

УДК 535.215

СОГЛАСУЮЩИЕСЯ ПО ПАРАМЕТРУ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ GaAs/CuIn_xGa_{1-x}(Se_yS_{1-y})₂ ГЕТЕРОПЕРЕХОДЫ

АБДУЛЗАДЕ Н.Н., АГАЛИЕВА С.Т., АХМЕДОВА Д.А.,
МУРСАКУЛОВ Н.Н., САБЗАЛИЕВА Ч.Э.

*Институт Физики НАН Азербайджана, г. Баку, пр. Г. Джавида 131, Аз-1143,
e-mail: nmursakulov@physics.gov.az*

Сообщается об исследовании фотоэлектрических характеристик гетероструктур GaAs-CuIn_xGa_{1-x}(Se_yS_{1-y})₂ выращенных на (100) и (111)A GaAs, согласованных по параметрам кристаллической решетки, методом магнетронного распыления из двух магнетронов со смещенными друг к другу магнитными системами одновременно. В качестве мишеней были использованы прессованные порошки материалов A¹B³C⁶₂. Показана возможность эффективных преобразователей, чувствительных в диапазоне длин волн (600-1000)нм.

Ключевые слова: GaAs - CuIn_xGa_{1-x}(Se_yS_{1-y})₂ гетеропереходы, эффективные СЭ, согласованные параметры кристаллических решеток, магнетронное распыление из двух источников одновременно

Введение. При тонкопленочной технологии на основе материалов с высоким коэффициентом поглощения, таких как CdTe, Cu(In, Ga)(Se, S)₂, которые применяются в виде поликристаллических пленок позволяет значительно снизить расход и стоимость используемого материала. Подобная технология является высокоэффективной при использовании таких материалов, менее энергозатратной и дешевой. Впервые методом жидкостной эпитаксии были получены CuInSe₂-GaAs гетероструктуры [1]. Было показано, что однофазная пленка CuInSe₂ осаждается при скоростях охлаждения больших 5°C/мин. Были исследованы электрические и фотоэлектрические свойства CuInSe₂-GaAs гетероструктур и показано, что все полученные структуры имеют ярко выраженную диодную характеристику (K=10⁵ при U=1,0В) и проявляют светочувствительность в области длин волн 0,5 - 1,0 мкм. Напряжение холостого хода и плотность фототока короткого замыкания при освещении CuInSe₂-GaAs гетероструктур белым светом мощностью ~100 мВт/см² составляли 0,63 В и 25 мА/см² соответственно.

В настоящее время значительное внимание исследователей привлекают многокомпонентные полупроводниковые соединения группы A¹B³C⁶₂, которые обладают свойствами, необходимыми для создания высокоэффективных преобразователей энергии электромагнитного излучения в электрическую; оптимальное значение энергии запрещенной зоны (~1-2.35эВ), прямозонность материалов, высокие значения коэффициента поглощения ($\alpha \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$), возможность получения этих полупроводников как п-, гак и р-типа проводимости. Одним из требований к гетеропереходам для создания эффективных солнечных преобразователей, является условие совпадение параметров кристаллических решеток. В качестве подложечного материала для получения эпитаксиальных слоев материалов A¹B³C⁶₂ могут служить пластины из арсенида галлия, германия, кремния и фосфида индия, так как имеются широкий диапазон составов CuIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}S_y)₂, которые совпадают по параметрам кристаллической структуры с этими материалами (рис.1 и рис.2). В этой работе в качестве подложечного материала были использованы арсенид галлиевые пластины с ориентацией плоскости (111) и (100)A как п-, так и р-типа проводимости. Как видно из рис.2 для арсенида галлия (красная линия) для составов CuIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}S_y)₂, которые по параметру кристаллической решетки совпадают с арсенидом галлия, Eg изменяется в

пределах 1.0 эВ (CuInSe_2) до 2.25 эВ (CuGaS_2). Этот материал мог бы служить компонентом в многослойных-многоскадных концентраторных СЭ [2].

