

06;07

©1993 г.

ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ CdS(In)/CuInSe₂

Н. Н. Константинова, А. В. Лунев, М. А. Магомедов, Ю. В. Рудь,
Т. Н. Ушакова

Получены и исследованы фоточувствительные структуры, представляющие собой гетероконтакт пленки p -CuInSe₂ ($d < 5$ мкм, магнетронное распыление из одной мишени) с пленкой n -CdS(In) ($d < 4$ мкм, вакуумное термическое распыление). Гетероструктуры обладают токовой фоточувствительностью 5 мА/Вт в спектральном диапазоне между ширинами запрещенных зон CuInSe₂ и CdS. Термообработка пленочных гетероструктур в вакууме в области 200–400° С трансформирует спектральный контур фоточувствительности, что связывается с компенсацией CdS за счет диффузии меди из узкозонной компоненты гетероструктуры.

Лиселенид меди и индия является прямозонным полупроводником со структурой типа халькопирита и вызывает интерес для применения в солнечной фотоэнергетике, поскольку обладает идеальной для таких устройств шириной запрещенной зоны ($E_g = 1.03$ эВ при 300 К) и высоким значением коэффициента поглощения во всем спектральном диапазоне солнечного излучения ($\alpha > 10^5$ см⁻¹) [1,2]. Особые надежды связываются с использованием CuInSe₂ в тонкопленочных солнечных элементах [2]. Поэтому наблюдается расширение экспериментальных исследований метода получения тонких пленок CuInSe₂ и управление их свойствами. В данной работе сообщается о выращивании тонких поликристаллических пленок p -CuInSe₂ методом магнетронного напыления и создания на их основе фоточувствительных гетероструктур n -CdS- p -CuInSe₂.

1. Пленки CuInSe₂ получены посредством известного метода магнетронного распыления [2] предварительно синтезированной поликристаллической мишени из нелегированного CuInSe₂ (концентрация свободных носителей заряда $p = 10^{17} - 10^{18}$ см⁻³, проводимость n - или p -типа) при постоянном токе в атмосфере Ar (ОСЧ) на установке типа ВУП-5. Для напыления применялся кольцевой магнетрон ЕММ-60 с электромагнитным возбуждением, что позволяло регулировать величину магнитного поля на поверхности мишени (диаметр 60 мм, толщина до 3 мм) в диапазоне 0–100 мТс. При напылении пленок сложного атомного состава использовали следующий механизм ионного распыления. Ионизированные атомы Ar⁺, бомбардируя поверхность мишени, находящейся под отрицатель-

ным смещением (до -600 В), выбивают из нее атомы исходного вещества согласно индивидуальным коэффициентам распыления, что в принципе порождает несоответствие составов конденсированной пленки и исходной мишени. Однако при достаточно высоких энергиях Ag^+ и постоянстве токов ($10-30$ мА/см²) на поверхности мишени образуется аморфный микст-слой, в котором за счет перемешивания атомов осуществляется эффективная гомогенизация с последующим распылением вещества. В принципе микст-слой обедняется легко "выбиваемыми" атомами, в нем устанавливается динамическое равновесие между процессами удаления атомов из слоя вследствие ионной бомбардировки и поступлением в него атомов из мишени. Если размеры флуктуаций атомного состава мишени не превышают толщину микст-слоя ($100-500$ А), то достигается соответствие состава распыляемого вещества и мишени. В начале процесса распыления с поверхности мишени удаляется 5-10 толщин микст-слоя, в результате чего состав продуктов распыления стабилизируется. Поэтому в наших опытах продукты распыления в первые 10 мин осаждали на заставку, после чего осаждение вели на поверхность нагретой ($200-450^\circ$ С) подложки из оптического стекла.

