Механизмы протекания тока и фоточувствительность структур n-ZnO: Al/CuPc/p-Cu(In,Ga)Se₂

© Г.А. Ильчук, С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев, В.Ю. Рудь * ¶, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков

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

194021 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11 мая 2004 г. Принята к печати 17 мая 2004 г.)

Методами вакуумной сублимации фталоцианина меди на поверхность тонких пленок p-Cu(In,Ga)Se $_2$ и магнетронного осаждения на их поверхность пленок n-ZnO:Al получены первые фоточувствительные структуры n-ZnO:Al/CuPc/p-Cu(In,Ga)Se $_2$. Исследованы стационарные вольт-амперные характеристики структур. Обсуждаются механизмы токопереноса и процессы фоточувствительности тонкопленочных структур. Сделан вывод о перспективах их применения при создании широкодиапазонных $(1.2-3.3\, {\rm yB})$ тонкопленочных фотопреобразователей.

Исследование тройных алмазоподобных соединений A^IB^{III}C^{VI} привело к созданию структур ZnO/CdS/ Cu(In,Ga)Se2 с рекордной для тонкопленочных солнечных элементов квантовой эффективностью фотопреобразования $\eta = 19.2\%$ и экстраординарной радиационной стойкостью [1–3]. Наличие токсичного кадмия в составе этих структур побуждает исследователей к поиску кандидатов на замену барьерной компоненты CdS [2]. Недавно нами была обнаружена возможность привлечения к созданию фоточувствительных структур пленок синтетического фталоцианина меди CuPc, полупроводниковые свойства которого известны достаточно давно [4–6]. Настоящая работа посвящена первым исследованиям фотоэлектрических свойств тонкопленочных структур n-ZnO: Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se₂, в которых в качестве барьерной компоненты использованы пленки фталоцианина меди.

1. При получении фоточувствительных структур использовались тонкие ($d\approx 2\,\mathrm{mkm}$) поликристаллические пленки $\mathrm{CuIn}_x\mathrm{Ga}_{1-x}\mathrm{Se}_2$ p-типа проводимости, выращенные на стеклянных подложках, покрытых подслоем чистого молибдена ($d\approx 1\,\mathrm{mkm}$). Данные элементного анализа пленок $\mathrm{CuIn}_x\mathrm{Ga}_{1-x}\mathrm{Se}_2$ показали, что значение x у разных пленок лежит в диапазоне 5-8% и контролируется условиями их получения, тогда как вдоль поверхности каждой пленки значение x в пределах погрешности остается практически постоянным, что свидетельствует о достаточно хорошей гомогенности вещества.

Осаждение пленок фталоцианина CuPc на поверхность пленок твердого раствора $Cu(In,Ga)Se_2$ осуществлялось вакуумной термической сублимацией при температуре подложки около $50^{\circ}C$. Пленки фталоцианина однородно окрашены в синий цвет, а их поверхность была зеркально-гладкой. Пленки CuPc обладают высокой адгезией по отношению к постростовой поверхности $Cu(In,Ga)Se_2$. Толщина пленок CuPc достигала ~ 0.5 мкм. Далее, методом магнетронного распыления спеченной мишени ZnO с добавкой ~ 2.5 вес %A1 в

атмосфере аргона на постростовую поверхность CuPc осаждалась пленка ZnO:Al, которая была высокопроводящей ($50\,Om/cm^2$) и прозрачной в области длин волн $0.365-1.0\,$ мкм. Концентрация свободных электронов в таких пленках с толщинами до $1\,$ мкм составляла $\sim 10^{20}\,$ см $^{-3}\,$ при $300\,$ K. Наружная поверхность осажденных на $CuPc\,$ пленок $ZnO:Al\,$ обычно оказывается зеркально-гладкой, а цвет определялся их толщиной.

2. Исследования стационарных вольт-амперных характеристик (BAX) показали, что полученные впервые структуры n-ZnO: Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se $_2$ обладают четким выпрямлением (рис. 1, кривая I). Пропускное направление в этих структурах отвечает минусу напряжения внешнего смещения на фронтальной пленке n-ZnO: Al, как и в случае известных солнечных элементов ZnO: Al/CdS/Cu(In,Ga)Se $_2$ [6]. Следовательно, можно полагать, что органический полупроводник CuPc в функциональном отношении выполняет роль энергетического барьера в контакте с поверхностью Cu(In,Ga)Se $_2$, как мы и ожидали, предприняв замену CdS на CuPc в таких структурах (см. вставку к рис. 1).

