

06;11

Фоточувствительность поверхностно-барьерных структур на основе $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ пленок, полученных вакуумным соиспарением

© В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.Ф. Гременок, Г.А. Ильчук

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия
С.-Петербургский государственный политехнический университет, Россия
Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси,
Минск, Беларусь
Национальный университет „Львівська политехніка“, Львов, Украина
E-mail: rudvas@spbstu.ru

Поступило в Редакцию 24 марта 2004 г.

Методом вакуумного соиспарения всех элементов получены поликристаллические пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ с различным соотношением Cu, In и Ga. Рентгеновские исследования показали, что полученные слои являются однофазными и имеют высокоориентированную в направлении [112] структуру халькопирита. Пленки обладали зеркально-гладкой поверхностью с плотноупакованной структурой, состоящей из кристаллитов со средними размерами 0.1–0.3 μm и четкой огранкой. На основе полученных пленок созданы поверхностно-барьерные структуры типа $(\text{In, Ag})/\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$ и исследованы спектральные зависимости квантовой эффективности фотопреобразования этих структур. Сделан вывод о возможности применения полученных структур для оптимизации процесса получения пленок CIGS.

Введение. Широкий класс тройных аналогов соединений II–VI, получаемый в результате замещения двух атомов II группы на атомы I и III групп, насчитывает более 30 полупроводников. Переход к исследованию тройных и более сложных соединений значительно расширяет возможности полупроводникового материаловедения. Среди этого класса материалов прямозонные полупроводники твердых растворов $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS), обладающие высоким коэффициентом оптического поглощения ($\alpha > 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$), стабильностью и радиационной стойкостью, признаны наиболее перспективными материалами для создания дешевых солнечных элементов (СЭ) [1,2]. Одновременное

напыление методом молекулярных пучков всех образующих эти растворы элементов (Cu, In, Ga и Se) позволило получить высококачественные пленки Cu(In,Ga)Se_2 и создать лабораторные тонкопленочные СЭ с рекордной эффективностью $\eta = 19.2\%$ [3]. Вместе с тем следует отметить, что фоточувствительность структур на основе пленок CIGS пока изучена достаточно слабо. Данная работа посвящена созданию фоточувствительных тонкопленочных структур, и в ней представлены первые результаты исследований фотоэлектрических свойств поверхностно-барьерных структур $(\text{In,Ag})/\text{Cu(In,Ga)Se}_2$.

Получение тонких пленок Cu(In,Ga)Se_2 . Тонкие пленки CIGS толщиной $1.3\text{--}1.5\ \mu\text{m}$ были получены вакуумным соиспарением всех элементов с различным соотношением Cu, In и Ga. Температура подложек в процессе осаждения CIGS составляла $400\text{--}420^\circ\text{C}$, давление в системе во время осаждения не превышало $(5\text{--}10) \cdot 10^{-6}\ \text{mBar}$, а температура испарителя с селеном была 390°C . В качестве материала подложек во всех процессах осаждения использовалось обычное натрий-содержащее стекло с подслоем молибдена или без него в зависимости от назначения получаемых пленок.

Данные количественного анализа пленок Cu(In,Ga)Se_2 выявляют равномерное распределение элементов по поверхности с соотношением компонентов, приведенным в табл. 1 для двух типичных пленок. Рентгеновские исследования показали, что полученные слои являются однофазными и имеют высокоориентированную в направлении $[112]$ структуру халькопирита. На дифрактограммах пленок наряду с типичной серией линий 112, 220/204, 312/116 и т.д. присутствуют рефлексы сверхрешетки 101, 103, 211 и наблюдается тетрагональное расщепление дублетов 116/312, что характерно для упорядоченной структуры халькопирита. Исследования морфологии поверхности пле-

Таблица 1. Элементный состав и электрические свойства пленок $p\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$ при $T = 300\ \text{K}$

Образец	Тип проводимости пленки	$\rho, \Omega \cdot \text{cm}$	Состав, at.%			
			Cu	In	Ga	Se
ZP3-4	<i>p</i>	$10^3\text{--}10^4$	26.75	22.23	5.36	45.47
ZP2	<i>p</i>	$10^8\text{--}10^{10}$	17.02	26.60	7.89	48.51

