

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ n -CdS(In)— p -CuInSe₂

М. А. Магомедов, Ю. В. Рудь

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

(Получена 21.04.1992. Принята к печати 13.07.1992)

Получены гетеропереходы, представляющие собой контакт термически напыленного слоя n -CdS с поверхностью поликристаллических пластин p -CuInSe₂, и изучены их фотоэлектрические свойства.

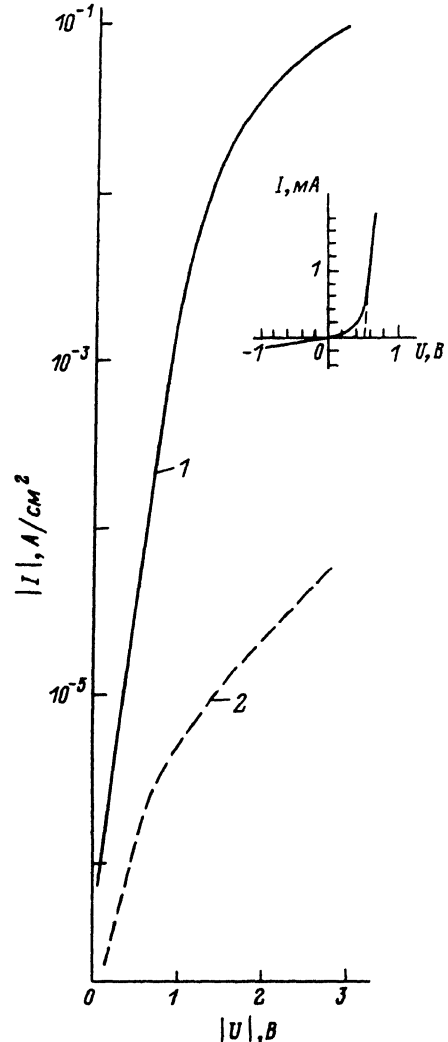
Обсуждаются вольт-амперные и спектральные характеристики гетеропереходов с токовой фото-чувствительностью ≈ 60 мА/Вт в диапазоне энергий фотонов между значениями ширины запрещенных зон контактирующих полупроводников. Показано, что максимум фото-чувствительности в таких гетеропереходах достигается в диапазоне температур 150—180 К.

Среди тройных полупроводниковых соединений с решеткой халькопирита диселенид меди и индия CuInSe₂ является наиболее перспективным материалом для применения в устройствах наземной фотоэнергетики и в совокупности с сульфидом кадмия в качестве широкозонной компоненты интенсивно исследуется с целью создания эффективных солнечных фотопреобразователей [1—3]. В данной работе рассмотрены результаты исследований фотоэлектрических свойств гетероструктур, полученных нанесением пленок n -CdS на пластины p -CuInSe₂. Такие результаты помимо самостоятельного значения могут быть полезными также при развитии технологии создания гетеропереходов CdS—CuInSe₂ в тонкопленочном исполнении.

Для получения гетеропереходов использовались кристаллы CuInSe₂ с концентрацией свободных дырок 10^{16} — 10^{18} см⁻³ при $T = 300$ К, выращенные методом направленной кристаллизации расплава с близким к стехиометрии CuInSe₂ составом. Пластины вырезались из слитков поликристаллического вещества, полировались механически, а затем химически в смеси Br₂:C₂H₅OH (1:4) и имели средние размеры $5 \times 5 \times 0.5$ мм. Слои наносились на поверхность таких пластин обычным методом термического испарения в вакууме порошкообразного CdS с добавками индия. Обычно толщина слоев достигала 1.5—3 мкм при концентрации свободных электронов 10^{17} — 10^{20} см⁻³ в зависимости от содержания индия в загрузке. Поверхность слоев CdS была зеркальной, а сами слои обнаружили высокую адгезию по отношению к поверхности пластин p -CuInSe₂. Конфигурация слоев определялась использованными при напылении шаблонами. Омический контакт к слоям CdS создавался пайкой металлического индия, а к CuInSe₂ — осаждением слоя золота ($d_{Au} = 50$ Å). Во время нанесения слоя CdS пластина CuInSe₂ поддерживалась при температуре $\approx 200^\circ$ С.