Наряду с ВАХ структур n-ZnO: Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se2 измерялись также характеристики входящих в их состав гетероструктур CuPc/Cu(In,Ga)Se2 (рис. 1, кривая 2) и n-ZnO: Al/CuPc (рис. 1, кривая 3). Пропускное направление в структуре n-ZnO: Al/CuPc соответствует минусу напряжения смещения на ZnO, тогда как в структуре CuPc/Cu(In,Ga)Se2 — минусу на CuPc. В результате активные области обеих компонент структуры n-ZnO: Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se2, т.е. n-ZnO: Al/CuPc и CuPc/Cu(In,Ga)Se2, оказывались включенными последовательно таким образом, что направление выпрямления в них совпадает.

В рассмотренном механизме токопереноса мы также учли свойства гетероперехода n-ZnO: Al/p-Cu(In,Ga)Se₂. Как видно из рис. 1 (кривая 4), в таких структурах также имеет место эффект выпрямления, пропускное направление соответствует минусу внешнего смещения на пленке n-ZnO: Al. Видно, что введение пленки CuPc в структуру ZnO: Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se₂ не влия-

[¶] E-mail: rudvas@spbstu.ru

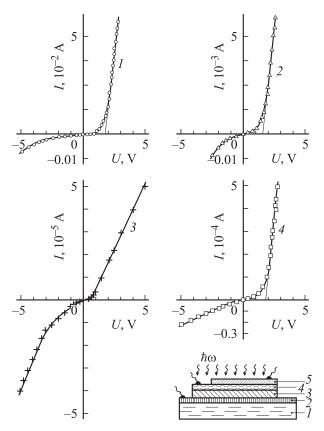


Рис. 1. Станционарные вольт-амперные характеристики структур n-ZnO:Al/CuPc/p-Cu(In,Ga)Se $_2$ (кривая I), CuPc/p-Cu(In,Ga)Se $_2$ (кривая I), I0 I1, I2, I2, I3, I4, I5, I5, I6, I7, I7, I8, I9, I10, I

ет на направление выпрямления, свойственное структуре ZnO:Al/p- $Cu(In,Ga)Se_2$.

На рис. 2 представлены стационарные BAX исследованных структур в полулогарифмическом масштабе. Из этих результатов следует, что начальная часть BAX подчиняется экспоненциальному диодному уравнению [6]

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{eU}{nkT}\right) - 1 \right],\tag{1}$$

где значения токов насыщения I_s и диодного показателя n для сравниваемых структур представлены в таблице. Из рис. 2 (кривая I) можно видеть, что наиболее четко экспоненциальная зависимость прямого тока представляется в структуре $ZnO:Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se_2$ и наблюдается в пределах около 4 порядков его изменения. Именно для этих структур диодный показатель на основании [6] может быть связан с рекомбинацией носителей в их активной области. В составляющих эту структуру гетеропереходах $CuPc/Cu(In,Ga)Se_2$ и ZnO:Al/CuPc, а также гетеропереходе $ZnO:Al/Cu(In,Ga)Se_2$ значение показателя n (см. таблицу) существенно превышает n=2, что позволяет сделать предположение о туннельно-рекомбинационной природе прямого тока в сравниваемых структурах. Для последнего гетероперехода, как видно из таблицы, можно отметить увеличение тока насыщения I_s по отношению к структуре ${\rm ZnO:Al/Cu}/{\rm Cu(In,Ga)Se_2}.$ Коэффициент выпрямления K для исследованных структур, определяемый как отношение прямого тока к обратному при одинаковых амплитудах смещения (см. таблицу, рис. 2), оказался наиболее высоким ($K\approx3200$ при $U=2.5\,{\rm B}$) именно для тонкопленочных структур ${\rm ZnO:Al/Cu}/{\rm Cu(In,Ga)Se_2}.$ Это обстоятельство наряду с наиболее низким значением n в этих структурах позволяет сделать вывод о том, что введение в состав тонкопленочных структур органических полупроводни-

