = 0,96	n = 2,26	m = 2,0
324	m = 2,7	m = 1,48	m = 1,01	m = 1,27	n = 1,78	m = 2,0

$9{,}9\cdot10^{-5}$ Асм$^{-2}$ в залежності від температури (див. табл. 1). Коефіцієнт n, визначений з нахилу кривої Ln(J) від V, змінюється від 1,78 до 3,0. В області низьких температур, де діодний коефіцієнт має найбільше значення, присутній тунельно-рекомбінаційний механізм струмопереносу. При температурах вищих кімнатної, коли $n \approx 2$, струм носить рекомбінаційний характер, а при ще вищих температурах проходження струму поступово набирає надбар'єрного характеру (термоелектронна емісія), що пов'язано зі зменшенням потенціального бар'єру. Слід відмітити, що в механізми струмопроходження дає внесок й деяке тунелювання носіїв, так як криві ВАХ не сильно змінюються з температурою.

При напругах $0{,}5 < V < 1$ В чітко проявляється квадратична залежність струму (рис. 2). Цей факт свідчить про присутність струмів, обмежених просторовим зарядом в режимі рухливості (безпастковий квадратичний закон) [5,6]:

$$J = \frac{9\varepsilon\varepsilon_0\mu A}{8L^3}V^2, \qquad (4)$$

де μ – рухливість дірок.

Необхідно відмітити, що присутність струмів, обмежених просторовим зарядом, як при прямих так і обернених зміщеннях вже спостерігалась для досліджуваного матеріалу [5].

При великих прямих зміщеннях відбувається компенсація вбудованого потенціалу V_{bi} прикладеною зовнішньою напругою V. Тому надлишок напруги V над V_{bi} спадає в основному на R_s. Отже, при великих прямих струмах справедливим є наступне співвідношення:

$$J \cong \frac{V - V_{bi}}{R_s}. \qquad (5)$$

Формула (5) описує пряму лінію, котангенс кута нахилу якої дає значення R_s. Визначені значення

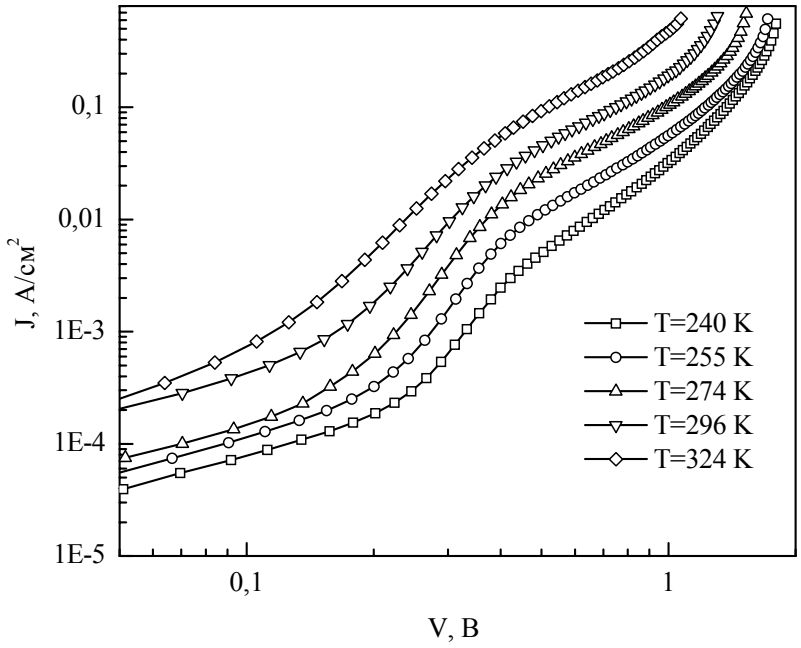

Рис. 2. Прямі вітки ВАХ бар'єрів Шоткі In/p-$CuInSe_2$ при різних температурах, побудовані у логарифмічному масштабі.

