

## Фотоэлектрические явления в гетероструктурах $a\text{-Si:H}/p\text{-CuInSe}_2$

© 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 технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 29 декабря 1999 г. Принята к печати 29 декабря 1999 г.)

Осаждением пленок аморфного гидрированного кремния на поликристаллические подложки  $p\text{-CuInSe}_2$  впервые получены фоточувствительные гетероструктуры  $a\text{-Si:H}/p\text{-CuInSe}_2$ . Исследованы фотоэлектрические свойства новой системы и сделан вывод о перспективах ее применения в разработках фотопреобразователей солнечного и линейно поляризованного излучений.

Развитие солнечной фотоэнергетики направлено в первую очередь на повышение эффективности и снижение себестоимости солнечных элементов [1–3]. Применение халькопиритных материалов  $\text{CuInGaSe}_2$  в производстве тонкопленочных солнечных элементов признано одним из наиболее перспективных направлений в достижении этих задач [4]. В последние годы несколько исследовательских групп сообщили о достижениях на халькопиритных материалах эффективности фотопреобразования выше 17% и более 10% — в случае изготовленных из них модулей [5–7]. Фотопреобразование в этих устройствах определяется, как правило, структурой  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2/\text{Mo}/\text{стекло}$ . Однако в целях повышения эффективности производства и обеспечения охраны окружающей среды возникла необходимость замены буферных слоев  $\text{CdS}$  альтернативным материалом. В качестве таких материалов уже анализируются возможности различных полупроводников [8–10]. В настоящей работе при создании фоточувствительных гетероструктур (ГС) на основе объемных кристаллов  $p\text{-CuInSe}_2$  в качестве буферного материала впервые изучены возможности высокоомных слоев аморфного гидрированного кремния  $a\text{-Si:H}$ .

1. В качестве подложек для осаждения пленок  $a\text{-Si:H}$  использовались электрически однородные поликристаллические пластины  $\text{CuInSe}_2$  с концентрацией свободных дырок  $p \simeq 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Средние размеры пластин были порядка  $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$ . После механической полировки поверхность пластин подвергалась обработке в полирующем травителе. Осаждение пленок  $a\text{-Si:H}$  проводилось методом высокочастотного тлеющего разряда на поверхность пластин  $\text{CuInSe}_2$  при температуре  $230^\circ\text{C}$ . При выращивании пленок применялась газовая смесь  $\text{SiH}_4:\text{H}_2$  (9:1). Используемый технологический режим обеспечивал получение пленок  $a\text{-Si:H}$  с толщиной  $\sim 1 \text{ мкм}$  и зеркальной наружной поверхностью. Пленки  $a\text{-Si:H}$  обнаружили хорошую адгезию по отношению к поверхности  $\text{CuInSe}_2$ . Темновое удельное сопротивление пленок  $a\text{-Si:H}$   $n$ -типа проводимости составляло  $\sim 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  при  $T = 300 \text{ К}$ .

2. Все полученные гетероструктуры  $a\text{-Si:H}/p\text{-CuInSe}_2$  обладают четким выпрямлением. На вставке к рис. 1 представлена типичная для таких ГС стационарная

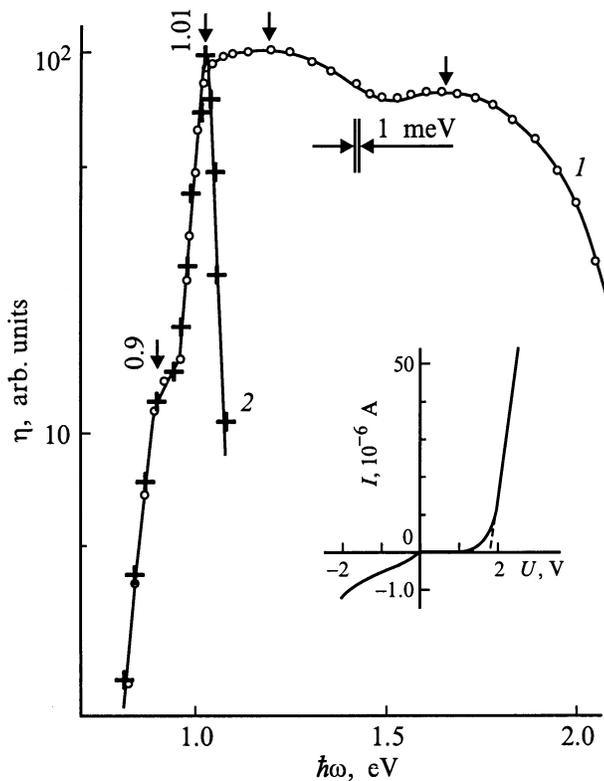
вольт-амперная характеристика. Пропускное направление, как правило, реализуется при положительной полярности внешнего смещения на подложке  $p\text{-CuInSe}_2$ . С увеличением напряжения прямого смещения  $U \gtrsim 2 \text{ В}$  вольт-амперная характеристика полученных гетероструктур обычно следует соотношению