Полученные гетеропереходы обнаруживают четкое выпрямление, причем пропускное направление отвечает отрицательной полярности внешнего смещения на слое. Типичная стационарная вольт-амперная характеристика для одного из таких гетеропереходов приведена на рис. 1. В пропускном направлении ток на начальном участке увеличивается пропорционально $\exp(gU/\beta kT)$, причем для исследованных гетеропереходов значение $\beta \approx 4$, что, по-видимому, обусловлено

Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика гетероперехода n -CdS(In)— p -CuInSe₂ ($T = 300$ К. Образец 16. 1 — прямое, 2 — обратное напряжение смещения).



несовершенствами гетерограницы вплоть до образования окисного слоя. Эксперименты по термообработке структур непосредственно после получения показали, что при этом наблюдается снижение величины β . Обратные ветви вольт-амперных характеристик следуют закону $I \sim U^\gamma$, причем $\gamma \approx 1$ в области $U < 0.3$ В, а в диапазоне $0.3 < U < 2$ В происходит увеличение показателя γ до 2, что указывает на несовершенство периферии структур. В области смещений $U = 2$ В выпрямление для полученных указанным способом структур достигает 10^3 при $T = 300$ К (см. рис. 1). С увеличением прямого смещения $U > 0.5$ В линейная аппроксимация вольт-амперных характеристик вида $U = U_{\text{гес}} + r_{\text{гес}}I$ для полученных гетеропереходов характеризуется величинами $U_{\text{гес}} = 0.4-0.5$ В и $r_{\text{гес}} \approx (0.3 \div 10) \cdot 10^3$ Ом.

Фотогальванический эффект доминирует при освещении гетеропереходов со стороны широкозонного слоя. Независимо от места попадания излучения на гетеропереход кристалл p -CuInSe₂ во всей области фоточувствительности всегда заряжается положительно. Фотонапряжение холостого хода в лучших гетеропереходах при освещении от лампы накаливания с плотностью потока излучения $P = 60$ мВт/см² достигает $U_{\text{бс}} \approx 270$ мВ, а фототок короткого замыкания $-I_{\text{сз}} \approx 0.3-0.4$ мА/см². На рис. 2 представлена нагрузочная характеристика

для одного из гетеропереходов, которая характеризуется фактором заполнения $\eta \approx 0.4$. Вольтовая фоточувствительность гетеропереходов достигает $\sim 10^2$ В/Вт, а токовая 60 мА/Вт при $T = 300$ К.

Спектральные зависимости фоточувствительности ряда гетеропереходов приведены на рис. 2. На них четко проявляется эффект «окна», который состоит в том, что фоточувствительность таких гетеропереходов наблюдается в диапазоне энергий между ширинами запрещенных зон CuInSe₂ и CdS. Действительно, спектральное положение коротковолновой границы фоточувствительности всех гетеропереходов согласуется с началом прямых оптических переходов в слое CdS, в результате чего наступает сильное поглощение излучения в приповерхностной области слоя, которая удаляется при этом от активной области гетероперехода на расстояние, превышающее длину диффузионного смещения фотодырок. В длинноволновой области фоточувствительности полученных гетеропереходов обнаруживается резкое экспоненциальное увеличение фототока, которое характеризуется высокой крутизной $d(\ln I)/d(\hbar\omega) = 90-140$ эВ⁻¹, что типично для прямозонного полупроводника, которым является CuInSe₂ [4]. Положение

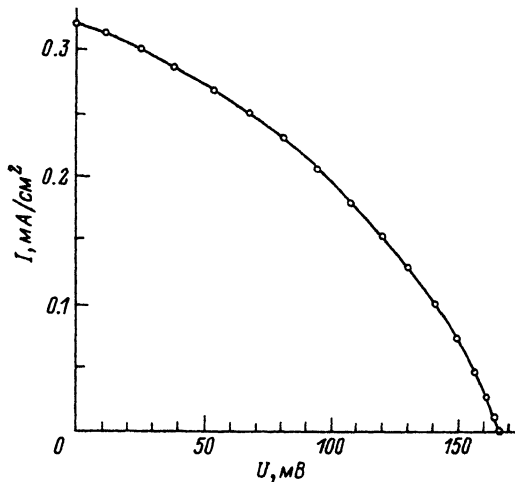


Рис. 2. Нагрузочная вольт-амперная характеристика гетеропереходов $n\text{-CdS(In)}-p\text{-CuInSe}_2$ ($T = 300$ К. Образец 16. Плотность потока излучения от лампы накаливания $P = 60$ мВт/см². Освещение со стороны слоя CdS(In). Толщина слоя $n\text{-CdS(In)}$ $d_1 = 2$ мкм. Толщина пластины $p\text{-CuInSe}_2$ $d_{\text{мис}} = 150$ мкм).