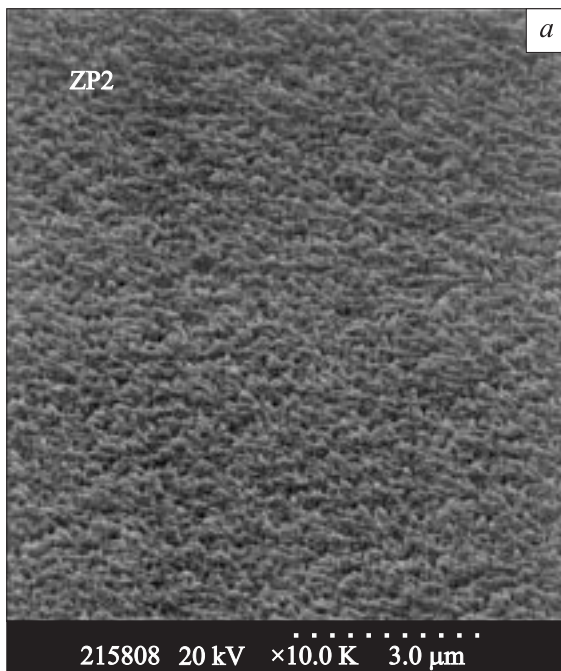


Рис. 1. Морфология поверхности (*a*) и поперечный скол (*b*) пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Увеличение составляет $\times 50\,000$.

нок были выполнены на растровом электронном микроскопе марки Stereoskan-360. Все полученные использованным методом осаждения пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ обладали зеркально-гладкой поверхностью с плотноупакованной структурой (рис. 1, *a*), что свидетельствует о получении однофазного вещества, как это следует из рентгеновских исследований. Поперечный скол пленок показывает плотную структуру, состоящую из когерентно упакованных кристаллитов четкой огранки со средними размерами $0.1\text{--}0.3\ \mu\text{m}$ (рис. 1, *b*). Направление роста кристаллитов ориентировано перпендикулярно плоскости подложек. Все полученные пленки $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ имели *p*-тип проводимости, а их удельное сопротивление ρ имеет выраженную тенденцию к понижению с увеличением содержания меди (табл. 1).

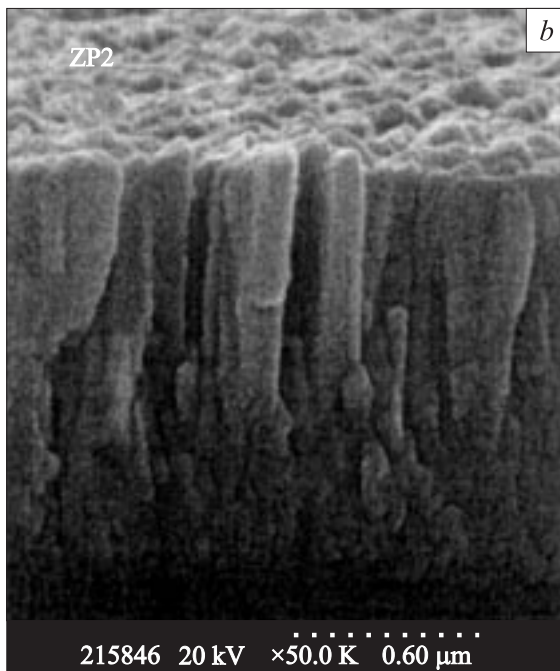


Рис. 1 (продолжение).

Поверхностно-барьерные структуры получены вакуумным термическим нанесением на поверхность пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ чистого индия с толщинами $d \approx 0.05$ nm. Без какой-либо последующей термообработки структуры $\text{In}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ обнаруживали выпрямление. Коэффициент выпрямления, определяемый из соотношения прямого тока к обратному при $U \approx 50$ V, в таких структурах обычно был невысоким и находился в пределах $K \approx 5-20$. Пропускное направление в полученных структурах обычно соответствовало положительной полярности внешнего смещения на пленке $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Также аналогичным образом были получены структуры $\text{Ag}/(\text{CuIn,Ga})\text{Se}_2$. Важно при этом отметить, что создание на поверхности пленок системы из пространственно разделенных поверхностно-барьерных структур с диаметром отдельной пленки около 0.7 nm на единой пленке $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ показало высокую локальную однородность фотоэлектрических характеристик

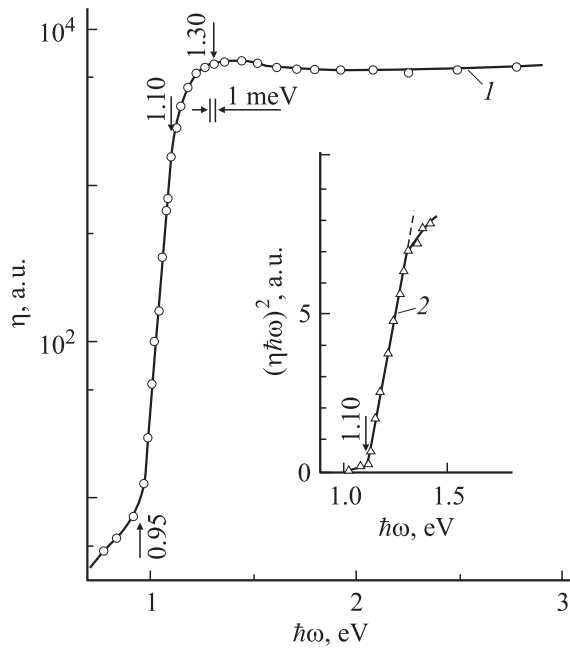


Рис. 2. Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$ (кривая 1) и зависимость $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ (кривая 2) для структуры In/CuInGaSe₂ (Освещение со стороны барьерного контакта; $T = 300$ К; образец № ZP2).