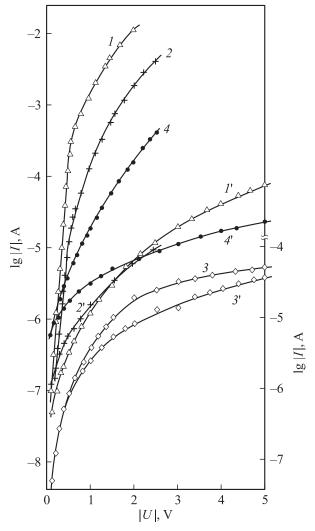


Рис. 2. Стационарные вольт-амперные характеристики структур n-ZnO:Al/CuPc/p-Cu(In,Ga)Se $_2$ (кривые I и I'), CuPc/p-Cu(In,Ga)Se $_2$ (кривые 2 и 2'), n-ZnO:Al/CuPc (кривые 3 и 3'), n-ZnO:Al/p-Cu(In,Ga)Se $_2$ (кривые 4 и 4') в полулогарифмическом масштабе. Прямые (кривые 1–4) и обратные (кривые 1'–4') ветви ВАХ. Для кривых 1, 1', 2, 2', 4, 4'—левая шкала, а для кривых 3, 3'— правая шкала тока при $T=300\,\mathrm{K}$.

Тип структуры	<i>K</i> *	$I_s, 10^{-8} \mathrm{A}$	n	R_0 , OM	U_0,B	$\hbar\omega^m$, \ni B	δ , эВ	$S_U^m, \mathbf{B}/\mathbf{B}_{\mathrm{T}}$
n-ZnO: Al/CuPc/p-Cu(In,Ga)Se ₂	3200 (2.5)	1	1.6	70	1.75	1.5 2.45	0.76 0.67	50
CuPc/p-Cu(In,Ga)Se ₂	300 (2)	2	3.3	630	1.6	1.5	0.44	0.02
n-ZnO: Al/CuPc	2 (2)	0.1	5.1	10 ⁵	0.6	1.5 2.45	0.44 0.4	5
n-ZnO: Al/ p -Cu(In,Ga)Se ₂	40 (2.5)	4	15-20	$6 \cdot 10^3$	~ 1.7	1.65	1.28	200

Фотоэлектрические свойства структур при $T = 300 \, \mathrm{K}$

Примечание. * В скобках дано напряжение смещения, В.

ков не ухудшает процесс токопереноса по сравнению с гетероструктурами на основе неорганических материалов, где необходимо точное согласование параметров кристаллических решеток и коэффициентов термического расширения пленок [7,8]. В случае использования веществ органической природы (на примере CuPc) это требование отпадает.

Как видно из рис. 1, с ростом напряжения прямого смещения выше некоторого значения темновой ток начинает следовать линейному закону

$$I = \frac{U - U_0}{R_0},\tag{2}$$

где напряжения отсечки U_0 и остаточного сопротивления R_0 для анализируемых различных структур приводятся в таблице. Близкие значения U_0 в структуpax ZnO: A1/CuPc/Cu(In,Ga)Se₂ и CuPc/Cu(In,Ga)Se₂, по-видимому, могут свидетельствовать, что свойства токопереноса в них в основном определяются высотой энергетического барьера на границе между $CuPc/Cu(In,Ga)Se_2$. В то же время значительное снижение U_0 для гетероперехода ZnO:Al/CuPc в таком случае может свидетельствовать о снижении высоты барьера на гетерогранице по отношению к CuPc/Cu(In,Ga)Se2. Очень важно также отметить достижение наиболее низкого значения сопротивления $R_0 \approx 70 \,\mathrm{Om}$ для структуры ZnO: Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se₂ по отношению к рассматриваемым выше. Это обстоятельство является также важным аргументом в пользу перспективности использования органических полупроводников (на примере CuPc) при создании тонкопленочных фотопреобразовательных структур.