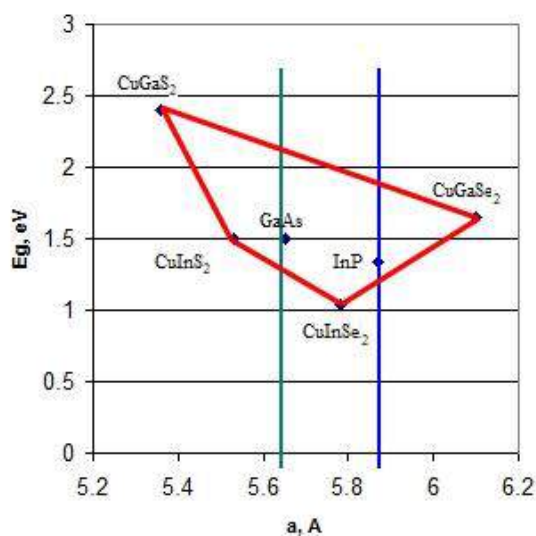


Рис.2. Зависимость ширины запрещенных зон $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ материалов от их состава [2].

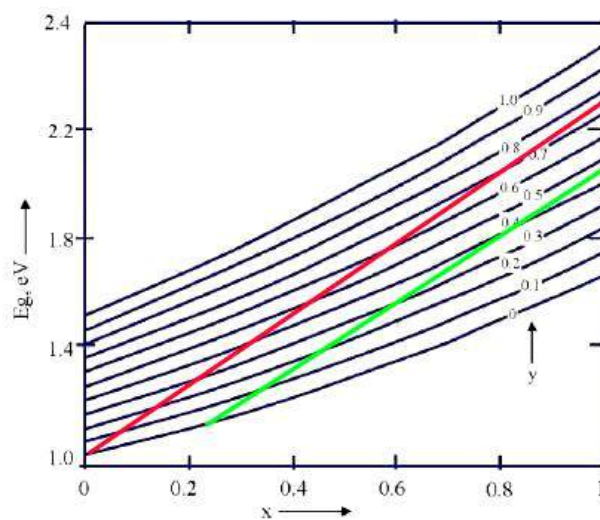


Рис.1. Зависимость ширины запрещенных зон $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ материалов от их состава [2].

Интерес к гетеропереходам на основе $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ материалов возрос после сообщения о получении $\text{CuInSe}_2\text{-CdS}$ гетероструктур с к.п.д. 12% [3]. К настоящему времени на основе CuInSe_2 созданы различные барьерные структуры: гомо р-п-переходы [4, 5], гетеропереходы [6-8] и барьеры Шоттки [9].

В данной работе сообщается о возможности создания $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2\text{-GaAs}$ гетеропереходов методом магнетронного распыления в атмосфере аргона и приводятся результаты исследования оптических свойств $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ пленок и фотоэлектрических свойств гетеропереходов на их основе.

Техника эксперимента. Гетероструктуры $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2\text{-GaAs}$ получались осаждением пленки $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$ на поверхность GaAs ($n=9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) методом магнетронного распыления (МР) по методике, указанной в работе [10]. Одновременно получались пленки на подложках из оптического стекла и полиимида для оптических измерений, контроля качества, ее толщины и определения состава пленки. В качестве мишеней были использованы прессованные порошки материалов $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_2$, различного состава. В один магнетрон устанавливался четверной материал содержащий селен а в другую – содержащий серу. Следует отметить, что при проведении ЖФЭ, в качестве растворителя был использован висмут, в которую (до приведения в контакт с подложкой из арсенида галлия) добавляли куски поликристаллического CuInSe_2 , полностью насыщающего его при 610°C . Эпитаксиальный рост проводился в потоке водорода, очищенного диффузией через палладиевых фильтров. После продувки системы водородом в течение 2 часов реактор помещался в печь. Температура печи поднималась до 600°C , выдерживалась при этой температуре в течение 1 часа для полной гомогенизации раствора – расплава. Потом температура поднималась до 610°C . выдерживалась при этой температуре в течение 10-15 мин и далее охлаждалась со скоростью, $5^\circ\text{C}/\text{мин}$, При достижении температуры 600°C , подложки продвигались под раствор-расплав и начинался эпитаксиальный рост пленок. Выбор такой большой скорости охлаждения были обусловлены тем, что при более низких скоростях охлаждения подложка GaAs подрастворялась в висмуте несмотря на то, что он был полностью был насыщен материалом CuInSe_2 . И в дальнейшем на

поверхность подложки осаждались смешанный состав материалов CuInSe₂ и GaAs. А при выбранном нами режиме охлаждения подрастворение материала подложки не наблюдалось. Рентгенографические исследования пленок показали, что при выбранном режиме получения пленок на (III) поверхности GaAs растет монокристаллическая пленка CuInSe₂ в направлении (112).