$$I = (U - U_0)/R_0, \quad (1)$$

где напряжение отсечки  $U_0 \simeq 1.8\text{--}2 \text{ В}$ , а остаточное сопротивление  $R_0 \simeq 10^5 \text{ Ом}$  при  $T = 300 \text{ К}$ . С учетом электрических свойств подложек можно полагать, что основной вклад в величину  $R_0$  обеспечивается последовательным сопротивлением пленки  $a\text{-Si:H}$ . Обратный ток в исследованных структурах обычно подчиняется степенному закону  $I \propto U^\alpha$ , где  $\alpha = 0.6\text{--}1$ . Такое поведение в первую очередь может быть вызвано несовершенствами периферии полученных ГС.

При освещении гетероструктур  $a\text{-Si:H}/p\text{-CuInSe}_2$  воспроизводимо обнаруживается фотовольтаический эффект. Знак фотонапряжения во всех таких ГС соответствует отрицательной полярности пленки  $a\text{-Si:H}$  и оказывается независимым от энергии падающих фотонов  $\hbar\omega$  и от локализации светового зонда на поверхности гетероструктур. Это позволяет отнести обнаруженный фотовольтаический эффект к разделению фотогенерированных пар единственной активной областью, возникающей в результате образования такой гетероструктуры. Фоточувствительность всех полученных гетероструктур доминирует при освещении со стороны их широкозонной компоненты  $a\text{-Si:H}$ . Для лучших гетероструктур этого типа при освещении несфокусированным интегральным светом лампы накаливания ( $L \simeq 100 \text{ Вт}$ ) фотонапряжение холостого хода  $U_{\text{ir}} = 0.3 \text{ В}$  и ток короткого замыкания  $i_{\text{sc}} = 0.1 \text{ мА}$ . Максимальная вольтовая фоточувствительность таких структур  $S_U = 150 \text{ В/Вт}$ , а токовая  $S_i = 25 \text{ мкА/Вт}$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Очевидно, что приведенные параметры первых структур далеки от предельных возможностей данной системы и последующая оптимизация свойств ее компонент станет следующим этапом данного исследования.

3. На рис. 1 приведены типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$ , представляющей собой отношение



**Рис. 1.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования гетероструктур  $a\text{-Si:H}/p\text{-CuInSe}_2$  при  $T = 300\text{ K}$  (Образец 3, кривая 1 — освещение со стороны  $a\text{-Si:H}$ , 2 — со стороны  $p\text{-CuInSe}_2$ ). На вставке — вольт-амперная характеристика (пропускное направление отвечает положительной полярности внешнего смещения на  $\text{CuInSe}_2$ ).

фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов, для одной из полученных ГС. Длинноволновый край зависимости  $\eta(\hbar\omega)$  гетероструктур определяется фотоактивным поглощением в их узкозонной компоненте  $\text{CuInSe}_2$  и при  $\hbar\omega \lesssim 1\text{ эВ}$  совпадает для двух разных геометрий их освещения (рис. 1, кривые 1 и 2). Максимум  $\eta$  в случае освещения ГС со стороны  $\text{CuInSe}_2$  и ступенька при  $\hbar\omega = 1.01\text{ эВ}$ , которая возникает при освещении со стороны  $a\text{-Si:H}$ , совпадают с шириной запрещенной зоны  $E_g$  тройного соединения [11,12]. Экспоненциальный рост fotocувствительности ГС при  $\hbar\omega < 1\text{ эВ}$  описывается высокой крутизной  $S = \delta(\ln i_{sc})/\delta(\hbar\omega) \simeq 30\text{ эВ}^{-1}$ , что соответствует прямым оптическим переходам в  $\text{CuInSe}_2$  [11]. Поэтому, как только энергия фотонов становится  $\hbar\omega > 1.01\text{ эВ}$ , при освещении ГС со стороны подложки наступает резкий коротковолновый спад fotocувствительности, связанный с влиянием поглощения излучения в толще  $\text{CuInSe}_2$ , прилегающей к активной области ГС. Четко проявляющаяся при  $\hbar\omega < 0.95\text{ эВ}$  в спектрах  $\eta(\hbar\omega)$  исследованных ГС особенность с максимумом в области  $0.9\text{ эВ}$  является характерной для исходных кристаллов и обусловлена фотоактивным по-

глощением с участием уровней дефектов в  $\text{CuInSe}_2$  с энергетическим положением  $E_v + 0.11\text{ эВ}$  [11,13].

С переходом к освещению ГС со стороны пленок  $a\text{-Si:H}$  спектры их fotocувствительности превращаются в широкополосные (рис. 1, кривая 1). Полная ширина полосы fotocувствительности на ее полувысоте  $\delta_{1/2}$  при этом резко возрастает от  $50\text{ мэВ}$  до значений  $900\text{--}950\text{ мэВ}$ . В широкополосном режиме фоторегистрации в спектральной области высокой fotocувствительности можно выделить две полосы, энергетическое положение максимумов которых на рис. 1 (кривая 1) обозначено стрелками. Если связывать эти особенности с интерференцией падающего излучения в пленке  $a\text{-Si:H}$ , тогда оценка ее толщины на основании энергетического положения экстремумов в спектре  $\eta(\hbar\omega)$  и показателя преломления  $a\text{-Si:H}$  дает значение, соответствующее полученному из спектров оптического пропускания пленки, осажженной на стекле в том же технологическом процессе.

Следует отметить, что достижение широкополосного режима фоторегистрации в гетероструктурах  $a\text{-Si:H}/p\text{-CuInSe}_2$  может также свидетельствовать о том, что реальная граница между двумя материалами со столь различным строением ( $a\text{-Si:H}$  — аморфная, а  $\text{CuInSe}_2$  — кристаллическая фазы) является достаточно совершенной, во всяком случае, в отношении процессов fotocувствительности. Локализация энергетического положения коротковолнового спада зависимости  $\eta(\hbar\omega)$  в спектрах fotocувствительности гетероструктур  $a\text{-Si:H}/p\text{-CuInSe}_2$  вблизи  $2\text{ эВ}$  соответствует началу межзонного поглощения в  $a\text{-Si:H}$  и поэтому может быть приписана влиянию оптического поглощения в прилегающем к активной области ГС аморфному гидрированному кремнию.

4. В линейно поляризованном излучении (ЛПИ) исследованные ГС ведут себя как типичные изотропные вещества. Действительно, при освещении ГС вдоль нормали к приемной плоскости фототок короткого замыкания не обнаруживает какой-либо зависимости от положения вектора электрического поля  $\mathbf{E}$  световой волны. Следовательно, естественный фотоплеохроизм этих структур [14] во всей области fotocувствительности гетероструктур  $P_N = 0$ , что как раз и отражает изотропный характер фотоактивного поглощения аморфной пленкой  $a\text{-Si:H}$  и поликристаллической подложкой  $\text{CuInSe}_2$ .