В результате магнетронного напыления воспроизводимо получали пленки CuInSe_2 *p*-типа проводимости с толщинами до 5 мкм и удельным сопротивлением в диапазоне $\rho = 0.5-10^3$ Ом · см при 300 К. Поверхность полученных пленок была зеркальной, а сами пленки обнаружили высокую адгезию к поверхности использованных подложек. Согласно данным рентгеновских исследований, полученные пленки имели поликристаллическую структуру и параметры решетки, совпадающие с известными для объемных кристаллов CuInSe_2 [1,2]; микрорентгеновский анализ подтвердил соответствие атомного состава пленок и мишени. Для получения фоточувствительных структур на зеркальную поверхность электрически однородных пленок *p*- CuInSe_2 без какой-либо предварительной обработки методом вакуумного термического осаждения при температурах $150-200^\circ$ С наносили через маски слои *n*- $\text{CdS}(\text{In})$. Толщина слоев $\text{CdS}(\text{In})$ достигала 1-2 мкм ($\rho = 0.2-0.5$ Ом · см, $n = 1-5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ при 300 К), а сами слои обладали высокой адгезией к поверхности CuInSe_2 . В качестве омических контактов применяли индий к CdS и золото к CuInSe_2 .

2. Исследованные пленочные гетероструктуры представляли собой контакт нанесенных магнетронным напылением на снабженное слоем молибдена (~ 5 мкм) оптическое стекло пленок *p*- CuInSe_2 и *n*- $\text{CdS}(\text{In})$ (вставка на рис. 1). Площадь гетерограницы обычно составляла ≈ 1 см². Исследования стационарных вольт-амперных характеристик показали, что пленочные *n-p*-гетероструктуры обнаруживают выпрямление $\lesssim 5$ при $U \approx 1$ В, причем пропускное направление всегда отвечает минусу внешнего смещения на CdS . Проверка гетероконтакта аналогичных пленок $\text{CdS}(\text{In})$ с поверхностью поликристаллических пластин *p*- CuInSe_2 с концентрацией дырок $\approx 1-5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ показала, что в этом случае получают структуры с выпрямлением $\sim 10^3$. Поэтому есть основания считать, что наблюдаемое выпрямление пленочных гетероструктур обусловлено недостаточным совершенством пленок *p*- CuInSe_2 . В таких пленках эффект Холла, как правило, не удается зарегистрировать, что, по-видимому, обусловлено сильной компенсацией присутствующих в пленках дефектов решетки. Последнее, вероятно, обуславливает высокое сопротивление структур $R_T = 10^3-10^5$ Ом при 300 К.

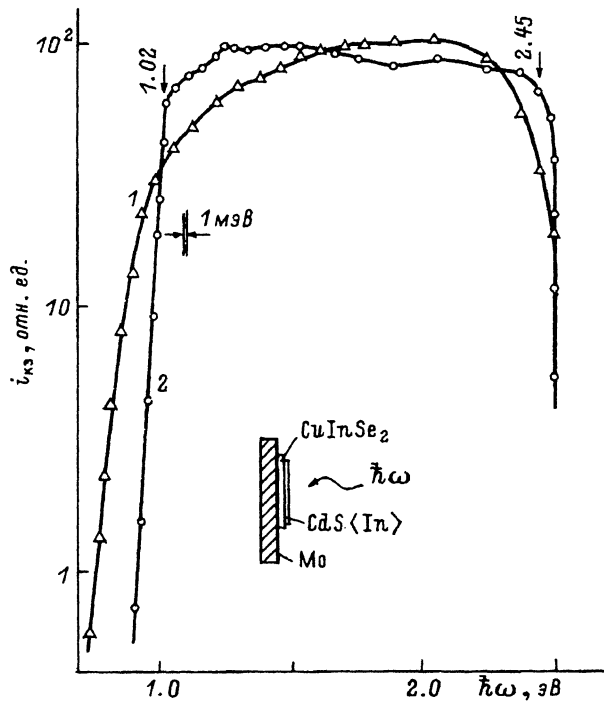


Рис. 1. Спектральные зависимости фоточувствительности гетероструктур n - $\text{CdS}(\text{In})$ - p - CuInSe_2 при $T = 300 \text{ K}$, освещение со стороны CdS .

