

Влияние отклонений от стехиометрии на электропроводность и фотопроводимость кристаллов CuInSe_2

© М.А. Абдуллаев, Дж.Х. Магомедова, Р.М. Гаджиева, Е.И. Теруков*, Ю.А. Николаев*, Ю.В. Рудь*, П.П. Хохлачев

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского национального центра Российской академии наук, 367003 Махачкала, Россия

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

(Получена 6 декабря 2000 г. Принята к печати 7 декабря 2000 г.)

Представлены результаты исследований фотоэлектрических свойств объемных кристаллов CuInSe_2 , выращенных при различных отклонениях состава шихты от стехиометрии. Кристаллы получены с помощью метода Бриджмена. Определены концентрация и подвижность носителей заряда. Обсуждается зависимость свойств кристаллов CuInSe_2 n - и p -типа проводимости в связи с отклонениями состава от стехиометрии.

Тройные полупроводниковые соединения и твердые растворы на основе CuInSe_2 становятся одними из наиболее перспективных материалов для высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов [1–3]. Эффективность фотопреобразователей на основе тонких пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ уже доведена до 18% [3] и дальнейшее совершенствование свойств компонент таких элементов позволяет надеяться на дальнейшее повышение их эффективности.

Достижение высокой эффективности требует получения близких к стехиометрии однородных и совершенных пленок CuInSe_2 , тогда как наличие легколетучей компоненты в составе таких полупроводников остается главным источником высокой концентрации собственных дефектов решетки [2–5]. В кристаллах p - CuInSe_2 преобладают примесные уровни катионных вакансий и межузельных атомов халькогена, тогда как в веществах электронного типа проводимости основную роль играют вакансии халькогена. В табл. 1 приводятся данные (из работ [1,3,4]) по основным энергетическим уровням и энергиям образования соответствующих дефектов решетки.

Принимая во внимание большую разницу в энергиях образования следующих дефектов: атомов меди на местах атомов индия Cu_{In} , вакансий в подрешетке индия V_{In} , вакансий в подрешетке меди V_{Cu} , можно предположить, что антиструктурные точечные дефекты Cu_{In} должны преобладать по сравнению с вакансиями V_{Cu} и V_{In} . В большинстве работ мелкий акцептор, определяющий свойства дырочных образцов, интерпретируется как дефект Cu_{In} [1]. В кристаллах n - CuInSe_2 обычно проявляется донорный уровень с энергией активации E_D от 0.01 до 0.018 эВ. Можно также отметить, что после кристаллизации CuInSe_2 и охлаждения до комнатной температуры в веществе всегда присутствуют антиструктурные дефекты типа Cu_{In} и In_{Cu} . Это может быть следствием фазового перехода сфалерит \rightarrow халькопирит [1]. Для улучшения фоточувствительности кристаллов CuInSe_2 обычно используют уменьшение концентрации антиструктурных дефектов решетки типа In_{Cu} и Cu_{In} за счет примесного легирования [6,7]. Однако влияние отклоне-

ний от стехиометрии на электрофизические свойства материала CuInSe_2 изучено явно недостаточно [1,2]. В данной работе приводятся первые результаты исследования электрических и фотоэлектрических свойств кристаллов CuInSe_2 , полученных при контролируемом изменении отношения концентраций атомов меди и индия $\text{Cu}/\text{In} \leq 1$.

Синтез веществ осуществлен путем сплавления соответствующих количеств особо чистых исходных элементов в вакуумированных кварцевых ампулах ($\sim 10^{-3}$ Па) при нагреве до температур $\sim 1200^\circ\text{C}$ с применением вибрационного перемешивания, а кристаллы CuInSe_2 и $\text{Cu}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ выращивались вертикальным методом Бриджмена. После кристаллизации слитки медленно охлаждались до 500°C и подвергались термообработке в течение ~ 50 ч при $\sim 350^\circ\text{C}$ [8–10]. По данным рентгенофазового анализа, полученные кристаллы в области $x \leq 1.0$ –1.2 имели халькопиритную структуру с параметрами решетки, которые соответствовали CuInSe_2 [10]. По данным микрофазового анализа, однородность слитков была высокой, что свидетельствует о сохранении исходного состава.