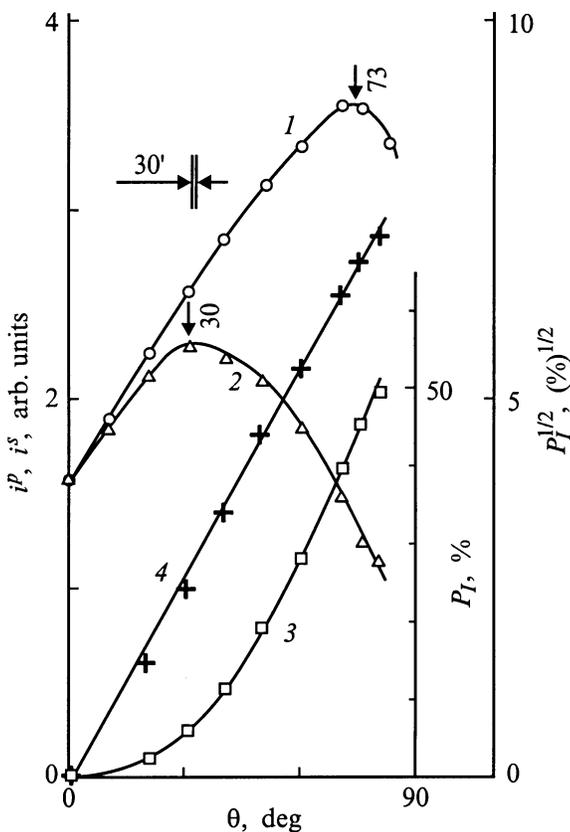
Как только угол падения ЛПИ на приемную плоскость  $a\text{-Si:H}$  полученных ГС становится отличным от нуля ( $\theta > 0^\circ$ ), фототок начинает зависеть от азимутального угла  $\varphi$  между вектором  $\mathbf{E}$  и плоскостью падения (ПП) линейно поляризованного излучения по закону

$$i_\varphi = i^p \cos^2 \varphi + i^s \sin^2 \varphi, \quad (2)$$

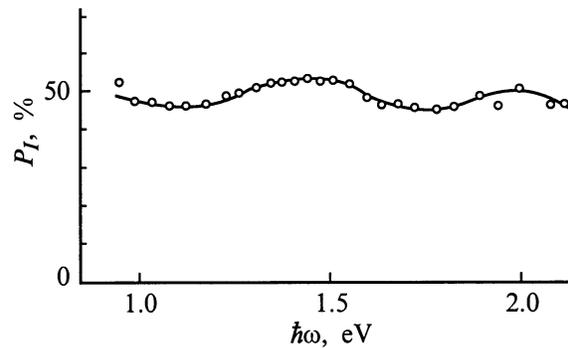
где  $i^p$  и  $i^s$  — фототоки в поляризациях  $\mathbf{E} \parallel \text{ПП}$  и  $\mathbf{E} \perp \text{ПП}$  соответственно. С ростом  $\theta$  наблюдается увеличение поляризационного отношения  $i^p/i^s$ .

На рис. 2 приведены типичные зависимости  $i^p$  и  $i^s$  от угла падения ЛПИ при  $\hbar\omega = \text{const}$  (кривые 1 и 2). С учетом критериев поляризационной фотоэлектрической спектроскопии [15,16] наблюдаемый рост  $i^p$  и  $i^s$  с увеличением  $\theta$  наряду с проявлением максимумов в зависимостях  $i^p(\theta)$  и  $i^s(\theta)$  указывает, с одной стороны, на высокое оптическое качество осажденных на  $\text{CuInSe}_2$  пленок  $a\text{-Si:H}$ , а с другой — на интерференцию ЛПИ в этих пленках [15].

Угловые зависимости коэффициента наведенного фотоплеохроизма  $P_I$  гетероструктур  $a\text{-Si:H/p-CuInSe}_2$  во всей области фоточувствительности характеризуются увеличением  $P_I$  с ростом угла падения по параболическому закону  $\sqrt{P_I} \propto \theta$  (рис. 2, кривые 3, 4), причем для всех этих зависимостей при  $\theta = 0$ ,  $P_I = 0$ . Последнее определяется изотропным характером фотоактивного поглощения. Из экспериментальных кривых  $P_I = f(\theta)$  (рис. 2, кривая 3) следует, что только за счет увеличения угла падения фотопреобразование гетероструктур  $a\text{-Si:H/p-CuInSe}_2$  может эксперсно переводиться от изотропного к поляризованному излучению, т. е. к поляризационно-чувствительному режиму.



**Рис. 2.** Зависимости фототока короткого замыкания (1 —  $i^p$ , 2 —  $i^s$ ) и коэффициента наведенного фотоплеохроизма (3 —  $P_I = f(\theta)$ , 4 —  $P_I^{1/2} = f(\theta)$ ) от угла падения линейно поляризованного излучения на приемную плоскость  $a\text{-Si:H}$  гетероструктуры  $a\text{-Si:H/p-CuInSe}_2$  при  $T = 300$  К (Образец 6,  $\lambda = 1.1$  мкм).



