

©1994 г.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$

*И.В.Боднарь, А.А.Вайтолин,[†] И.К.Полушина,[†]
В.Ю.Рудь,[†] Ю.В.Рудь[†]*

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220069, Минск, Беларусь

[†] Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 30 марта 1994 г. Принята к печати 4 апреля 1994 г.)

Методом направленной кристаллизации расплава выращены монокристаллы твердого раствора $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ с решеткой халькопирита. Выполнены комплексные исследования оптических свойств монокристаллов $n\text{-CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ и поверхностно-барьерных структур на их основе. Установлено, что введение в соединение CuInSe_2 атомов галлия вызывает увеличение ширины запрещенной зоны при сохранении оптической анизотропии, свойственной одноосным позиционно упорядоченным кристаллам с решеткой халькопирита.

Тройные соединения $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ содержат значительный технологический потенциал для применения в оптоэлектронных устройствах благодаря широким возможностям варьирования параметров этих материалов. В особенности, диселенид меди и индия оказался перспективным материалом для создания высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов [1,2]. Однако ширина запрещенной зоны этого материала оказывается несколько ниже оптимального значения и в принципе твердый раствор $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ представляется наиболее вероятным кандидатом для ликвидации отмеченного несоответствия. По этой причине в последнее время наблюдается непрерывное расширение исследований физических свойств системы $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ в зависимости от атомного состава [3-5]. Данная работа принадлежит к этому направлению и посвящена комплексному изучению оптических свойств одноосных монокристаллов одного из составов ($x = 0.95$) указанной системы.

Однородные монокристаллы получены направленной кристаллизацией расплава $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ при вертикальном расположении тигля. Микрорентгеноспектральные исследования наряду с данными рентгеновского анализа позволяют сделать вывод о том, что состав

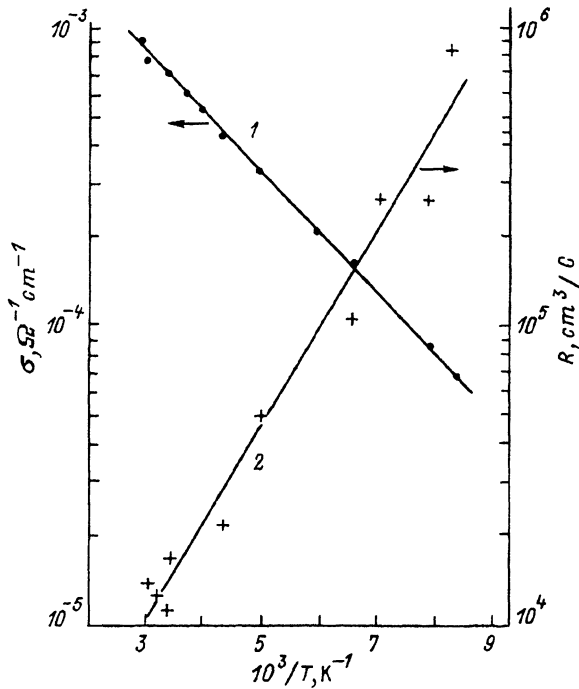


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности (1) и коэффициента Холла (2) для кристаллов $n\text{-CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$.

полученного вещества идентичен исходной загрузке, а параметр кристаллической решетки согласуется с ожидаемым из соотношения Вегарда для данной системы. Посредством рентгеновских дифракционных исследований были выявлены плоскости (100) и (001), а затем изготовлены пластины двух видов, один из которых имел тетрагональную ось c в плоскости пластины, тогда как в другом ось c была перпендикулярна к плоскости пластины. Поверхность пластин была подвергнута механической, а затем химической полировке.