На рис. 3 для сравниваемых тонкопленочных структур представлены также типичные стационарные BAX в двойном логарифмическом масштабе. Главным свойством этих структур является наличие обычных для неорганических полупроводников степенных зависимостей тока от напряжения $I \propto U^m$. На рис. 3 значение m приведено непосредственно у кривых при прямом и обратном смещениях. Для структур ZnO: A1/CuPc/Cu(In,Ga)Se₂ (рис. 3, кривые I и I') обратный ток до значений $U \leq 0.4\,\mathrm{B}$ характеризуется

показателем $m\approx 1$, что на основании [9] может быть отнесено к туннелированию носителей или ограничению пространственным зарядом в режиме насыщения скорости. Показатель $m\approx 1$ для обратных ВАХ наблюдался также в остальных структурах (рис. 3, кривые 2'-4') в разных диапазонах напряжений и, следовательно, может быть интерпретирован аналогично случаю структуры ZnO:Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se $_2$. Для структуры ZnO:Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se $_2$ и CuPc/Cu(In,Ga)Se $_2$, как видно из рис. 3, при обратных смещениях $U\geq 0.4\,\mathrm{B}$

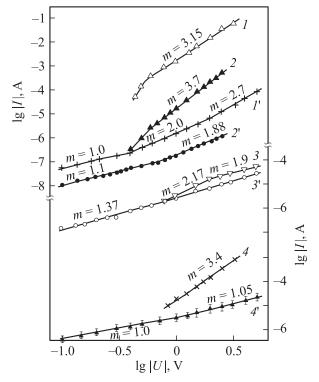


Рис. 3. Стационарные вольт-амперные характеристики структур n-ZnO:Al/CuPc/p-Cu(In,Ga)Se $_2$ (кривые I и I'), CuPc/p-Cu(In,Ga)Se $_2$ (кривые 2 и 2'), n-ZnO:Al/CuPc (кривые 3 и 3') и n-ZnO:Al/p-Cu(In,Ga)Se $_2$ (кривые 4 и 4') в двойном логарифмическом масштабе. Прямые (кривые 1-4) и обратные (кривые 1'-4') ветви ВАХ. Для кривых 1, 1', 2, 2' — левая шкала, а для кривых 3, 3', 4, 4' — правая шкала тока при $T=300\,\mathrm{K}$.

показатель $m \approx 2$, что обычно связывается с проявлением токов, ограниченных пространственным зарядом, в режиме подвижности [9]. При прямых смещениях $U > 0.4 \, {\rm B}$ рост тока оказывается более быстрым и ему соответствует показатель m = 3-3.7, что предполагает уже учет непрерывного (экспоненциального) распределения ловушек по энергиям [9]. В случае гетероперехода ZnO:Al/CuPc зависимость $I \propto U^m$ от полярности тока зависит слабо, а значения m соответствуют рассмотренным выше (рис. 3, кривые 3, 3'). Наконец, закономерности ВАХ для гетероперехода ZnO: Al/Cu(In,Ga)Se₂ (рис. 3, кривые 4, 4') весьма сходны с характерными для структуры ZnO: Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se2, что свидетельствует о близости механизмов токопереноса структур, созданных на различных по своей природе полупроводниках.

3. Освещение структур ZnO:Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se₂ сопровождается возникновением фотонапряжения, знак которого отвечает минусу на пленке ZnO:Al, согласуется с направлением выпрямления и не чувствителен к интенсивности излучения, энергии фотонов и положению светового зонда (диаметр зонда $\sim 0.3 \, \text{мм}$) на поверхности таких структур. Максимальные фотонапряжения холостого хода структур $ZnO:A1/CuPc/Cu(In,Ga)Se_2$ соответствуют значениям $U_{oc} \approx 100\,\mathrm{mB}$ и тока короткого замыкания $I_{sc} \approx 1\,\mathrm{mA}$ при плотности потока излучения лампы накаливания, равной 10 мВт/см². Максимальная вольтовая фоточувствительность S_u структур ZnO: Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se₂ составляет $\sim 50\,\mathrm{B/BT}$ (см. таблицу) и обычно достигается при их освещении со стороны пленки ZnO:Al. Следует также отметить, что знак фотонапряжения в структурах ZnO: Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se₂ совпадает с характерным для широко исследуемых и признанных структур ZnO:Al/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ [1], а также ZnO: Al/Cu(In,Ga)Se₂, т.е. в таких структурах пленка ZnO заряжается отрицательно. Тот факт, что в гетеропереходе CuPc/Cu(In,Ga)Se₂ пленка Cu(In,Ga)Se₂ заряжается положительно, а в случае ZnO: A1/CuPc пленка ZnO имеет отрицательный заряд, свидетельствует о включении барьеров в этих структурах таким образом, что их фотонапряжения суммируются, исключая возможность конверсии знака фотонапряжения.

