

Володимир Божко,
Олексій Новосад,
Василь Козер,
Неоніла Божко,
Віктор Кулик

Випрямні та фотоелектричні властивості поверхнево-бар'єрних структур, отриманих термообробкою монокристалів $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$

У роботі отримані поверхнево-бар'єрні структури на основі монокристалів твердого розчину n- $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ ($x=0-20$). Досліджено вольт-амперні характеристики та фотоелектричні властивості структур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{n-Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$. Обговорено механізми проходження електричного струму через $\text{In}_2\text{O}_3/\text{n-Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ та особливості їх спектрального розподілу фотонапруги.

Ключові слова: монокристали, поверхнево-бар'єрні структури, вольт-амперна характеристика, фотовольтаїчний ефект.

Постановка наукової проблеми та її значення. Нині багато дослідників приділяють увагу пошуку нових перспективних матеріалів як головному джерелу розширення функціональних можливостей приладів напівпровідникової електроніки. Магістральним напрямом у вирішенні цього завдання виявилося застосування багатокомпонентних матеріалів і твердих розчинів на їх основі. Зумовлено це тим, що багатьом із них властива залежність фізичних властивостей від атомного складу і дефектності кристалічної решітки. Важливе місце серед багатокомпонентних напівпровідникових матеріалів займають халькогенідні сполуки з алмазоподібною структурою. До них відносять тернарні $\text{A}_1\text{C}_{\text{II}}\text{X}_2$ напівпровідники, які є похідними від сполук типу $\text{B}_{\text{II}}\text{X}$ (X-S, Se, Te).

Монокристали CuInSe_2 , а також тверді розчини на їх основі, часто використовують як матеріали поглинаючого шару тонкоплікових гетеропереходів сонячних елементів [11; 12; 15]. Варто зазначити, що ефективність фотоелектричних перетворювачів на основі CuInSe_2 залежить і від типу гетеропереходу, так і від методу його отримання. У зв'язку із цим кількість наукових праць із розробки нових технологій отримання та дослідження електричних і фотоелектричних процесів у різних типах енергетичних бар'єрів на сполуках CuInSe_2 та на основі їх твердих розчинів постійно зростає. Представлена робота належить даному актуальному напрямку і присвячена першим дослідженням випрямних та фотоелектричних властивостей бар'єрних структур оксид-твірдий розчин $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$.

Мета і завдання статті. Мета статті – методом відпалу в повітряному середовищі монокристалів $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ отримати поверхнево-бар'єрні структури оксид-твірдий розчин $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$. Провести дослідження їх випрямних та фотоелектричних властивостей. Завдання – на основі даних, отриманих із експериментальних дослідень, встановити основні електричні та фотоелектричні параметри поверхнево-бар'єрних структур. Із аналізу вольт-амперних характеристик зробити висновки про механізми проходження струму через енергетичні бар'єри.

Методика і техніка експерименту. Технологія вирощування та результати рентгеноструктурних досліджень твердого розчину $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ n-типу провідності представлений в роботі [10]. Для вирощування монокристалів використовувався горизонтальний варіант методу Бріджмена–Стокбаргера. Детально схема установки і процес вирощування подібних кристалів даним методом описані в [13; 14]. Досліджувані монокристали відповідали компонентному складові 5, 10, 15 і 20 мол. % ZnIn_2Se_4 .

Із [5; 7; 9] відомо, що при взаємодії монокристалів CuInSe_2 з киснем повітряного середовища при $T=400-700$ °C можна утворити контакт CuInSe_2 з шаром широкозонного оксиду In_2O_3 n-типу провідності. Для одержання поверхнево-бар'єрних структур шляхом шліфування й полірування алмазними пастами різної зернистості виготовлялися зразки у формі прямокутних пластин зі злитків, отриманих при вирощуванні твердих розчинів $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$. Середні розміри пластин становили ~ $3\times 4\times 1$ mm³. Термообробку пластин проводили за температури $T=550$ °C протягом часу $t=25$ хв.

Охолоджувалися зразки до кімнатної температури так само, як і в роботі [7], зі швидкістю 300 К/хв. У результаті на поверхні монокристалів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ утворилися однорідно забарвлени прозорі шари фіолетового кольору. Після завершення термообробки утворені шари видаляли з усіх сторін пластини, крім однієї.

Таким чином, з урахуванням літературних даних [5; 7; 9], можна стверджувати, що отримані структури є контактами n-In₂O₃ і сполук n-CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ різного компонентного складу.