Недостатком метода ЖФЭ для данного случая являлись то, что процесс происходил при высоких температурах, что взаимную диффузию компонент в как в подложку, так и в эпитаксиальный слой ограничит невозможно. Вторым недостатком является требование проведения эпитаксиального роста при высоких скоростях. Также недостатком является присутствие в растворе-расплаве еще одного постороннего элемента Vi.

Известные методы, например [12-17], получение тонких пленок Cu-In-Ga – прекурсоров на поверхности подложек из GaAs с последующими их селенизациями и сульфуризациями в атмосфере газообразного селена и серы при высоких температурах (более, чем 800-900К) с дальнейшими отжигами при высоких температурах нецелесообразно, из за возможности диффузии меди в GaAs. А при методе магнетронного распыления, получение пленок происходило без специального подогрева подложек, что о взаимной диффузии элементов подложки и слоя не могло бы быть и речи. Эпитаксиальные слои при методе МР их получения, имели зеркальный блеск.

Обсуждение результатов. На рис.3 представлены спектральные зависимости оптического поглощения в координатах $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ для пленок CuIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}S_y)₂, полученных методом МР на подложках из стекла. Коэффициент поглощения был рассчитан с помощью спектров пропускания и отражения из пленок CuIn_xGa_{1-x}(Se_{1-y}S_y)₂ с помощью выражения (1) [3]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} + (1-R)^2}{2T} \quad (1)$$

Здесь α - коэффициент поглощения, d - толщина пленки, R и T – коэффициенты поглощения и пропускания, соответственно.

На основании характера кривых можно сказать, что поглощение в этих пленках происходит по закону $\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}$, что пленки являются прямозонными полупроводниками. Ширина запрещенной зоны определялась экстраполяцией кривых к оси $h\nu$.

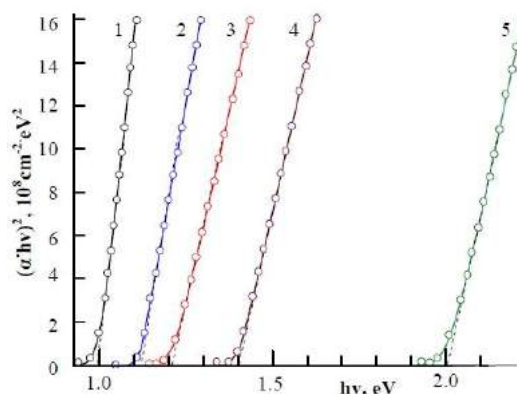


Рис.3. Спектр поглощения в координатах $(\alpha h\nu)^2$ от $h\nu$ для пленок CuIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}S_y)₂, полученных методом МР на подложках из стекла, где, для 1- $x=0, y=0$; 2- $x=0,07, y=0,1$; 3- $x=0,22, y=0,3$; 4- $x=0,32, y=0,4$; 5- $x=0,8, y=0,7$.

Все полученные GaAs-CuIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}S_y)₂ гетероструктуры являлись светочувствительными. Плотность фототока короткого замыкания и напряжения холостого хода при освещении структуры белым светом плотностью мощности 100 мВт/см² со стороны пленки CuIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}S_y)₂ имели значение $J_{к.з.} > 25 \text{ мА/см}^2$, $U_{х.х.} > 0.63 \text{ В}$. При этом GaAs всегда заряжается отрицательно.

Квантовые эффективности в относительных единицах полученных GaAs-CuIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}S_y)₂ гетеропереходов представлены на рис.4. Ширина запрещенной зоны (E_g) материалов CuIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}S_y)₂, как видно из рисунка, растет с ростом галлия и серы, поэтому с их ростом край чувствительности сдвигается в сторону коротких волн.

