

УДК. 621.315.592

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ
СОЕДИНЕНИЙ $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$ И ZnO** **А.Г.ГУСЕЙНОВ, Р.М.МАМЕДОВ**
Бакинский Государственный Университет
inaype@yahoo.com

Методом термического испарения в вакууме, получены изотипные гетероструктуры $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}\text{-ZnO}$ и исследованы вольт-амперные, вольт-фарадные характеристики и фотоэлектрические свойства гетероперехода на границе раздела тонких слоев. Определены основные параметры гетероструктуры и показаны перспективы создания высокоэффективных фото- преобразователей на основе данной структуры.

Ключевые слова: гетероструктура, тонкие пленки, фотолюминесценция, фотоэлектрические преобразователи.

Сложные халькогенидные соединения привлекают все больший интерес в связи с тем, что они обладают комплексом исключительно важных свойств и находят широкое применение в различных областях современной техники. Всесторонние исследования физических свойств и разработка стандартной технологии синтеза, выращивания монокристаллов и получения тонких пленок каждого из этих соединений, позволяют полностью раскрыть их практическую значимость и перспективы их внедрения в производстве электронных приборов [1,2]. Получено, что на разрезе квазибинарной системы $\text{CuGaSe}_2\text{-CuGaTe}_2$ существует состав $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$, который можно рекомендовать как эффективный преобразователь солнечной энергии.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Твердые растворы соединений $\text{CuGaSe}_2\text{-CuGaTe}_2$ обладают кристаллической структурой типа халькопирита [3,4] с шириной запрещенной зоны 1,63 и 1,0 эВ соответственно. Ширина запрещенной зоны твердого раствора, соответствующего стехиометрической формуле $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$ по расчетам авторов [5] составляет 1,4 эВ, что в расчете для создания

эффективных солнечных элементов это значение теоретически является самым оптимальным. Однако, наряду с критерием в расчетах значения ширины запрещенной зоны, необходимо также учитывать параметры кристаллической структуры кристаллов и коэффициенты соответствия между ними. При этом самой подходящей парой кристалла $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$ среди известных полупроводников является окись цинка, обладающая структурой вюртцита.

Тонкие пленки соединения окиси цинка с толщиной 0,8-1 мкм осаждены на монокристаллическую кремниевую подложку с ориентацией нормали поверхности в направлении [111]. Эпитаксия окиси цинка обладает структурой несколько деформированной по отношению к нормальному вюртциту. Нарастивание на такой поверхности слоя соединения $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$ толщиной $\approx 1,5$ мкм, позволяет в определенной мере согласовать кристаллическую структуру окиси цинка, второй раз осажденного сверху пленки твердого раствора. Таким образом, полученная гетероструктура соединения $\text{ZnO}-\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$ удовлетворяет некоторым требованиям, предъявляемым к парам для создания эффективных солнечных элементов. Технологический цикл эпитаксиального наращивания тонких слоев проводился при температуре монокристаллической кремниевой подложки 210 С. Соединение $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$ испарялось из кварцевого тигля при температуре 1300 С, а ZnO -из стеклографитового тигля при температуре 1400 С.

Омические контакты со слоем окиси цинка создавали нанесением цинка на поверхность ZnO в форме контура вдоль границы поверхности. Первый слой окиси цинка использован в качестве омического контакта со слоем соединения $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$. Омический контакт между твердым раствором и окиси цинка был получен следующим образом. После выращивания эпитаксиального слоя окиси цинка на кремниевой подложке, графитовый тигель нагревали до 1900 С, тогда десорбированные атомы углерода, попадая на поверхность ZnO , легировали его и тем самым сильно снижали сопротивление пленки. Такой низкоомный слой окиси цинка создает омический контакт с $n-\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$.