Для проведення досліджень електричних і фотоелектрических властивостей на отримані структури наносили точкові контакти зі струмопровідного лаку на основі срібла. Попередні дослідження вольт-амперних характеристик (ВАХ) на зразках CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ (без бар'єрів) показали, що контакти є омічними і нейтральними щодо освітлення. Випрямні властивості бар'єрних структур на основі монокристалів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ досліджували на стандартних установках. Дослідження спектрального розподілу фотонапруги здійснювали на монохроматорі МДР-206 із датчиком на основі Si-фотоприймача. Джерелом фотозбудження слугувала галогенна лампа. Потужність падаючого на зразок світла оцінювали вимірювачем оптичної потужності ИМО-2Н.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Результати експериментальних досліджень деяких електрических, оптических та фотоелектрических властивостей монокристалів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ та бар'єрних структур In₂O₃/CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ представлена в наших роботах [1–3; 10] і табл. 1. Слід відзначити, що особливістю електрических властивостей твердих розчинів CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ є зменшення питомої електропровідності монокристалів при збільшенні вмісту другої компоненти в сполуці (табл. 1) та близький до виродженого стан сплавів із 5 і 10 мол.% ZnIn₂Se₄ [3; 10]. Згідно з [2], за температур, близьких до кімнатної, монокристиали твердого розчину CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ виявилися практично нефоточутливими. При збільшенні вмісту ZnIn₂Se₄ ширина забороненої зони (E_g) сполук зростала (табл. 1). Представлені в табл. 1 значення E_g оцінювались за положенням краю оптичного поглинання при коефіцієнті поглинання α=350 см⁻¹.

Таблиця 1

Електричні та фотоелектричні властивості монокристалів Cu_{1-x}Zn_xInSe₂ та поверхнево-бар'єрних структур на їх основі при T≈300 K

<i>x</i>	$\sigma, (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	$\mu, \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$	n, cm^{-3}	E_g, eV	$R_0, \text{Ом}$	$U_0, \text{В}$	K
0,05	3,6	60	$3,82 \cdot 10^{17}$	1	780	0,6	2
0,10	3,3	35	$5,56 \cdot 10^{17}$	1,02	1570	1,2	6,7
0,15	0,14	130	$6,72 \cdot 10^{15}$	1,06	2200	6	4
0,20	$9,2 \cdot 10^{-3}$	70	$8,40 \cdot 10^{14}$	1,08	6100	9	2

На рис. 1 і 2 представлені типові ВАХ бар'єрних структур In₂O₃/CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ із вмістом 10 і 15 мол. % ZnIn₂Se₄. Для зразків із вмістом 5 і 20 мол. % ZnIn₂Se₄ результати досліджень ВАХ аналогічні. Прямому зміщенню досліджуваних структур відповідає від'ємний потенціал зовнішньої напруги на підложці n-Cu_{1-x}Zn_xInSe₂. Числове значення коефіцієнта випрямлення K, який визначався відношенням прямого струму до зворотного при сталій напрузі ($U \approx U_0$), подано в табл. 1. Із отриманих, таким чином, даних видно що кращими випрямними властивостями володіють структури In₂O₃/CuInSe₂–ZnIn₂Se₄ з 10–15 мол. % ZnIn₂Se₄.

Із ВАХ, представлених на рис. 1 і 2, видно, що деякі напрузі $U > U_0$ (табл. 1) пряма вітка ВАХ добре описується лінійним рівнянням

$$I = \frac{U - U_0}{R_0},$$

де U_0 – напруга відсікання, R_0 – послідовний опір.