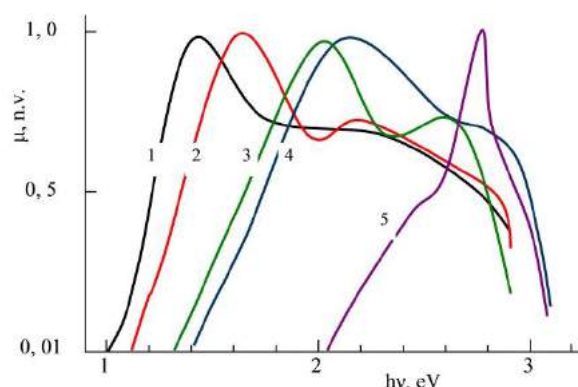


Рис.4. Относительная эффективность GaAs- CuIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}S_y)₂ гетеропереходов от состава пленки (x,y), при T=300 К. Где, для 1- x=0,y=0; 2- x=0,07, y=0,1; 3- x=0,22, y=0,3; 4- x=0,32, y=0,4; 5- x=0,8, y=0,7.

Фоточувствительность в случае освещения гетероструктуры со стороны пленки, с большим содержанием галлия и серы значительно больше вследствие использования эффекта окна в гетероструктурах. Для области более коротких волн спектра пленки выращивались тоньше, чем 1мкм. Это приводило к тому, что спад фоточувствительности, характерного для гомо- и гетеропереходов не наблюдался. Характер спектральной чувствительности этих гетероструктур от состава CuIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}S_y)₂ позволяет использовать эти пленки как буферный слой в многокаскадных гетеропереходных концентраторных солнечных элементах.

ВЫВОД:

Таким образом, проведенное исследование по получению и исследованию GaAs-CuIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}S_y)₂ гетероструктур показало, что метод магнетронного распыления из двух магнетронов со смещенными магнитными системами может быть применена для наращивания эпитаксиальных тонких пленок этих халькопиритных соединений сложного состава. Высокое значение фото-чувствительности полученных GaAs-CuIn_{1-x}Ga_x(Se_{1-y}S_y)₂ гетероструктур указывают на то, что при описанном режиме наращивания эпитаксиальных пленок полученные гетеропереходы являлись резкими и при этом роль граничных состояний были несущественными.

1. Джафаров Т.Д., Садыгов М.С., Мурсакулов Н.Н. Получение и свойства CuInSe₂-GaAs гетеропереходов. Препринт №287 Института Физики АН Аз.ССР, Баку-1988, с-14.

2. *Abdulzadə N.N., Andreev V.M., Əhmədova D.A., Mursakulov N.N., Səbzəliyeva Ç.Ə., Yakuşev M.* // AJP FİZİKA 2018 vol. XXIV №3, section: Az p: 165-167.
3. *Abdulzadə N.N., Ağalievə S.T., Əsgərova K.Ə., Əhmədova D.A., Səbzəliyeva Ç. E., Zamanova A.K., Mursakulov N.N.* Maqnit sistemləri sürüşdürülmüş iki maqnetrondan tozlandırılma üsulu ilə nazik təbəqəli günəş elementləri üçün $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ təbəqələrinin alınması və tədqiqi. // AJP Fizika, volume XXIV N1, section: Az p: 13-167.
4. *Ciszler T.F.* // J Crist.Growth 1984, v70, N1-2, p.405-410.
5. *Miglorato P, Tell B., Shay J.L., Kasper H.M.* // Appl.Phys.Lett.1974, v.24, N5, p.227-228.
6. *Gonzales J., Rincon C., Redondo A., Negreyte P.* //Jap.J.Appl.Phys. 1980, v.19, suppl.19-3, p.29-32.
7. *Wagner S., Say J.L., Migliarato P., Kasper H.M.* //Appl.Phys.Lett.1974, v.25, N8, p.434-435.
8. *Shay J.L., Wagner S., Kasper H.M.* //Appl.Phys.Lett., 1975, v.27, p.89-90.
9. *Endo S., Irie T.* // Jap.J.Appl.Phys. 1980, v.19, suppl 19-3, p.53-58.
10. *Parkes J., Tomlinson R.D., Hampshire M.J.* Electrical // Solid St.Electron., 1973, v.16, p 773-777.
11. *Nelson H.* Epitaxial growth from liquid state and its application to the fabrication of tunnel and laser diodes. "RCA Rev."1963, v.24, p.603.
12. *Гременок В.Ф., Залесский В.Б., Мурсакулов Н.Н., Тиванов М.С.* Тонкопленочные солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ со структурой халькопирита. Баку "ЭЛИМ", 2013 -250 с.
13. *Zaretskaya P., Gremenok V.F., Ivanov I.A., Zalesski V.B., Mursakulov N.N., Abdulzade N.N., Sabzaliyeva Ch.E.* // AJP "Fizika", 2010, vol. XVI, N2, Series: En, 2010, p. 403-407.
14. *Mudryi A.V., Korotki A.V., Gremenok V.F., Zaretskaya E.P., Zalesski V.B., Mursakulov N.N., Abdulzade N.N., Sabzaliyeva Ch.E.* // AJP "Fizika", 2010, vol. XVI, N2, Series: En, p.408-413.
15. *Gremenok V.F., Mudryi A.V., Korotki A.V., Zaretskaya E.P., Ivanov I.A., Abdulzade N.N., Mursakulov N.N., Sabzaliyeva Ch.E.* Characterization of CuInSe_2 thin films from nanoparticle precursors. The First International Scientific Conference "Nano-technology and its use in Technique". ATU, 15-16 December, 2010 Baku, p. 132-137.
16. *Zaretskaya E.P., Gremenok, A.P., Odrinsky V.F., Abdulzade N.N., Mursakulov N.N., Sabzaliyeva Ch.E.* // AJP "Fizika", 2012, vol. XVIII, N2, Series: En, p. 20-23.
17. *Zaretskaya E.P., Victorov I.A., Goncharova O.V., Leonova T.R., Gartner M., Mursakulov N.N., Abdulzade, Ch.E., Sabzaliyeva.* // AJP, 2012, vol. XVIII, N4, p. 26-30.