Гетеропереход на границе раздела двух слоев $\text{CuGaSe}_{0.65}\text{Te}_{1.35}$ и ZnO (второй слой) является изотипным, ввиду того, что полученные пленки имеют электронную проводимость. ВАХ подобных переходов при темноте и освещении солнечным светом при атмосферной массе равной 1, представлены на рис.1. Прямая ветвь характеристики описывается выражением типа

$$I \sim \exp\left(\frac{qV}{\alpha kT}\right),$$

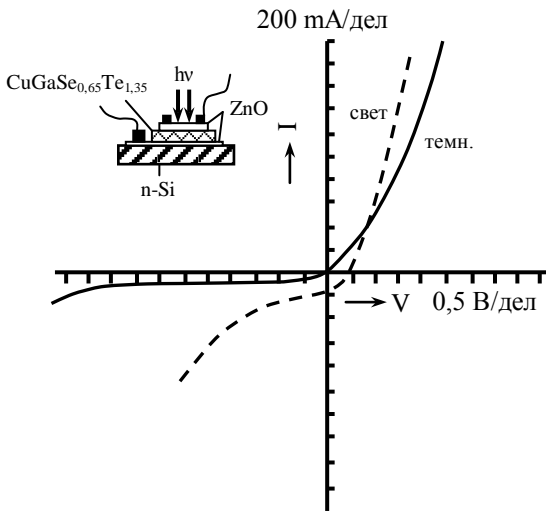


Рис.1 ВАХ изотипного гетероперехода n-ZnO-n-CuGaSe_{0,65}Te_{1,35} выращенного на монокристаллической кремниевой подложке при темноте и освещении солнечным светом

где α -величина равная 1. При освещении гетероперехода возникает фото-э.д.с., полярность которой противоположна полярности внешнего напряжения в случае приложения положительного полюса к первому слою ZnO, т.е. к слою CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}. Напряжение холостого хода V_{oc} равно 0,39 В, а плотность тока короткого замыкания $J_{sc} = 920$ мА/см². Эти значения для данного гетероперехода являются насыщенными по отношению к интенсивности освещения.

Фактор заполнения характеристики при условии освещения АМ 1 составляет [6]:

$$ff = \frac{P_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} = 0,23,$$

здесь $P_m = 84$ мВт -максимальная удельная мощность фотоэлемента.

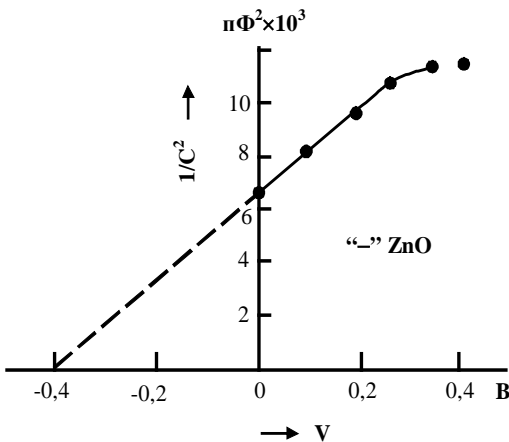


Рис.2. Вольт-фарадная характеристика гетероперехода n-ZnO-n-CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}, выращенного на монокристаллической кремниевой подложке.

С учетом этого, эффективность преобразования солнечного излучения определяется по формуле:

$$\eta_s = \frac{|P_m|}{P_s \cdot S} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot ff}{P_s \cdot S},$$

где P_s -полная мощность поступающего солнечного излучения на эффективную поверхность элемента. Полагая, что при условии АМ 1 согласно стандартам для географической широты, где расположен город Баку $P_s = 83$ мВт/см², площадь поверхности гетероперехода

$S=0,25 \text{ см}^2$ находим:

$$\eta = \frac{V_{oc} \cdot |J_{sc}|}{P_s} \cdot ff \cdot 100\% \approx 4,0\% .$$