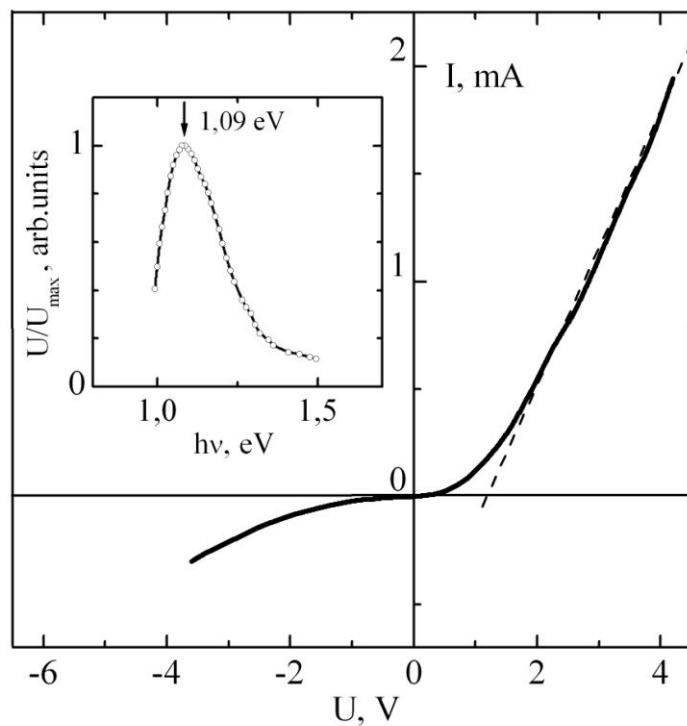


Рис. 1. Стационарна ВАХ поверхнево-бар'єрної структури $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ із вмістом 10 мол. % ZnIn_2Se_4 . На вставці її спектральний розподіл фотонапруги

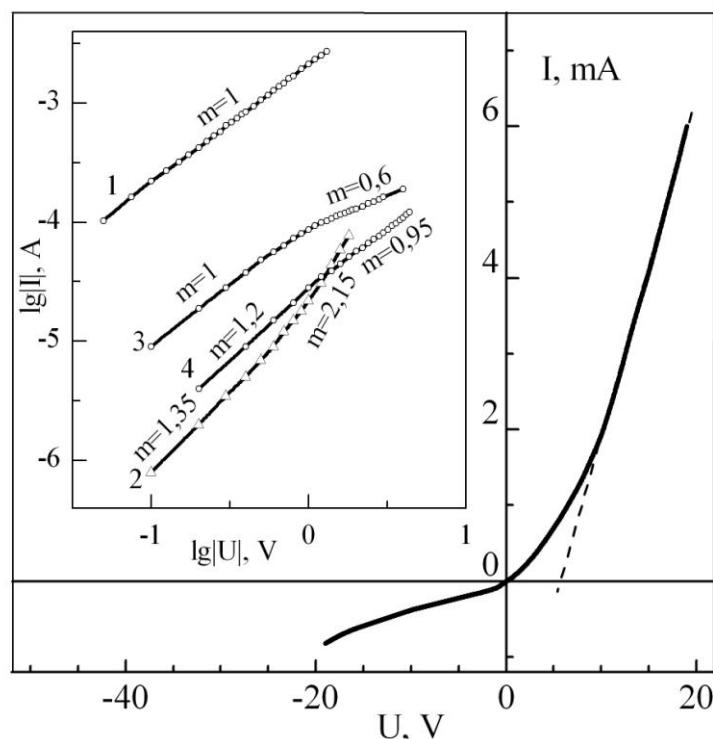


Рис. 2. Стационарна ВАХ поверхнево-бар'єрних структур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ із вмістом 15 мол. % ZnIn_2Se_4 . На вставці обернені вітки ВАХ структур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ із різним умістом « ZnIn_2Se_4 », мол %: 1–5; 2–10; 3–15; 4–20

Із представлених у табл. 1 даних видно, що залишковий опір R_0 і напруга відсікання U_0 залежать від компонентного складу монокристалів і збільшуються при зростанні вмісту $ZnIn_2Se_4$. Така поведінка параметрів R_0 і U_0 , на нашу думку, може зумовлюватися зменшенням питомої електропровідності монокристалів зі зростанням вмісту $ZnIn_2Se_4$ у твердому розчині (табл. 1).

Як видно з рис. 3, початкові ділянки прямих віток ВАХ добре спрямлюються в напівлогарифмічному масштабі. Це можна використати на користь того, що початкові ділянки ВАХ описуються звичайним діодним рівнянням [4; 8]

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eU}{\beta kT}\right) - 1 \right],$$

де k – стала Больцмана, T – абсолютна температура, I_0 – струм насиження, β – коефіцієнт неідеальності. Отримані нами великі значення коефіцієнта неідеальності ($\beta=5-20$) можуть бути наслідком впливу послідовного опору.

Обернені вітки стаціонарних ВАХ структур $In_2O_3/CuInSe_2-ZnIn_2Se_4$ в значному діапазоні напруг слідують степеневому закону

$$I \sim U^m.$$

За нахилом залежностей $I=f(U)$ в логарифмічному масштабі визначений показник степеня m . Установлені таким методом числові значення параметра m представлені на рис. 2.