1 — пленочная структура на стекле, образец 19, $d(\text{CdS})=3.1 \text{ мкм}$, $d(\text{CuInSe}_2)=3.2 \text{ мкм}$;
 2 — пленка $\text{CdS}(\text{In})$ нанесена на подложку из поликристаллического CuInSe_2 , образец 4, $d(\text{CdS})=2 \text{ мкм}$, $d(\text{CuInSe}_2)=0.2 \text{ мм}$. На вставке конструкция пленочной структуры.

3. При освещении пленочных гетероструктур наблюдается фотовольтаический эффект, причем пленки CdS всегда заряжаются отрицательно в соответствии с энергетической диаграммой контакта этих веществ, а знак фотонапряжения не зависит от места попадания светового зонда на структуру и энергии падающих фотонов. Точковая фоточувствительность лучших структур достигает 5 мА/Вт и максимальна при освещении со стороны широкозонной компоненты.

На рис. 1 приведена типичная спектральная зависимость фототока короткого замыкания $i_{\text{кз}}$ непосредственно после получения пленочной гетероструктуры (кривая 1) в сравнении с аналогичной характеристикой полупленочной структуры (кривая 2). Видно, что спектральная зависимость фототока в обеих структурах сходная и перекрывает диапазон между ширинами запрещенных зон CuInSe_2 и CdS . Коротковолновая граница обусловлена началом прямых переходов в материале широкозонного окна, тогда как длинноволновая определяется прямыми переходами в CuInSe_2 . Тот факт, что в тонкопленочной структуре фундаментальный край фотоактивного поглощения CuInSe_2 смещен в длинноволновую область относительно характерного для гетероструктуры на основе объемного поликристаллического p - CuInSe и одновременно в спектрах $i_{\text{кз}}$ исчезает особенность в виде излома при $\hbar\omega = 1.02 \text{ эВ}$ (рис. 1, кривая 2), имеет очевидную связь с более низким качеством пленочного CuInSe_2 относительно объемного вещества вследствие повышения степени компенсации.

На рис. 2 представлена типичная нагрузочная характеристика для одной из тонкопленочных гетероструктур при освещении естественным интегральным излучением от лампы накаливания. Фактор заполнения

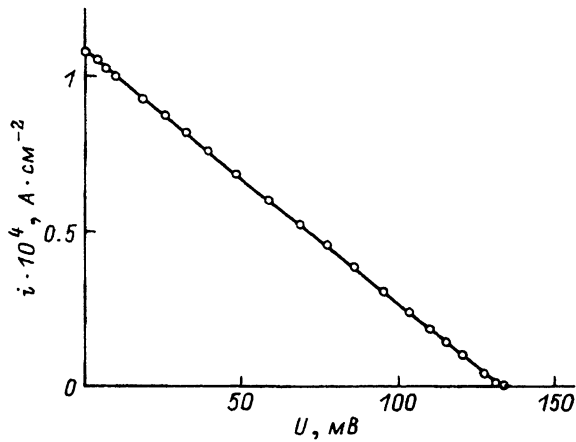


Рис. 2. Нагрузочная характеристика тонкопленочной гетероструктуры $n\text{-CdS}(\text{In})\text{-}p\text{-CuInSe}_2$. $T = 300\text{ K}$, освещение со стороны CdS, образец 19, $d(\text{CdS})=3.1\text{ мкм}$, $d(\text{CuInSe}_2)=3.2\text{ мкм}$; лампа накаливания $L = 2\text{ мВт/см}^2$.