Таким образом, для изготовления изотипного гетероперехода $\text{CuGaSe}_{0,65}\text{Te}_{1,35} - \text{ZnO}$, полученное значение КПД можно считать весьма удовлетворительным, т.к. если получить анизотипные гетероструктуры, то КПД можно многократно увеличить. С другой стороны, КПД можно увеличить за счет уменьшения сопротивления перехода и увеличения шунтирующего сопротивления. Эти параметры сильно влияют на фактор заполнения характеристики. Истинное значение высоты потенциального барьера можно определить из ВФХ. На рис.2 представлена зависимость $1/C^2 \sim V$. Экстраполяцией прямолинейного участка до пересечения с осью напряжения, можно найти высоту потенциального барьера: $V_{oc} = 0,4 \pm 0,02$ В. При этом барьер для электронов проводимости получается со стороны полупроводника $\text{CuGaSe}_{0,65}\text{Te}_{1,35}$.

Спектр фото-э.д.с. гетероперехода представлен на рис.3. Область фоточувствительности начинается с энергии 1 эВ резким нарастанием до максимального значения при 1,28 эВ. Затем ступенчато уменьшается до нуля при 1,95 эВ. Данная область фоточувствительности и общие черты характера спектра полностью совпадают с областью спектра фотолюминесценции и его характером. Спектр фотолюминесценции полученных тонких пленок представлен на рис. 4. Из сравнения спектров люминесценции и края

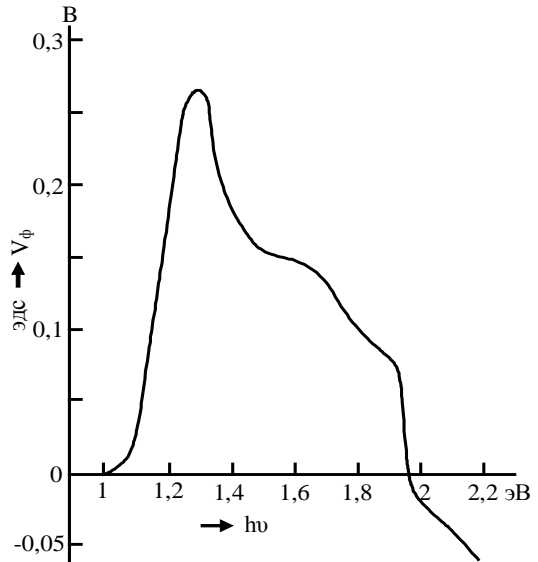


Рис.3. Спектр фото-э.д.с. изотипного гетероперехода $n\text{-ZnO-n-CuGaSe}_{0,65}\text{Te}_{1,35}$, выращенного на монокристаллической кремниевой подложке.

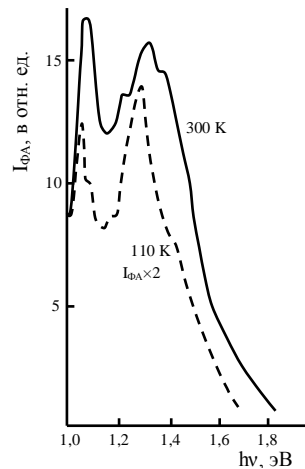


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции тонкой пленки соединения $\text{CuGaSe}_{0,65}\text{Te}_{1,35}$.

спектра фундаментального поглощения тонких пленок полученных на стекле определено, что ширина запрещенной зоны тонких пленок $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35} - ZnO$ составляет 1,44 эВ.

Инверсия знака фото-э.д.с. происходит при 1,95 эВ видимо связано с эффектом отрицательной фотопроводимости наблюдаемое в тонких пленках ZnO и разных многослойных структурах на его основе [7]. Как видно из рисунка 3 спектр фото-э.д.с. охватывает весь диапазон спектра видимого излучения. В работе [8] показано, что полосы излучений при 132 и 1,37 эВ на спектре фотолюминесценции обусловлены донорно-акцепторными парами возникающими в пленке собственными дефектами (вакансиями отдельных элементов) решетки. Максимум фото-э.д.с. на спектре наблюдается в интервале 1,3÷1,37 эВ. Следовательно, фоточувствительность гетероструктуры существенным образом связана с концентрацией собственных дефектов пленки $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}$.