Слабка, практично лінійна ($m \approx 1$), залежність сили струму від напруги в поверхнево-бар'єрних структурах $In_2O_3/CuInSe_2-ZnIn_2Se_4$ з 5 мол.% $ZnIn_2Se_4$ відповідає або тунельному механізму проходження електричного струму, або струму, обмеженому просторовим зарядом у режимі насиження швидкості [6; 8]. Слід відзначити, що подібні залежності сили струму від напруги спостерігаються і в структурах на монокристалах із вмістом 15–20 мол.% $ZnIn_2Se_4$.

Отриману майже квадратичну ($m \approx 2,15$) залежність струму від напруги, при напругах $1 < U < 2$ В, у зразках із 10 мол. % $ZnIn_2Se_4$ можна пов'язати з наявністю струмів, обмежених просторовим зарядом у режимі рухливості [6; 8]. При зменшенні величини зворотної напруги ($0 < U < 1$ В) відбувається зменшення m до значення $\sim 1,35$, що наближено можна описати законом Чайлда-Лангмюра, який характеризує струми, обмежені просторовим зарядом у балістичному режимі [13; 15].

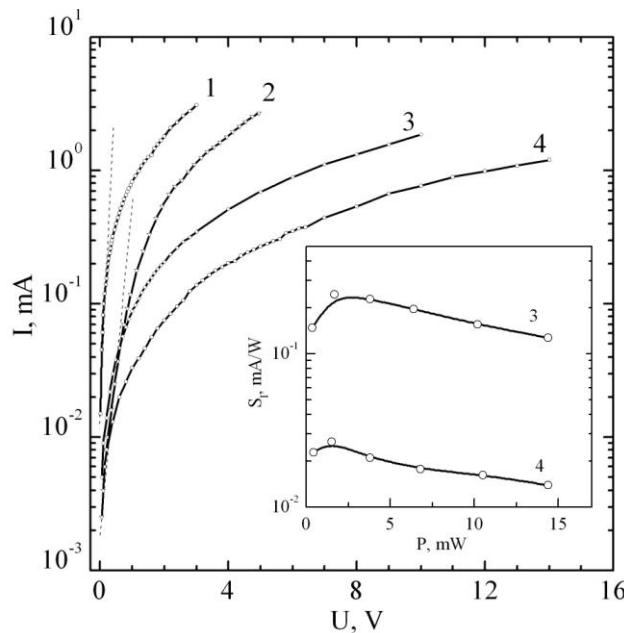


Рис. 3. Прямі вітки ВАХ-структур $In_2O_3/CuInSe_2-ZnIn_2Se_4$ з різним умістом « $ZnIn_2Se_4$ », мол %: 1–5; 2–10; 3–15; 4–20. На вставці залежність струмової чутливості від потужності падаючого на зразок світла

Під час освітлення бар'єрних структур із боку оксидної плівки відтворювано спостерігався фотовольтаїчний ефект, полярність якого узгоджується з напрямком випрямлення. Типова спектральна залежність фотонапруги досліджуваних структур представлена на рис. 1. Особливістю спектрів фотонапруги є наявність одного максимуму з шириною на половині висоти $\sim 0,2\text{--}0,3$ еВ і зсув максимумів у короткохвильову область електромагнітного спектру при збільшенні вмісту ZnIn_2Se_4 в твердому розчині. Зміщення максимумів у короткохвильову область може зумовлюватися зростанням E_g (табл. 1) сплавів зі збільшенням умісту ZnIn_2Se_4 . Максимальна вольтова ($S_U \approx 4$ В/Вт) і струмова ($S_I \approx 0,25$ мА/Вт) чутливості досягнуті в поверхнево-бар'єрних структурах на монокристалах $\text{CuInSe}_2\text{--ZnIn}_2\text{Se}_4$, що містять 15 мол. % ZnIn_2Se_4 . Залежність струмової чутливості від потужності світла, що падає на зразок, представлена на рис. 3. Максимуми значень S_U і S_I спостерігалися за невеликої інтенсивності освітлення плівок (вставка до рис. 3).

Висновки та перспективи подальшого дослідження. Отже, дослідження ВАХ показали, що поверхнево-бар'єрні структури $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CuInSe}_2\text{--ZnIn}_2\text{Se}_4$ володіють випрямними властивостями. Коефіцієнт випрямлення при напрузі, близькій до напруги відсікання (U_0) для структур на монокристалах різного компонентного складу, змінювався в межах від 2 до 7. Кращими випрямними властивостями володіють структури на основі $\text{CuInSe}_2\text{--ZnIn}_2\text{Se}_4$ з 10–15 мол. % ZnIn_2Se_4 . При освітленні структур із боку плівки In_2O_3 відтворювано спостерігався фотовольтаїчний ефект. Вольтова та струмова чутливості кращих структур на основі $\text{CuInSe}_2\text{--ZnIn}_2\text{Se}_4$ з 15 мол. % ZnIn_2Se_4 становили $S_U \approx 4$ В/Вт і $S_I \approx 0,25$ мА/Вт, максимум спектра фотонапруги відповідав енергії квантів світла 1,12 еВ.