Образцы для исследований вырезались из слитков и после шлифовки имели средние размеры $\sim 0.6 \times 0.1 \times 0.2$ см³. Поверхность образцов для измерений после полировки алмазными абразивами подвер-

Таблица 1. Дефекты решетки в кристаллах CuInSe_2

Тип дефекта	Тип проводимости	Энтальпия образования, эВ	Энергия активации, эВ
Cu_{In}	p	1.3	$E_v + 0.05$
V_{In}	p	2.8	$E_v + 0.22$
Se_i	p	22.4	
V_{Cu}	p	2.6	$E_v + 0.7$
In_{Cu}	n	1.4	$E_c - 0.01$
In_i	n	9.1	
V_{Se}	n	2.4	$E_c - 0.22$
Cu_i	n	4.4	$E_c - 0.6$

Примечание. В таблице приведены данные из работ [1,3,4].

Таблица 2. Электрические свойства кристаллов $\text{Cu}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ при $T = 300 \text{ K}$

№ образца	Содержание In x	Тип проводимости	Концентрация дырок (электронов) $p(n)$, см^{-3}	Степень компенсации K	Подвижность μ_n , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	Термоэдс α , мкВ/К
1	1.0	p	$4 \cdot 10^{17}$	0.88	28	320
2	1.05	p	$7 \cdot 10^{16}$	0.91	6.8	360
3	1.1	n	$2 \cdot 10^{15}$	0.98	17.1	-48

гальса также химической обработке в растворе состава $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(4 \text{ г}) + \text{H}_2\text{O}(20 \text{ мл}) + \text{HNO}_3(10 \text{ мл})$. Измерения удельной электропроводности (σ), термоэдс (α), фотопроводимости (σ_{ph}) и их температурных зависимостей проводились двухзондовым или четырехзондовым методом. В качестве омических контактов использовался чистый индий. При значениях $x \approx 1$, по данным термоэдс, полученные образцы имели дырочный тип проводимости, который при $x \gtrsim 1.15$ изменялся на электронный тип.

Из типичных электрофизических характеристик выращенных кристаллов при различных значениях x , приведенных в табл. 2, следует, что степень компенсации $K = N_D/N_A$ увеличивается с ростом x , тогда как холловская подвижность носителей заряда падает. Увеличение x вызывает изменение знака термоэдс вещества $p \rightarrow n$.

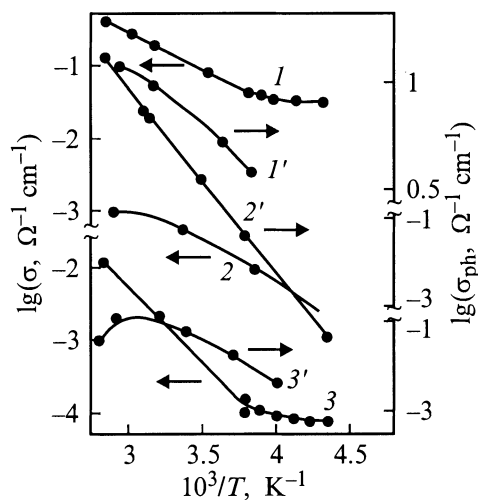


Рис. 1. Температурные зависимости удельной проводимости σ (1–3) и фотопроводимости σ_{ph} (1'–3') кристаллов $\text{Cu}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ с содержанием In x : 1, 1' — 1.0; 2, 2' — 1.05; 3, 3' — 1.10.