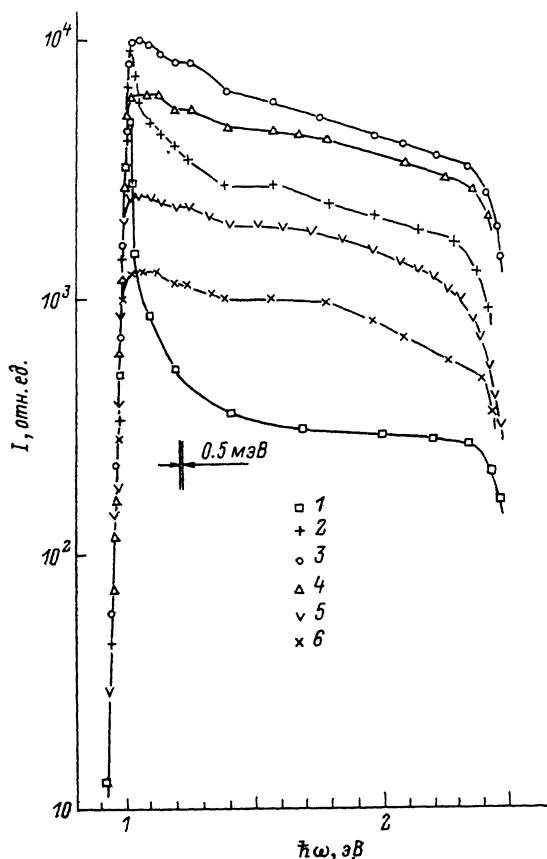


Рис. 3. Спектральные зависимости фототока гетеропереходов $n\text{-CdS}-p\text{-CuInSe}_2$ ($T = 300$ К. На вставке указана геометрия освещения. № образцов: 1 — 40, $\rho_{\text{cds}} = 2$ Ом · см, $\rho_{\text{мис}} = 2$ Ом · см; 2 — 44, $\rho_{\text{cds}} = 5$ Ом · см, $\rho_{\text{мис}} = 2$ Ом · см; 3 — 16, $\rho_{\text{cds}} = 0.04$ Ом · см, $\rho_{\text{мис}} = 0.6$ Ом · см).

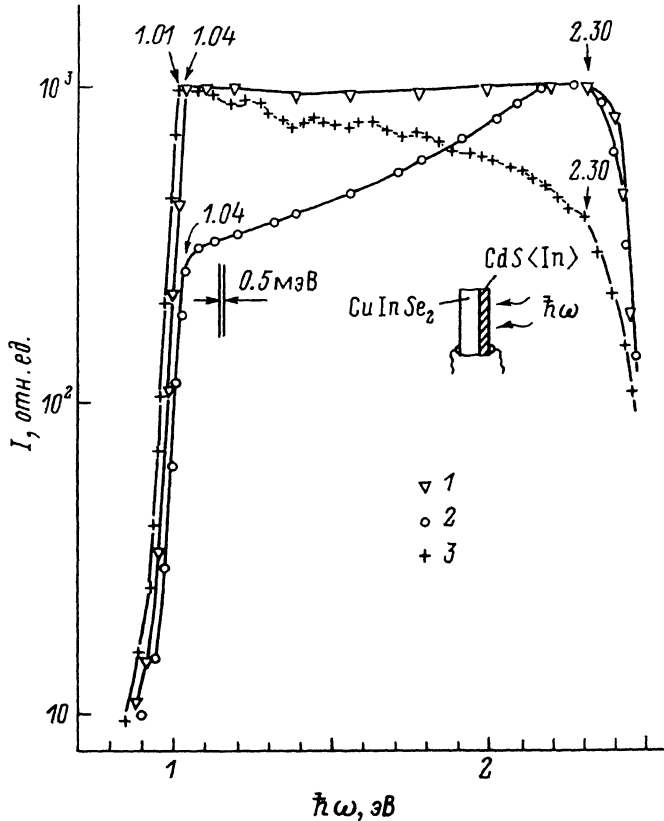


Рис. 4. Спектральные зависимости фототока гетероперехода $n\text{-CdS(In)}-p\text{-CuInSe}_2$ в интервале температур 80—325 К (образец 16. T , К: 1 — 83, 2 — 119, 3 — 162, 4 — 226, 5 — 295, 6 — 325).