Також слід зазначити, що оптимізація процесів одержання може відкрити технологічні можливості істотного покращення фотоелектричних і випрямних властивостей поверхнево-бар'єрних структур на основі монокристалів твердих розчинів $\text{CuInSe}_2\text{--ZnIn}_2\text{Se}_4$.

Джерела та література

1. Вплив структурних дефектів технологічного походження на електричні та фотоелектричні властивості твердого розчину $\text{CuInSe}_2\text{--ZnIn}_2\text{Se}_4$ / В. Кажукаускас, О. В. Новосад, В. В. Божко [та ін.] // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фізичні науки. – 2012. – № 16. – С. 28–34.
2. Photoelectrical properties and magnetoopposite of CuInSe₂-ZnIn₂Se₄ and CuInS₂-ZnIn₂S₄ / Г. Є. Давидюк, В. В. Божко, О. В. Новосад [та ін.] // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фізичні науки. – 2009. – № 18. – С. 19–25.
3. Особливості електропровідності, термо-ЕРС та оптичного поглинання твердих розчинів $\text{CuInSe}_2\text{--ZnIn}_2\text{Se}_4$ та $\text{CuInS}_2\text{--ZnIn}_2\text{S}_4$ / В. В. Божко, Г. Є. Давидюк, О. В. Новосад [та ін.] // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фізичні науки. – 2008. – № 18. – С. 3–10.
4. Гаман В. И. Физика полупроводниковых приборов / В. И. Гаман. – Томск : Изд-во Томского ун-та, 1989. – 336 с.
5. Влияние термического окисления на электропроводимость и фоточувствительность структур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CuInSe}_2$ / М. А. Абдуллаев, И. К. Камишов, Дж. Х. Магамедова, П. П. Хохлачев // Неорг. мат. – 2007. – Т. 43, № 12. – С. 1424–1428.
6. Ламперт М. Инжекционные токи в твердых телах / М. Ламперт, П. Марк. – М. : Мир, 1973. – 416 с.
7. Получение и свойства изотипных гетероструктур на основе n-CuInSe₂ // М. А. Магомедов, Г. А. Медведкин, В. Ю. Рудь, Ю. В. Рудь / ФТП. – 1992. – Т. 26, № 3. – С. 556–558.
8. Зи С. Физика полупроводниковых приборов : в 2 кн. Кн. 2 / С. Зи. – М. : Мир, 1984. – 456 с.
9. Effect of the preparation procedure and In_2O_3 thickness on the electrical and photovoltaic properties of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CuInSe}_2$ heterostructures / М. А. Abdullaev, I. K. Kamilov, D. Kh. Magomedova [at al.] // Inorganic Materials. – 2004. – Vol. 40, № 11. – P. 1181–1185.
10. Electrical and optical properties of solid solutions $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ ($x=0,05\text{--}0,2$) / V. V. Bozhko, G. Ye. Davydyuk, O. V. Parasyuk [at al.] // Ukr. J. Phys. – 2010. – Vol. 55, № 3. – P. 312–316.
11. Schock H. W. Solar cells based on CuInSe₂ and related compounds: recent progress in Europe / H. W. Schock // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. – 1994. – Vol. 34, № 1–4. – P. 19–26.
12. Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin films by two-stage selenization processes using Se–Ar gas / V. Alberts, J. H. Schon, M. J. Witcomb [at al.] // J. Phys. D. – 1998. – Vol. 31, № 20. – P. 2869–2866.
13. Single crystal growth and properties of γ -phase in the CuInSe₂+2CdS ⇌ CuInS₂+2CdSe reciprocal system / Y. E. Romanyuk, K. M. Yu, W. Walukiewicz [at al.] // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. – 2008. – Vol. 92, № 11. – P. 1495–1499.
14. Single crystal growth and properties of the γ -phase in the CuInSe₂–2CdTe system / O. V. Parasyuk, Z. V. Lavrynyuk, O. F. Zmiy, Y. E. Romanyuk // J. Cryst. Growth. – 2009. – Vol. 311, № 8. – P. 2381–2384.
15. ZnO/CdS/CuInSe₂ thin-film solar cells with improved performance / L. Stolt, J. Hodstrom, J. Kessler [at al.] // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 62, № 6. – P. 597–600.