Исследования удельной электропроводности σ и коэффициента Холла R проводились на образцах в виде параллелепипеда со средними размерами $1 \times 2 \times 10 \text{ мм}^3$ обычным компенсационным методом в слабых электрическом и магнитном полях. В качестве химических контактов на поверхность кристаллов наносился чистый индий. Согласно данным исследований знака эффекта Холла и термоэдс полученные монокристаллы имели n -тип проводимости. При $T = 300 \text{ К}$ кристаллы имели удельное сопротивление $\rho \approx 2 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, в интервале (150–400) К температурные зависимости R и σ (рис. 1) следовали экспоненциальному закону, из которого в предположении сильной компенсации оценивалась энергия активации доноров $E_D \approx 0.04 \text{ эВ}$. Холловская подвижность электронов μ_n составляла $\approx 10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ и в интервале (200–400) К слабо зависела от температуры. При комнатной температуре концентрация свободных электронов в исследованных кристаллах в пределах одного слитка была практически одинаковой и достигала $n = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

При освещении сфокусированным пучком интегрального света от лампы накаливания (диаметр $\approx 0.2 \text{ см}$) различных участков получен-

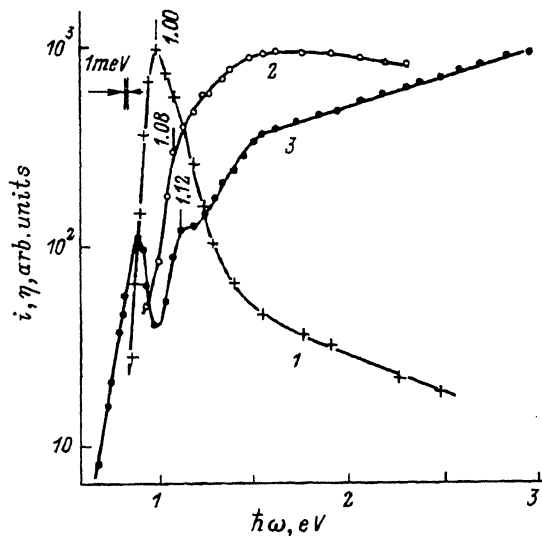


Рис. 2. Спектральные зависимости фотопроводимости η (1) однородных кристаллов $n\text{-CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ и фототока короткого замыкания i (2, 3) поверхностно-барьерной структуры при неполяризованном освещении. T , К: 1, 2 — 300, 3 — 77. Освещение со стороны барьерного контакта.

ных кристаллов не удается наблюдать фотообъемную эдс, что указывает на достаточно хорошую электрическую однородность вещества. Проводимость $n\text{-CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ при освещении увеличивается и при $T = 300$ К удельная фоточувствительность этих кристаллов составляет $6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{Вт}^{-1}$, возрастая при понижении температуры до 80 К на 1.5–2 порядка величины.

Типичная спектральная зависимость стационарной фотопроводимости $n\text{-CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ при $T = 300$ К приведена на рис. 2 (кривая 1). Спектр фототока i пересчитан на число падающих фотонов и представляет собой квантовую эффективность фотопреобразования. Этот спектр имеет вид максимума, энергетическое положение которого $\hbar\omega_M \simeq 1.00$ эВ, что близко к значению характерному для $n\text{-CuInSe}_2$ [1]. Резкий коротковолновый спад квантовой эффективности фотопроводимости свидетельствует о высокой скорости поверхностной рекомбинации в полученных образцах твердого раствора при использованной технологии обработки поверхности кристаллов. Энергетическое положение длинноволнового экспоненциального края и $\hbar\omega_M$ позволяют сделать вывод о том, что ширина запрещенной зоны твердого раствора при $x = 0.05$ близка к E_g для CuInSe_2 [1], однако высокая поверхностная рекомбинация не позволяет из фотопроводимости более точно определить ширину запрещенной зоны $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$.