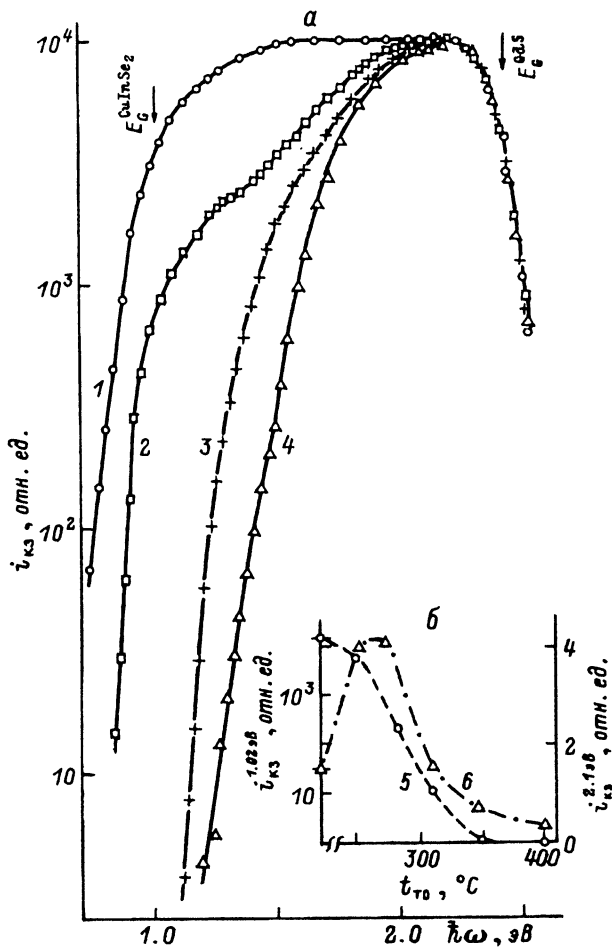


Рис. 3.

a — влияние температуры изохронной термообработки на спектральные зависимости фототока гетероструктур $n\text{-CdS}(\text{In})\text{-}p\text{-CuInSe}_2$ при $T = 300\text{ K}$, освещение со стороны CdS, образец 16, $d(\text{CdS})=2.4\text{ мкм}$, $d(\text{CuInSe}_2)=3.6\text{ мкм}$, $\tau = 10\text{ мин}$; t_{T0} , $^{\circ}\text{C}$: 1 — исходный образец, 2 — 250, 3 — 350, 4 — 400; b — зависимость фоточувствительности от температуры изохронной термообработки гетероструктур $n\text{-CdS}(\text{In})\text{-}p\text{-CuInSe}_2$, образец 16; 5 — $h\omega = 1.02$, 6 — 2.1 эВ.