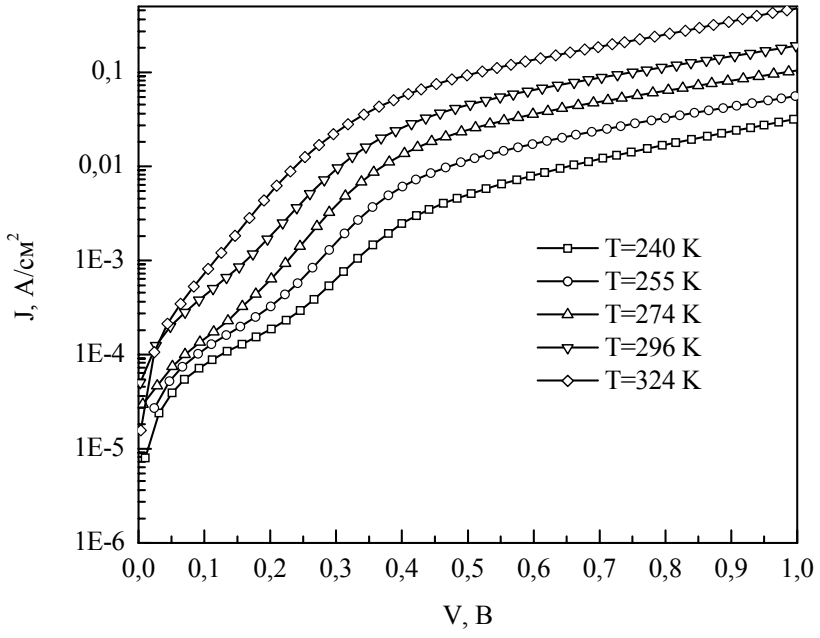

Рис. 3. Прямі вітки ВАХ бар'єрів Шоткі In/p-$CuInSe_2$ при різних температурах, побудовані у напівлогарифмічному масштабі.

послідовного опору в інтервалі температур 240-324 К приведені в таблиці 1. Деяке зростання послідовного опору при 324 К пов'язане в основному з зростанням опору напівпровідника, що підтверджується характером вимірів температурної залежності електропровідності на контрольних зразках.

Обернені струми, як видно з рисунка 4, підкоряються закону $J \sim V^m$ в усьому діапазоні напруг (див. табл. 2).

Для зміщень $0 < V < -1{,}5$ В характерна лінійна слабка температурна залежність ВАХ. Тому проходження струму відповідає або тунельному механізму або описується (2).

В інтервалі напруг $-1{,}5 < V < -3$ В криві logJ - logV задаються степеневою залежністю $J \sim V^{1{,}48 \div 1{,}6}$, що описується законом Чайлда-Лангмюра

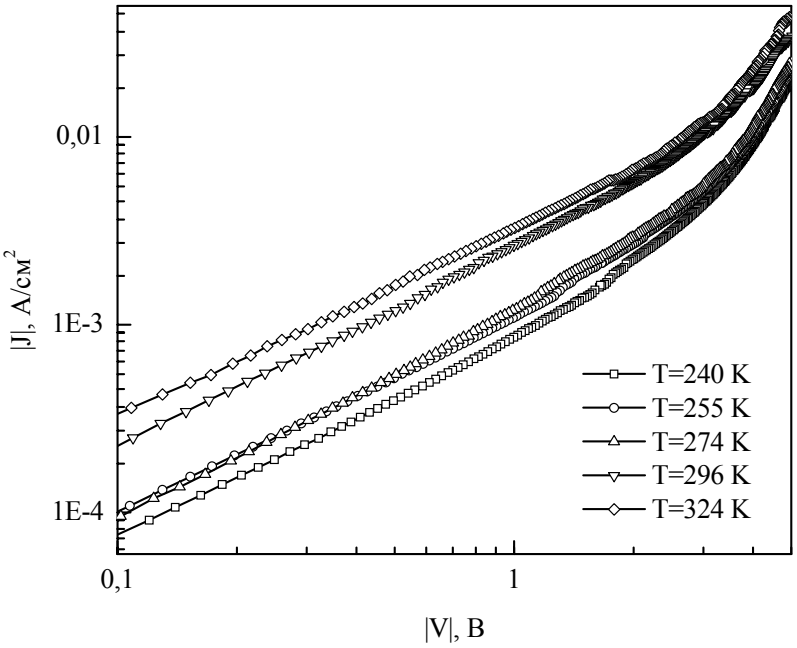

Рис. 4. Обернені вітки ВАХ бар'єрів Шоткі In/p-$CuInSe_2$ при різних температурах, побудовані у логарифмічному масштабі.