Для того чтобы подавить роль поверхностной рекомбинации, была предпринята попытка создать поверхностно-барьерную структуру путем нанесения на поверхность пластин тонких слоев металла. Как показали измерения, фотовольтаический эффект воспроизводимо проявляется при осаждении на поверхность $n\text{-CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ химическим методом тонких слоев меди. Освещение светом от лампы накаливания (24 Вт) вызывает появление фотонапряжения ~ 0.2 мВ при 300 К и ~ 60 мВ при 77 К, причем кристалл при этом заряжается отрицательно, а фоточувствительность больше при освещении со стороны металла. Спектральные зависимости фототока короткого замыкания

i для таких структур в условиях освещения со стороны энергетического барьера при 300 и 77 К приведены на рис. 2 (кривые 2 и 3). Из этих кривых следует, что фотовольтаический эффект для полученных структур характеризуется отсутствием коротковолнового спада. Это позволяет считать, что в поверхностно-барьерной структуре обеспечено хорошее разделение фотогенерированных пар, в результате чего роль поверхностной рекомбинации удается в значительной степени исключить. Длинноволновый экспоненциальный край фототока при 77 и 300 К можно приписать наступлению межзонных оптических переходов и тогда особенности в виде четких изломов (1.08 эВ при 300 К и 1.12 эВ при 77 К) можно отнести к энергии A -перехода. Тогда по отношению к CuInSe_2 растворение в нем 5% CuInSe_2 приводит к увеличению ширины запрещенной зоны твердого раствора. Если же смещение длинноволнового края с понижением температуры приписать температурной зависимости E_g , то температурный коэффициент $dE_g/dT = -1.8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К при условии линейного характера зависимости $E_g(T)$ в этом интервале температур. Четкий длинноволновый пик с максимумом при $\hbar\omega \simeq 0.9$ эВ, который проявляется при $T = 77$ К в спектрах фоточувствительности поверхностно-барьерных структур, может быть приписан фотоактивному поглощению с участием глубоких уровней с энергией активации $\simeq 0.2$ эВ, роль которых в процессах фоточувствительности возрастает с понижением температуры. С высоким содержанием заряженных центров в полученных кристаллах твердых растворов следует связывать и невысокое значение крутизны длинноволнового края $S \simeq (10-13)$ эВ $^{-1}$.

Исследования оптического пропускания и фотопроводимости однородных ориентированных кристаллов, а также фотовольтаического эффекта поверхностно-барьерных структур позволяют обсудить также оптическую анизотропию этого вещества. На рис. 3 приведены типичные результаты исследования дихроизма оптического пропускания T , $\mathcal{P}_T = (T^{\parallel} - T^{\perp}) / (T^{\parallel} + T^{\perp})$, и естественного фотоплекроизма, $\mathcal{P}_i = (i^{\parallel} - i^{\perp}) / (i^{\parallel} + i^{\perp})$, для данного состава твердого раствора. Из этих результатов следует, что коэффициент дихроизма оптического пропускания в этом веществе имеет отрицательный знак и резко возрастает с наступлением межзонных A -переходов. Во всей области пропускания $T^{\parallel} < T^{\perp}$, где верхний индекс « \parallel » отвечает $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, а « \perp » — $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Поэтому можно считать, что межзонный A -переход в кристалле твердого раствора $n\text{-CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ при наступлении позиционного разупорядочения между атомами Ga и In преимущественно разрешен в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, как и в случае тройного соединения CuInSe_2 [6]. Это обстоятельство позволяет также заключить, что верхняя валентная зона в твердом растворе $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$, как и в случае кристаллов $A^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ и $A^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ с тетрагональным сжатием $\tau > 0$, имеет симметрию Γ_7 .