«ступеньки», завершающей экспоненциальное возрастание фототока, как показывают наши исследования, связано с концентрацией дырок и, следовательно, уровнем легирования $p\text{-CuInSe}_2$. Так, если в кристалле подложки $p \leq 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ К}$, то ступенька локализуется при энергии фотонов $\hbar\omega \approx 1.04 \text{ эВ}$ (рис. 3, кривые 1, 2), что отвечает ширине запрещенной зоны CuInSe_2 [4]. Для подложек с $p > 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ К}$, как видно из рис. 3 (кривая 3), ступенька смещается в длинноволновую область и реализуется вблизи $\hbar\omega \approx 1.01 \text{ эВ}$. Эта особенность может быть обусловлена возрастанием вклада в фотоактивное поглощение CuInSe_2 мелких уровней. Наконец, спектральный контур фототока в диапазоне между ширинами запрещенных зон компонент гетероперехода имеет очевидную связь с изменением соотношения их электрических параметров, которое контролирует локализацию активной области в гетеропереходе.

Изменение температуры в основном влияет на спектральный контур фоточувствительности гетеропереходов (рис. 4). Крутизна длинноволновой границы фоточувствительности в области 80—325 К от температуры практически не зависит и сохраняется на уровне $\approx 130 \text{ эВ}^{-1}$. С понижением температуры ниже 150 К обнаруживается четкое усиление спада фоточувствительности при $\hbar\omega > E_G^{\text{CuInSe}_2}$ (рис. 4, кривые 1, 2), в результате чего происходит контролируемая температурой перестройка спектрального контура фоточувствительности от характерного при $T > 200 \text{ К}$ широкополосного к селективному режиму фотообразования при $T < 150 \text{ К}$. Наблюдаемая особенность может быть вызвана как

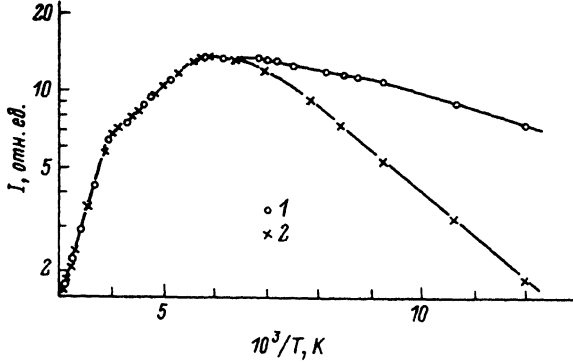


Рис. 5. Температурная зависимость фототока гетероперехода $n\text{-CdS(In)}-p\text{-CuInSe}_2$ при освещении неполяризованным излучением (образец 16 \AA , мкм: 1 — 1.225, 2 — 1.200).

изменением с температурой соотношения электрических параметров контактирующих сред, так и изменением в рассогласовании параметров кристаллических решеток. На рис. 5 приведена типичная температурная зависимость фоточувствительности одного из гетеропереходов. Из этой зависимости следует, что максимум фоточувствительности в таких гетеропереходах наблюдается в диапазоне температур 150—180 К. Ниже 150 К происходит спад фоточувствительности, причем он более выражен при $\lambda \leq 1.2$ мкм. Усиление низкотемпературного спада фототока с понижением длины волны возбуждающего фоточувствительность излучения (рис. 5) может служить основанием к тому, чтобы связать этот эффект с увеличением рассогласования решеток на гетерогранице из-за различий в их температурной зависимости для CuInSe_2 и CdS . В области температур выше 180 К, как видно из рис. 5, наблюдается два экспоненциальных участка в понижении фоточувствительности ($I \sim \exp(E/kT)$): $E_1 \approx \approx 0.04$ эВ в диапазоне 180—260 К и $E_2 \approx 0.14$ эВ в диапазоне 260—325 К. Характерно, что понижение фоточувствительности гетеропереходов при $T > 180$ К уже нечувствительно к длине волны. Очевидно, что выявление температурной зависимости фоточувствительности представляется весьма важным в плане поиска путей повышения фоточувствительности гетеропереходов в области традиционных для фотопреобразователей комнатных температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] K. W. Boer. Solar Cells, 16, 591 (1986).
 [2] C. Goradia, M. Ghalla-Goradia. Solar Cells, 16 (1986).
 [3] P. Migliorato, B. Tell, J. L. Shay, H. M. Kasper. Appl. Phys. Lett., 24, 227 (1974).
 [4] Copper indium diselenide for photovoltaic applications (ed. by T. J. Coutts, L. L. Kazmerski, S. Wagner), 640, Amsterdam (1986).

Редактор Ю. Б. Лянда-Геллер