На рис. 1 приводятся температурные зависимости удельной электропроводности σ и фотопроводимости σ_{ph} типичных образцов $\text{Cu}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_2$. Из рис. 1 следует, что с ростом x величины σ и σ_{ph} уменьшаются. Это может быть вызвано увеличением концентрации антиструктурных дефектов, компенсирующих акцепторы. В кристаллах с $x = 1.05$ роль увеличения концентрации атомов электрически активного индия на фоне увеличения σ и σ_{ph} оказалась недостаточной, что может быть обусловлено различием в механизмах пассивации

акцепторных и донорных примесей. Можно полагать, что межузельный индий пассивирует акцепторное поведение вакансий меди и взаимодействует с электрически неактивными атомами индия. При этом, вероятно, происходит структурная перестройка атомов индия в позиции электрически активных трехвалентных ионов. Как показали измерения, в образцах с $x \approx 1$ (табл. 2) такая перестройка не реализуется из-за того, что перевод атомов индия в электрически активное состояние требует более высоких энергий. Можно полагать, что межузельные атомы индия в кристаллах CuInSe_2 ведут себя как доноры, уровни которых локализуются в запрещенной зоне в интервале энергий 0.45–0.61 эВ.

На рис. 2 приводятся графики низкотемпературных зависимостей удельной электропроводности кристаллов $\text{Cu}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_2$, полученных при разных величинах x . Как следует из этих данных, в образцах наблюдается переход Мотта: прямые линии в координатах $\ln \sigma = f(T^{-1/4})$. Из наклона прямых произведена оценка значения плотности состояний вблизи уровня Ферми $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}$. При этом радиус локализации электрона вблизи E_F ($E_c - E_F = 0.6 \text{ эВ}$) принят равным 56 нм. Наблюдение проводимости с постоянной энергией активации (ε_3) возможно ниже температур $T = k^{-1}\varepsilon_3(\ln k^{-1})^{-1}$, где $\varepsilon_3 = 0.61\varepsilon_D(1 - 0.29K^{1/4})$, $\varepsilon_D = e^2/Kr_D$, $r_D = 0.62N^{-1/3}$ [11], N — среднее

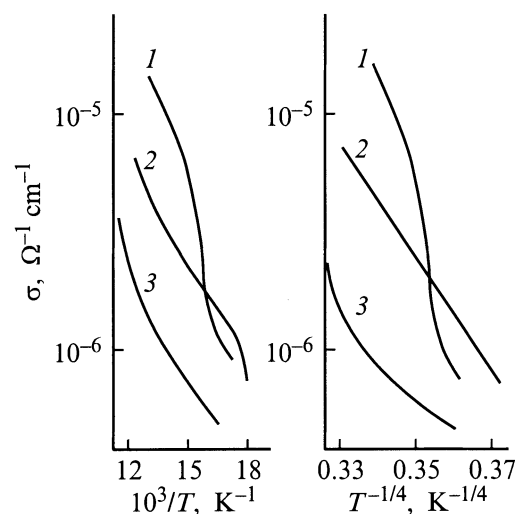


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности кристаллов $\text{Cu}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ (номера кривых 1–3 соответствуют тем же значениям x , что и на рис. 1).

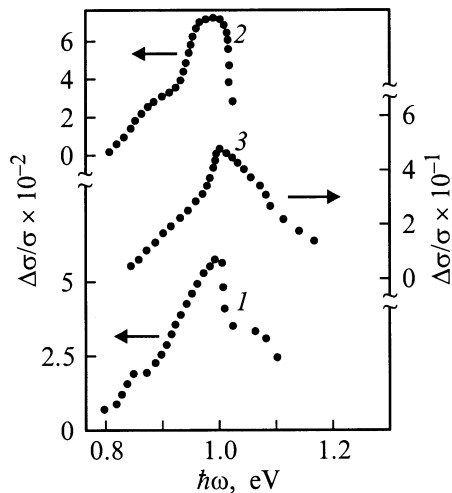


Рис. 3. Спектральные зависимости стационарной фотопроводимости кристаллов $\text{Cu}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ (номера кривых соответствуют тем же значениям x , что и на рис. 1).

расстояние между атомами основной примеси. Такие оценки дают $K = 0.98$ в образце 2, что объясняет относительно высокие температуры наблюдения перехода Мотта. В образце 3 наблюдаются нелинейные вольт-амперные характеристики при $T \lesssim 77$ К в слабых электрических полях E . Полагая, что активационный характер электрического тока в неоднородном поле зависит от степени неупорядоченности материала $I \propto \exp[-(\varepsilon_A - \alpha E^{1/2})/kT]$, оцениваем длину неомичности ~ 2 мкм, что превышает размеры прыжка при моттовской проводимости $R = 3.8\alpha T_0^{1/4}/T^{1/4} \approx 600$ Å.