**Рис. 3.** Спектральная зависимость коэффициента наведенного фотоплеохроизма  $P_I$  гетероструктуры  $a\text{-Si:H/p-CuInSe}_2$  при  $T = 300$  К (Образец 6, освещение со стороны  $a\text{-Si:H}$ ,  $\theta = 75^\circ$ ).

Типичная спектральная зависимость коэффициента наведенного фотоплеохроизма при  $\theta \simeq 75^\circ$  и освещении со стороны пленки  $a\text{-Si:H}$  для одной из ГС приведена на рис. 3. Из нее следует, что коэффициент  $P_I$  в таких ГС во всей области фоточувствительности осциллирует и остается на высоком уровне. Следовательно, при освещении ГС со стороны широкозонной компоненты эффект "окна для излучения" проявляется и в отношении поляризационной фоточувствительности. Сам факт проявления осцилляций  $P_I$  с учетом [15] может быть отнесен за счет проявления интерференции ЛПИ в "широкозонном окне" ГС. Оценка показателя преломления на основании коэффициента наведенного фотоплеохроизма дает величину, которая удовлетворительно согласуется с известным значением для  $a\text{-Si:H}$ .

Таким образом, в результате выполненных исследований установлено, что гетероструктуры на основе халькопиритных полупроводников типа  $\text{CuInSe}_2$  и аморфного гидрированного кремния могут найти применение при разработке высокоэффективных безкадмиевых солнечных элементов, а также фотоанализаторов линейно поляризованного излучения.

## Список литературы

- [1] K. Takahashi, M. Kanagai. *Amorphous Silicon Solar Cells* (North Oxford Academic, London, 1986) p. 141.
- [2] B. Sang, K. Dairiki, A. Yamada, M. Kanagai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 4983 (1999).
- [3] B. Dimmler, H.W. Schock. *Progr. Photovolt.*, **4**, 425 (1996).
- [4] H.W. Schock. *Appl. Surf. Sci.*, **92**, 606 (1996).
- [5] J.R. Tuttle, J.S. Ward, A. Duda, T.A. Berens, M.A. Cotreras, K.R. Ramannathan, A.L. Tennant, J. Keane, E.D. Cole, K. Emery, R. Noufi. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **426**, 143 (1996).
- [6] T. Negami, M. Nishitani, N. Kohara, Y. Hashimoto, T. Wada. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **426**, 1451 (1996).
- [7] H.S. Ullal, K. Zweibel, B. von Reodern. *Proc 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (1997) p. 301.
- [8] Y. Ohtake, K. Kushiyama, M. Ishikawa, A. Yamada, M. Kanagai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 5949 (1995).

- [9] Y. Ohtake, S. Sutichai, A. Yamada, M. Kanagai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 3220 (1998).
- [10] S. Chaisitsak, T. Segiyama, A. Yamada, M. Kanagai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 4989 (1999).
- [11] T.J. Coutts, L.L. Kazmerski, S. Wagner. *Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications* (Elsevier, Amsterdam, 1986).
- [12] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник* (М., Наука, 1979).
- [13] Н.Н. Константинова, М.А. Магомедов, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **26**, 558 (1992).
- [14] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **30**, 1921 (1996).
- [15] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **33**, 513 (1999).
- [16] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', H.W. Schock. *Sol. St. Phenomena*, **67-68**, 421 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

### Photoelectrical phenomena in $a\text{-Si:H/p-CuInSe}_2$ heterostructures

Yu.A. Nikolaev, V.Yu. Rud'\* , Yu.V. Rud', E.I. Terukov

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* St. Petersburg State Technical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The photosensitive  $a\text{-Si:H/p-CuInSe}_2$  heterostructures have been first obtained by the deposition of hydrogenated amorphous silicon upon polycrystalline  $p\text{-CuInSe}_2$  substrates. The photoelectrical properties of the new system were studied. The conclusion was drawn about prospects of these system application for solar and linear-polarization radiation photoconvertors.