Заключение

Полученные эпитаксиальные тонкие пленки соединений $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}$ и ZnO на монокристаллических кремниевых подложках образуют между собой гетеропереходы с барьером для электронов проводимости со стороны сложного полупроводника $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35}$. Высота потенциального барьера составляет $0,4 \pm 0,02$ эВ. Определены область фоточувствительности гетероструктуры (1,0 – 2,0 эВ) и эффективность преобразования солнечного излучения. Следовательно, гетеропереходы $CuGaSe_{0,65}Te_{1,35} - ZnO$ имеют хорошие перспективы применения в качестве фотоэлектрического преобразователя электромагнитного излучения видимого диапазона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Romeo N. Solar Cells Made by Chalcopyrite Materials // Jap. J. Appl. Phys., 1980, v. 19, suppl 1, p. 5–13.
2. Медведкин Г.А., Стольт Л., Веннерберг Л. Оптоэлектронные образцы поликристаллических тонкопленочных солнечных элементов на основе $CuInSe_2$ и $CuInGaSe_2$, полученных лазерным сканированием // ФТП, 1999, т. 33, в. 9, с. 1137–1140.
3. Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов // М.: Мир, 1968
4. Гашимзаде Ф.М. Зонная структура полупроводниковых соединений типа ABC_2 со структурой халькопирита // Изв. АН АзССР. Сер. Физ.-мат. и тех.наук, 1963, №3, с. 67.
5. Hara K., ShInorawa T., YoshIno J., Kukimoto H. Move growth and characterization of I-III-VI₂ chalcopyrite compounds // J. Cryst. Growth., 1989, v.93, №1-4, p.771-775.
6. Фаренбурх А., Бьюб Р. Солнечные элементы: теория и эксперимент // М.: Энергоатомиздат, 1987, с. 280.
7. Слободчиков С.В., Салихов Х.М., Русау Е.В., Малинин Ю.Г. Гашение тока светом в диодных структурах p-i—n+ZnO—n-ZnO--Pd // ФТП, 2001, т. 35, в. 9, с. 479 – 481.
8. Гусейнов А.Г. Мамедов Р.М. О роли собственных точечных дефектов в процессе рекомбинации неравновесных носителей заряда в $Cu_3Ga_5Se_9$. // Bakı Dövlət Universiteti, FRES, 2009, №4, s. 145-152.

CuGaSe_{0.65}Te_{1.35} VƏ ZnO ƏSASINDA FOTOELEKTRİK ÇEVİRİCİLƏR

A.H.HÜSEYNOV, R.M.MƏMMƏDOV

XÜLASƏ

Vakuumda termik buxarlandırma üsulu ilə CuGaSe_{0.65}Te_{1.35}-ZnO izotip heteroquruluş alınmış və bu iki nazik təbəqə arasındakı yaranmış heteroquruluşun Volt-Amper, Volt-Farad xarakteristikaları və fotoelektrik xassələri tədqiq olunmuşdur. Heteroquruluşun əsas parametrləri müəyyən edilmiş və bu quruluş əsasında yüksək effektivli fotoçeviricilərin hazırlanma perspektivləri göstərilmişdir.

Açar sözlər: heteroquruluş, nazik təbəqə, fotoluminessensiya, fotoelektrik çeviriciləri

PHOTOELECTRIC CONVERTERS BASED ON CuGaSe_{0.65}Te_{1.35} AND ZnO COMPOUNDS

A.H.HUSEYNOV, R.M.MAMMADOV

SUMMARY

By the method of thermal evaporation under vacuum, the isotypic heterostructure of CuGaSe_{0.65}Te_{1.35}-ZnO is received and current-voltage, capacitance-voltage characteristics and the photovoltaic properties of the heterojunction at the interface between thin layers are investigated. The main parameters of the heterostructure and the prospects for the creation of highly photo-converters based on this structure are established.

Keywords: heterostructures, thin films, photoluminescence, photovoltaic cells.

Принято в редакцию: 18.10.2012 г.

Подписано к печати: 12.12.2012 г.