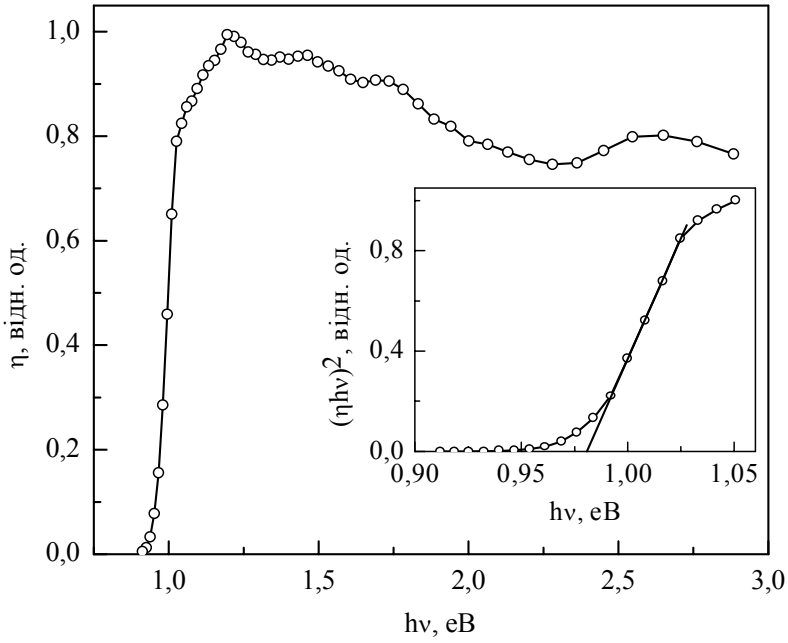

Рис. 5. Залежність відносної квантової ефективності фотоперетворення η від hν для бар'єрів Шоткі In/p-$CuInSe_2$. На вставці представлено залежність $(\eta h\nu)^2$ від hν для визначення E_g.

(струми обмежені просторовим зарядом в балістичному режимі) [5,6]:

$$J = \frac{4\varepsilon}{9L^2}\left(\frac{2q}{m^*}\right)^{1/2} V^{3/2}, \qquad (6)$$

При більших обернених зміщеннях степеневий показник зростає до $2{,}6 < m < 3{,}5$. Для цієї ситуації описати залежність струму від напруги можна при врахуванні неперервного (експоненціального) розподілу пасток по енергіях [6]:

$$J \approx q\mu N_\upsilon \left(\frac{\varepsilon}{qN_0 kT_t}\right)^m \frac{1}{L^{2m+1}} V^{m+1}, \qquad (7)$$

де N_υ – ефективна густина станів у валентній зоні, $N_0 = N_t(E)/\exp[-E/kT_t]$, $N_t(E)$ – концентрація рівнів прилипання, що приходиться на одиницю енергії, T_t – температурний параметр.

З аналізу вольт-фарадних характеристик було знайдено величину вбудованого потенціалу V_{bi}, яка при кімнатній температурі дорівнювала 0,35 еВ. З врахуванням обчисленої глибини залягання рівня Фермі, значення φ_b для отриманих структур знаходиться в межах 0,45 – 0,48 еВ при 296 К.

Висоту бар'єра також можна знайти з виразу [7]:

$$\varphi_b = \frac{kT}{q}\ln\left(\frac{A^*T^2}{J_s}\right). \qquad (8)$$

Використовуючи розраховані вище величини, значення φ_b при кімнатній температурі складає ~0,65 еВ.

Зауважимо, що визначення φ_b згідно (8) не є достатньо точним через відхилення фактора неідеальності від одиниці.

На рисунку 5 приведено спектральну залежність відносної квантової ефективності фотоперетворення η, що рівна відношенню фотоструму короткого замикання до числа падаючих фотонів.