Божко Владимир, Новосад Алексей, Козер Василий, Божко Неонила, Кулик Виктор. Выпрямительные и фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных структур, полученных термообработкой монокристаллов $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$. Получены и исследованы фоточувствительные структуры на монокристаллах твердого раствора $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ n-типа проводимости. Фоточувствительные поверхностно-барьерные структуры получены термообработкой монокристаллов n- $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ ($x=0\text{-}20$) при $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$ на протяжении 30 минут в воздушной среде. Охлаждались образцы со скоростью 300 К/мин, в следствии чего на поверхности образцов образовались однородно окрашенные слои фиолетового цвета, которые удалялись со всех сторон, кроме одной.

Исследования стационарных ВАХ показали, что поверхностно-барьерные структуры воспроизведимо проявляют выпрямленные свойства. Коэффициент выпрямления изменялся от ~2 до 7. Лучшими выпрямленными свойствами обладали структуры на монокристаллах $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ с 10–15 мол. % ZnIn_2Se_4 . При освещении интегральным светом галогенной лампы наблюдался фотовольтаический эффект. Вольтовая фоточувствительность лучших структур составляла $S_u \approx 4 \text{ В/Вт}$ при $T \approx 300 \text{ K}$.

Ключевые слова: монокристаллы, барьерные структуры, вольт-амперная характеристика, фотовольтаический эффект.

Bozhko Volodymyr, Novosad Oleksiy, Kozer Vasyl, Bozhko Neonila, Kulik Viktor. Rectifiers and Photoelectric Properties of Surface-barrier Structures, Obtained by Heat-treatment of $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ Single Crystals. In this work photosensitive structure on $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ solid solution single crystals with n-type of conductivity has been produced and studied. Photosensitive surface-barrier structures were produced by heat-treatment of monocrystalline n- $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{InSe}_2$ ($x=0\text{-}20$) plates in air at temperatures near $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ for $t \approx 25$ min. Then the crystals were cooled down to room temperature at a rate of 300 K/min. As a result, on the $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ plates homogeneously colored layers of purple were formed. After heat treatment the formed layers were removed from all sides except one. Studies of the stationary current-voltage characteristics have shown that surface-barrier structures have rectifying properties. Rectification coefficient was in the range of ~2 to 7. Best rectifying properties are typical for the structures based on $\text{CuInSe}_2\text{-ZnIn}_2\text{Se}_4$ with 10–15 mol. % ZnIn_2Se_4 . When illuminated using integral light of halogen lamp, photovoltaic effect was observed. The photosensitivity of the best structures reached $S_u \approx 4 \text{ V/W}$ at $T \approx 300 \text{ K}$.

Key words: single crystals, surface-barrier structures, current-voltage characteristics, photovoltaic effect.

Стаття надійшла до редколегії
29.10.2013 р.

УДК 621.315.592

Андрій Кевшин

Люмінесцентні властивості халькогенідних стекол, легованих рідкоземельними елементами

У статті досліджено особливості люмінесцентних властивостей халькогенідних склоподібних напівпровідників (XCH), легованих іонами рідкоземельних елементів (РЗЕ). Вважається, що фотолюмінесценція в таких матеріалах може збуджуватися шляхом прямого перерозподілу заселеності внутрішніх 4f рівнів або збудженням матриці скла світлом з енергією порядку оптичної ширини енергетичної щілини XCH та її передачею РЗЕ.

Ключові слова: склоподібні сплави, фотолюмінесценція, рідкоземельні елементи.

Постановка наукової проблеми та її значення. Досягнення науки в галузях лазерної техніки й оптоелектроніки висувають у пріоритетні напрями одержання та дослідження стекол, активованих рідкоземельними елементами – неодимом, празеодимом, ербієм, ербієм/ітербієм і т. д. Інтенсивне вивчення люмінесценції ербійвмісних XCH зумовлене тим, що довжина хвилі найбільш інтенсивного максимуму фотолюмінесценції (ФЛ) іона Er^{3+} (1,54 мкм) потрапляє в мінімум поглинання кварцового оптичного волокна. Інтерес до цих матеріалів пов’язаний також із простим і дешевим способом уведення ербію, порівняно слабким температурним гасінням ербієвої люмінесценції та відсутністю в їх коливальному спектрі високоенергетичних фононів. На сьогодні проблема