На рис. 4 представлена типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ одной из структур ZnO: Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se2 при $T=300\,\mathrm{K}$ и освещении неполяризованным излучением со стороны пленки $n\text{-}\mathrm{ZnO}$: Al (кривая I). Спектр $\eta(\hbar\omega)$ этой структуры широкополосный, его длинноволновая граница определяется прямыми межзонными переходами в твердом растворе. Эта зависимость подчиняется характерному для прямых межзонных переходов в спектре поглощения твердого раствора Cu(In,Ga)Se2 соотношению [7]

$$\eta\hbar\omega = A(E_g - \hbar\omega)^{1/2},\tag{3}$$

где A — постоянная, E_g — ширина запрещенной зоны $\mathrm{Cu}(\mathrm{In},\mathrm{Ga})\mathrm{Se}_2$. Экстраполяция типа $(\eta\hbar\omega)^2\to 0$ дает значение ширины запрещенной зоны для твердого раствора

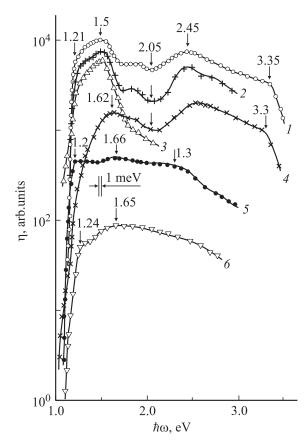


Рис. 4. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур n-ZnO:Al/CuPc/p-Cu(In,Ga)Se $_2$ (кривая I), n-ZnO:Al/CuPc (кривая 2), CuPc/p-Cu(In,Ga)Se $_2$ (кривая 3), n-ZnO:Al/CuPc/p-Si (кривая 4), n-ZnO:Al/n-CdS/n-Cu(In,Ga)Se $_2$ (кривая 3) и n-ZnO:Al/n-Cu(In,Ga)Se $_2$ (кривая 3) в неполяризованном излучении при 1 = 1

 $E_g \approx 1.2$ эВ, что согласуется с данными по оптическому поглощению [6]. Начало коротковолнового спада η при $\hbar\omega > 3.35$ эВ согласуется с шириной запрещенной зоны ZnO [10] и поэтому может быть связано с увеличением оптического поглощения фронтальной пленки n-ZnO: Al в области $\hbar\omega > E_g^{\rm ZnO}$. В зазоре между ширинами запрещенных зон пленок широкозонной и узкозонной компонент структуры ZnO: Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se₂ peaлизуется максимальная фоточувствительность с двумя максимумами $\hbar\omega_1 = 1.5$ и $\hbar\omega_2 = 2.45$ эВ и четким минимумом в области $\hbar\omega\cong 2.5$. Как видно из рис. 4, рассмотренные особенности спектра $\eta(\hbar\omega)$ структуры ZnO: A1/CuPc/Cu(In,Ga)Se₂ (кривая 1) также хорошо воспроизводятся в спектре фоточувствительности образующих их компонент (кривые 2 и 3) с близкими значениями полной ширины этих полос на полувысоте абсолютного максимума фоточувствительности δ (см. таблицу). Следует указать, что спектр $\eta(\hbar\omega)$ структуры ZnO: Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se₂ в области максимума подобен наблюдавшемуся ранее для полученных нами тонкопленочных структур ZnO: Al/CuPc/Si [11]. Это связано с дискретным характером спектра оптического поглощения $\mathrm{Cu}Pc$ и приводит к тому, что спектр фоточувствительности также становится дискретным. Это обстоятельство в принципе может обеспечить способность фотопреобразователя проявлять фоточувствительность только в определенных спектральных участках.