таких структур. Это служит основанием считать созданные пленки Cu(In,Ga)Se₂ достаточно однородными, что согласуется с данными их микрорентгеноспектрального анализа.

При освещении структур In/Cu(In,Ga)Se₂ генерируется фотонапряжение и пленка CIGS, как правило, имеет положительную полярность. При этом знак фотонапряжения не зависит от геометрии освещения структур и энергии падающих фотонов. Максимальная вольтовая фоточувствительность лучших из полученных структур составляла $S_V^m \approx 10^3$ В/Вт при $T = 300$ К и достигалась, как правило, при их освещении со стороны барьерных слоев.

На рис. 2 (кривая 1) представлена типичная для поверхностно-барьерных структур In/Cu(In,Ga)Se₂ и Ga/Cu(In,Ga)Se₂ спектральная

Таблица 2. Фотоэлектрические свойства структур на пленках $p\text{-CuInGaSe}_2$ (ZP2) при $T = 300\text{ K}$

Структура	S_U^m , V/W	$\hbar\omega^m$, eV	E_G , eV
In/ $p\text{-CuInGaSe}_2$	1000	1.3–2.7	1.10
Ag/ $p\text{-CuInGaSe}_2$	350	1.3–2	1.10

зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования $\eta(\hbar\omega)$. Из рис. 2 следует, что при $\hbar\omega > 0.95\text{ eV}$ в этих структурах наступает экспоненциальный рост η , которому отвечает крутизна $S = \delta(\ln \eta)/\delta(\hbar\omega) \approx 29\text{ eV}^{-1}$. Согласно [4], такая высокая крутизна позволяет высказать предположение о проявлении прямых межзонных оптических переходов, что соответствует сведениям, полученным ранее для объемных монокристаллов твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ [3,5].

Обычно при энергиях фотонов $\hbar\omega \approx 1.10\text{ eV}$ в спектрах $\eta(\hbar\omega)$ полученных поверхностно-барьерных структур экспоненциальная зависимость fotocувствительности переходит в параболическую, а при $\hbar\omega > 1.3\text{ eV}$ fotocувствительность вплоть до $\hbar\omega \approx 2.8\text{ eV}$ остается практически неизменной и сохраняется на максимальном уровне. Как следует из рис. 2 (кривая 2), длинноволновый край fotocувствительности барьеров Шоттки In/Cu(In,Ga)Se₂ в координатах $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ линеаризуется, что, согласно [4], позволяет считать межзонные переходы в таких пленках прямыми, а путем экстраполяции этой зависимости $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ определить ширину запрещенной зоны полученных пленок $E_G \approx 1.10\text{ eV}$ при $T = 300\text{ K}$. Эта величина оказалась несколько выше ширины запрещенной зоны для позиционно-упорядоченного стехиометрического соединения CuInSe_2 [5], что связано с образованием в процессе получения твердых растворов. Аналогичные результаты были получены и при исследованиях спектров fotocувствительности структур Ag/Cu(In,Ga)Se₂. Для полученных структур характерной оказалась широкая спектральная область максимальной fotocувствительности $\Delta\hbar\omega^m$ (табл. 2).

Заключение. В целом полученные результаты демонстрируют возможность использования процесса соиспарения для формирования fotocувствительных структур на пленках твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. С другой стороны, исследования fotocувствительности экспрессно со-

здаваемых на пленках $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ поверхностно-барьерных структур могут найти применение для оптимизации процесса получения тонких пленок CIGS.

Работа выполнена при поддержке гранта ИНТАС 2001–283.

Список литературы

- [1] Коутс Т., Микина Дж. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики. М.: Мир, 1988. 307 с.
- [2] Kazmerski L. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 1997. V. 1. N 1, 2. P. 71–87.
- [3] Rau U., Shock H.W. // Series on Photoconversion of Solar Energy. 2001. V. 1. P. 277–280.
- [4] Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973. 273 с.
- [5] Coutts T.J., Kazmerski L.L., Wagner S. Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications. Amsterdam: Pergamon Press, 1986. 427 p.