Довгохвильовий край залежності η(hν) бар'єрів Шоткі при $h\nu \le 1$ еВ експоненціальний і характеризується $S = d(\ln\eta)/d(h\nu) \approx 50$ еВ$^{-1}$ крутизною що дозволяє рахувати міжзонні оптичні переходи прямими. Екстраполяція кривої $(\eta h\nu)^2$ до нуля (рис. 5, вставка) дозволяє отримати значення енергії, яке відповідає ширині забороненої зони $CuInSe_2$ $E_g = 0{,}98$ еВ, що цілком погоджується з літературними даними [4,5].

Досягнутий в досліджуваних діодах широкосмуговий фотовольтаїчний ефект свідчить про високу якість структур. Слід відмітити, що короткохвильовий спад η практично не проявляється. Повна ширина спектра квантової ефективності фотоперетворення на напіввисоті є доволі значною і рівна $\delta_{1/2} > 2$ еВ.

IV. Висновки

Бар'єри Шоткі отримувались методом термічного напилення плівки індію на монокристалічні зразки p-$CuInSe_2$. Аналіз температурних залежностей ВАХ в області прямих зміщень показує наявність трьох основних механізмів струмопереносу: термоелектронна емісія, рекомбінаційний та тунельно-рекомбінаційний. Поведінка обернених віток ВАХ характерна для струмів, обмежених просторовим зарядом. Фотовольтаїчні вимірювання свідчать про широкосмуговий характер спектрального контуру фотоструму.

Одержані бар'єри та приведені результати експериментальних досліджень показують перспективність даного напрямку і при відповідній оптимізації технологічних і фізичних параметрів можуть привести до суттєвого покращення фотоелектричних показників, так як це було зроблено нами в [8].

Ковалюк З.Д. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Орлецький В.Б. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник;
Сидор О.М. – аспірант;
Нетяга В.В. – молодший науковий співробітник.

[1] H.-W. Schock. Solar cells based on $CuInSe_2$ and related compounds: recent progress in Europe // *Solar Energy Materials & Solar Cells,* **34**, pp. 19–26 (1994).
[2] C.F. Gay, R.R. Potter, D.P. Tanner, B.E. Anspaugh. Radiation effects on thin film solar cells // *Proceeding of the 17th IEEE Photovoltaic Specialists Conference,* p. 151 (1984).
[3] В.И. Стриха, С.С. Кильчицкая. *Солнечные элементы на основе контакта металл – полупроводник.* Энергоатомиздат, СПб., 136 с. (1991).
[4] М.А. Магомедов, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь. Фотоэлектрические свойства диодов Шоттки In–p-$CuInSe_2$ // *ФТП*, **26**(11), сс. 1996–2000 (1992).
[5] E. Hernandez. Space-charge-limited current effects in p-type $CuIn_{0.8}Ga_{0.2}Se_2$/In Schottky diodes // *Cryst. Res. Tech.,* **33**(2), pp. 285–289 (1998).
[6] М. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах.* Мир, М., 416 с. (1973).
[7] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов: В 2-х книгах. Кн. 2. Мир, М., 456 с. (1984).
[8] S.I. Drapak, Z.D. Kovalyuk, V.V. Netyaga, V.B. Orletskii. Radiation stable photodetectors based on layered III-VI compounds // *Proceedings of International conference "Science for materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges",* Kyiv, Ukraine, pp. 129–130 (2002).

Z.D. Kovalyuk, V.B. Orletskyy, O.M. Sydor, V.V. Netyaga

Research electrical and optical behaviour Barriers Shottki In/p-$CuInSe_2$

Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, Chernivtsi branch,
5, I. Vilde Str., Chernivtsi, 58001, Ukraine

The Schottky barriers are made by thermal evaporation indium on p-type $CuInSe_2$ single crystals. The temperature dependences of current-voltage characteristics and relative quantum efficiencies are discussed; current transport mechanisms of the prepared diodes are interpreted. It is shown that the received surface-barrier structures are perspective as photoconverters of solar radiation.