Фоточувствительность поверхностно-барьерных структур оказывается в полном соответствии с данными поляризационных измерений оптического пропускания, а поскольку фототок при этом пропорционален поглощаемой мощности оптического излучения, то во всей области фоточувствительности было обнаружено, что $i^{\parallel} > i^{\perp}$. Поэтому, как следует из рис. 3 (кривые 2 и 3), коэффициент естественного фо-

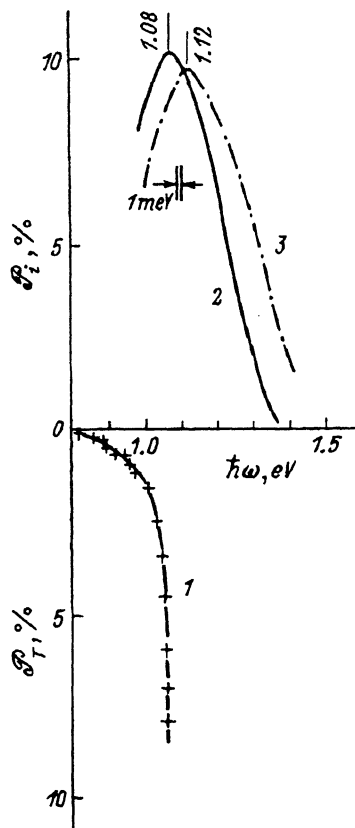


Рис. 3. Спектральные зависимости дихроизма оптического пропускания P_i — (1) монокристалла $n\text{-CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ и коэффициента естественного фотоплеохроизма P_i ; (2, 3) поверхностно-барьерной структуры $\text{Cu-n-CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$. Ориентация пластин (100). T, K : 1, 2 — 300, 3 — 77.

топлеохроизма для твердого раствора $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ оказался положительным, а его максимум находится на уровне 10% и осуществляется вблизи энергии A -перехода. Наблюдаемые закономерности находятся в полном соответствии с установленными для прямозонных кристаллов $A^{II}B^{IV}C_2^V$ [7]. Параллельное смещение спектра фотоплеохроизма в коротковолновую область вызвано изменениями ширины запрещенной зоны полупроводника в соответствии со знаком dE_g/dT .

Следует также указать и на то обстоятельство, что поляризационные индикатрисы фототока полученных структур следуют закону Малюса [7], а в случае изготовления таких структур из пластин с ориентацией (001) фототок теряет зависимость от положения плоскости поляризации. Это свидетельствует о том, что твердый раствор $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ имеет симметрию D_{2d}^{12} и в нём фотоактивное поглощение происходит также как в однородной среде.

Таким образом, позиционное разупорядочение атомов In и Ga в твердых растворах на основе тройных соединений CuInSe_2 и CuGaSe_2 не влияет на оптическую анизотропию, свойственную решетке калькопирита, что указывает на возможность использования этих материалов в поляризационной оптоэлектронике с целью управления их фундаментальными параметрами.

- [1] *Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications*, ed. by T.J.Coutts, L.L.Kazmerski, S.Wagner (Elsevier, Amsterdam, 1986).
- [2] L.L. Kazmerski. *Abstracts ICTMC-9*. (Japan, Yokohama, 1993) p. 263.
- [3] T. Yamaguchi, M. Suzuki. *Abstracts ICTMC-9* (Japan, Yokohama, 1993) p. 18.
- [4] H. Tanino, H. Deai, H. Nakanishi. *Abstracts ICTMC-9* (Japan, Yokohama, 1993) p. 161.
- [5] V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, I.V. Bodnar, Yu.V. Rud', M.A. Magomedov. *Thin Sol. Films*, **232**, 139 (1993).
- [6] И.В. Боднар, А.А. Вайполин, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **28** (1993).
- [7] Ю.В. Рудь. *Изв. вузов СССР. Физика*, **29**, 68 (1986).

Редактор Т.А. Полянская

Optoelectronic Phenomena in $\text{CuIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{Se}_2$ Single Crystals

I.V.Bodnar', A.A.Vaipolin,† I.K.Polushina,† V.Yu.Rud',† and Yu.V.Rud'†

Belorussian State University on Informatics and Radioelectronics, 220069, Minsk,
Belorussia

†A.F.Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021,
St.Petersburg, Russia