На рис. 4 также приводятся типичные спектральные зависимости $\eta(\hbar\omega)$ для тонкопленочных фотопреобразователей на основе структур n-ZnO:A1/n-CdS/ p-Cu(In,Ga)Se₂ и n-ZnO:Al/p-Cu(In,Ga)Se₂ (кривые 5 и 6 соответственно), созданных на таких же пленках Cu(In,Ga)Se2, что и в случае структур ZnO: Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se₂. Видно, что длинноволновый край $\eta(\hbar\omega)$ для этих структур такой же, как и в случае структуры ZnO: Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se₂. Некоторый разброс в энергетическом положении ступеньки в спектре $\eta(\hbar\omega)$ при $\hbar\omega_0 = 1.20 - 1.24$ эВ (рис. 4, кривые 1, 5 и 6) связан с колебаниями атомного состава x в пленках $Cu(In,Ga)Se_2$, тогда как спад η начинается в этих структурах при $\hbar\omega > 1.7$ эВ, что может быть связано с поглощением пленками CdS и ZnO [10]. Главное же отличие в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ в области фоточувствительности структур ZnO: Al/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ и ZnO: Al/Cu(In,Ga)Se₂ состоит в том, что для них не обнаруживается минимум (рис. 4, кривые 5 и 6), который характерен для структур, содержащих пленку CuPc (рис. 4, кривая 1). Поэтому в спектрах фоточувствительности структур без пленки $\mathrm{Cu} Pc$ отсутствуют "провалы" и для них наблюдается наиболее высокая величина $\delta \approx 1.3$ эВ (см. таблицу).

4. Таким образом, впервые получены тонкопленочные фоточувствительные структуры ZnO: Al/CuPc/Cu(In,Ga)Se₂. Установлен широкополосный характер фоточувствительности структур, включающих пленки фталоцианина меди. Результаты выполненных исследований механизмов протекания тока и процессов фоточувствительности свидетельствуют о перспективах применения полученных структур в разработках широкодиапазонных экологичных фотопреобразователей.

Работа поддержана Программой фундаментальных исследований ОФН РАН "Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах".

Список литературы

- [1] U. Rau, H.W. Schock. Series on Photoconversion of Solar Energy, 1, 277 (2001).
- [2] A. Jasenek, U. Rau. J. Appl. Phys., 90, 650 (2001).
- [3] K. Weinert, U. Rau, A. Jasenek, H.W. Schock, J.H. Werner, M.V. Yakushev, B. Schabat, W. Bolse. In: *Proc. 17th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.* (WIP-Munich, Germany, 2002) p. 2167.
- [4] А.Т. Вартянян. ЖФХ, 22, 769 (1948).
- [5] D.D. Eley. Nature, 162, 819 (1948).
- [6] T.J. Couts, L.L. Kazmerskii, S. Wagner. Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications. (Pergamon Press, N.Y., 1986).

- [7] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов (М., Мир, 1984). [Пер. с англ.: S.M. Sze. Physics of Semiconductor Devices (Willey-Interscience, N.Y., 1981)].
- [8] А. Милнс, Д. Фойхт. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник (М., Мир, 1975).
- [9] Г. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах (М., Мир, 1973).
- [10] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой (М., Наука, 1979).
- [11] Г.А. Ильчук, Н.В. Климова, О.И. Коньков, С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев, Л.М. Рудая, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, В.В. Шаманин, Т.А. Юрре. ФТП, 38 (9), 1056 (2004).

Редактор Л.В. Беляков

The passing current mechanisms and photosensitivity of the n-ZnO: Al/CuPc/p-Cu(I,Ga)Se₂ structures

G.A. Ilchuk, S.E. Nikitin, Yu.A. Nikolaev, V.Yu. Rud'*, Yu.V. Rud', E.I. Terukov

Ioffe Physicotecnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia * St. Petersburg State Polytechnical University, 195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Photosensitive structures of the $n\text{-}ZnO:Al/CuPc/p\text{-}Cu(In,Ga)Se_2$ have been firstly prepared by the magnetron evaporation method on the surface of n-ZnO:Al films. The stationary current—voltage characteristics of these structures are studied. The current mechanisms and the photosensitivity processes of the thin film structures are being discussed alongside with the perspectives of the new type structures employment in creating the wide band $(1.2-3.3\,\text{eV})$ photoconverters on these thin films.