На рис. 3 приводятся спектральные зависимости фотопроводимости (ФП) типичных кристаллов $\text{Cu}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ при 300 К. Из рис. 3 следует, что при $x = 1$ наиболее коротковолновый (среди исследованных кристаллов) максимум ФП $\hbar\omega_m \cong 0.98$ эВ находится в области края фундаментального поглощения CuInSe_2 [1] и поэтому может быть отнесен к квазимезонным переходам. Оценка значения E_g по спектрам ФП из энергетического положения длинноволнового края собственной ФП затруднена, поскольку в полученных кристаллах сильно выражены примесные полосы. С понижением x вклад примесных полос в спектре ФП уменьшается. В образце с $x = 1.05$ абсолютный максимум в спектре ФП смещается в длинноволновую область до 1.1 мкм, хотя определенное из кинетики спада ФП время жизни носителей заряда остается практически неизменным. Дальнейшее увеличение содержания In приводит к сдвигу абсолютного максимума ФП снова в коротковолновую сторону, что обусловлено изменениями в типе и концентрации доминирующих дефектов решетки.

Таким образом, на основании выполненных измерений можно сделать вывод о том, что изменение соотношения атомов индия и меди в исходной шихте позволяет эффективно контролировать электрические свойства

кристаллов CuInSe_2 вплоть до конверсии типа их проводимости $p \rightarrow n$, а также управлять спектральным контуром фотоактивного поглощения, что важно с точки зрения формирования физических основ материаловедения солнечных элементов на основе полупроводниковых халькогенидов типа CuInSe_2 .

Список литературы

- [1] *Copper-Indium Diselenide for Photovoltaic Applications*, ed. by T.J. Coutts, L.L. Kazmerskii, S. Wagner (N.Y., Pergamon Press, 1986).
- [2] H.W. Schok. *Appl. Surf. Sci.*, **92**, 606 (1996).
- [3] L. Stolt, J. Hodstrom, J. Kesslitz, M. Ruch, K.-O. Velthaus, H.W. Schok. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 597 (1993).
- [4] S.B. Zhang, W. Su-Huai, A. Zungez, H.Y. Katayami-Yoshida. *Phys. Rev. B*, **57**, 9642 (1998).
- [5] М.А. Абдуллаев, Р.М. Гаджиева, Дж.Х. Магомедова, П.П. Хохлачев. *Журнал неорган. матер.*, **33**, 411 (1997).
- [6] Sh. Nishiwaki, N. Kohaza, T. Negami, T. Wada. *J. Appl. Phys. Pt 2*, **37**, L70 (1998).
- [7] R.P. Swarna, J.C. Garg. *Indian. Journ. Pure and Appl. Phys.*, **28**, 183 (1990).
- [8] М.А. Абдуллаев, Дж.Х. Амирханова, Р.М. Гаджиева. *Журнал неорган. матер.*, **29**, 785 (1993).
- [9] М.А. Абдуллаев, Дж.Х. Магомедова, Р.М. Гаджиева, П.П. Хохлачев. *Proc. XIV Int. Conf. on Thermoelectrics* (St. Petersburg, 1995) p. 198.
- [10] Сб.: *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ* (М., Наука, 1975).
- [11] Н. Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982).

Редактор Т.А. Полянская

The influence of deviation from stoichiometry on electro- and photoconductivity of CuInSe_2 crystals

М.А. Abdullaev, J.Kh. Magomedova, R.M. Gadjeva, E.I. Terukov*, Yu.A. Nikolaev*, Yu.V. Rud'*, P.P. Khokhlatchev

Amirkhanov Institute of Physics,
Dagestan Science Centre,
Russian Academy of Sciences,
367003 Makhachkala, Russia
* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The results of the investigation of photoelectrical properties of bulk CuInSe_2 crystals grown at various deviation of the blend from stoichiometry are presented. The crystals were grown by the Bridgman technique. The concentration and mobility have been measured. The dependence of the properties of CuInSe_2 crystals of n - and p -type conductivity upon the composition deviation from stoichiometry are being discussed.