KRİSTALLİK QƏFƏS SABİTLƏRİ UZLAŞAN $\text{GaAs/CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_2$ HETEROKEÇİDLƏRİ

**ABDULZADƏ N.N., AĞALİYEVƏ S.T., ƏHMƏDOVA D.A.,
MURSAKULOV N.N., SƏBZƏLİYEVƏ Ç.E.**

GaAs - $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_2$ heteroquruluşlarının fotoelektrik xassələri tədqiq edilmişdir. $\text{GaAs-CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_2$, heteroquruluşları maqnit sistemləri bir-birinə tərəf sürüşdürülmüş iki maqnitronun (100) və (111) A GaAs oturacağı üzərində kristallik qəfəs parametri onunki ilə uyğun olan $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_2$ materialının epitaksial təbəqələri maqnetron tozlandırılma üsulu ilə böyüdülmüşdür. Hədəf olaraq, $\text{A}^1\text{B}^3\text{C}^6_2$ materiallarının preslənmiş tozlarından istifadə edilmişdir. Bu metodun (600-1000) nm dalğa uzunluğunda həssas olan effektiv foto çeviricilərin istehsalında istifadə oluna biləcəyi göstərilmişdir.

Açar sözlər: GaAs - CuIn_xGa_{1-x}(Se_yS_{1-y})₂ heteroqəidləri, effektiv günəş elementi, uyğunlaşmış kristallik qəfəs parametrləri, eyni vaxtda iki mənbədən magnetron tozlandırılması.

**GaAs / CuIn_xGa_{1-x}(Se_yS_{1-y})₂ HETEROJUNCTIONS WELL-MATCHED
BY THE PARAMETERS OF THE CRYSTAL LATTICE**

**ABDULZADE N.N., AGHALIEVA S.T., AKHMEDOVA D.A.,
MURSAKULOV N.N., SABZALIEVA CH.E.**

In this paper, a study of the photoelectric characteristics of GaAs - CuIn_xGa_{1-x}(Se_{1-y}S_y)₂ heterostructures is reported. GaAs - CuIn_xGa_{1-x}(Se_{1-y}S_y)₂ heterojunctions, well-matched of crystal lattice parameters, was grown on (100) and (111)A GaAs, by magnetron sputtering method from two magnetrons with shifted magnetic systems. As targets, pressed powders of A¹B³C⁶₂ materials were used. It has been shown that this method can be used for producing of effective photo converters that are sensitive in the (600-1000) nm wavelength range.

Keywords: GaAs - CuIn_xGa_{1-x}(Se_{1-y}S_y)₂ heterojunctions, effective SC, well-matched crystal lattice parameters, magnetron sputtering from two sources simultaneously.