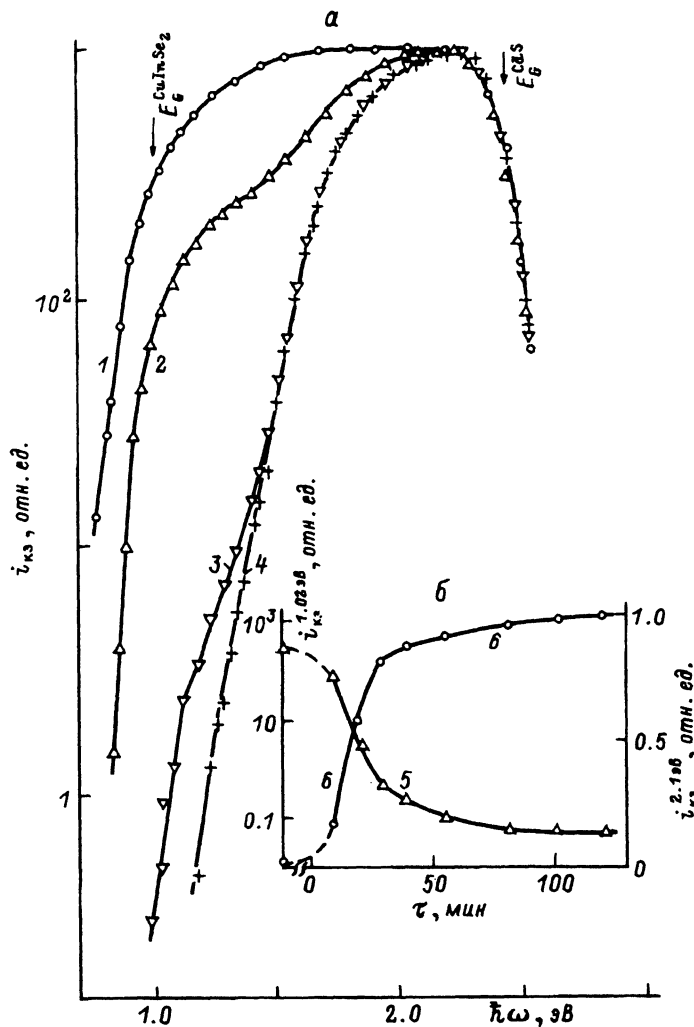


Рис. 4.
 а — влияние времени изотермической термообработки на спектральные зависимости фототока гетероструктур n -CdS(In)- p -CuInSe₂ при $T = 300$ К, освещение со стороны CdS, образец 17, $d(\text{CdS}) = 2.0$ мкм, $d(\text{CuInSe}_2) = 4.2$ мкм, $t_{\tau_0} = 250^\circ \text{C}$; τ , мин: 1 — исходный образец, 2 — 10, 3 — 30, 4 — 120;
 б — зависимости фоточувствительности от времени изотермической термообработки гетероструктуры n -CdS(In)- p -CuInSe₂ при $T = 300$ К, образец 17; 5 — $\hbar\omega = 1.02$, 6 — 2.1 эВ.

нагрузочной характеристики таких структур составляет обычно ≈ 0.25 . Фотоапряжение холостого хода для лучших пленочных гетероструктур достигает ≈ 320 мВ, а фототок короткого замыкания ≈ 0.1 мА/см² при $T = 30$ К. Повышение величины i_{kz} обычно сопровождается понижением U_{xx} .

4. На полученных пленочных структурах изучалось также влияние последующей термообработки на их фотоэлектрические свойства. На рис. 3,а представлены типичные спектральные зависимости фоточувствительности одной из гетероструктур при различных температурах термо-

обработки $t_{\text{то}}$. Видно, что с повышением величины $t_{\text{то}}$ происходит перестройка спектров fotocувствительности, состоящая в понижении вклада фотоактивного поглощения веществом узкозонной пленки. Так, уже при достижении $t_{\text{то}} = 400^\circ\text{C}$ fotocувствительность гетероструктуры доминирует в области поглощения широкозонной пленкой CdS. Из рис. 3,б можно видеть, что fotocувствительность в области межзонного поглощения в CuInSe_2 при достижении $t_{\text{то}} = 400^\circ\text{C}$ падает на 4 порядка величины относительно исходного значения. В области межзонного поглощения в CdS fotocувствительность гетероструктур в зависимости от температуры в окрестности $t_{\text{то}} = 200^\circ\text{C}$ проходит через максимум, что может свидетельствовать о совершенствовании кристаллической структуры гетерограницы и объема пленки CdS(In).

Изотермическая термообработка гетероструктур в области температур, при которых повышается fotocувствительность, также сопровождается спектральной перестройкой $i_{\text{кз}}$ (рис. 4,а). Эта перестройка состоит в том, что с ростом времени термообработки происходит увеличение fotocувствительности, связанной с поглощением излучения в широкозонной пленке и соответственно снижением фотоактивного поглощения в узкозонной пленке. Из рис. 4,б можно видеть, что понижению fotocувствительности в области $hw = 1.02\text{ эВ}$ сопутствует повышение fotocувствительности при $hw = 2.1\text{ эВ}$. Временные зависимости $i_{\text{кз}}$ имеют вид кривых с насыщением. Время достижения равновесного состояния существенно растет с понижением температуры термообработки. Так, если при $t_{\text{то}} = 250^\circ\text{C}$ процесс резкого увеличения $i_{\text{кз}}$ при $hw = 2.1\text{ эВ}$ длится 30–40 мин, то при $t_{\text{то}} = 200^\circ\text{C}$ длительность этого процесса возрастает до 2–3 час.

Эффект улучшения фотоэлектрических параметров пленочных гетероструктур на основе CuInSe_2 за счет термообработки достаточно хорошо известен [2]. Однако при этом факт спектральной перестройки fotocувствительности еще не обсуждался. Приведенные выше результаты, по-видимому, указывают на то, что при термообработке гетероструктур происходит диффузия меди в пленку CdS, в результате чего может понижаться сопротивление $p\text{-CuInSe}_2$ и повышаться сопротивление $n\text{-CdS}$, что в конечном счете сопровождается смещением активной области гетероструктуры в CdS и соответствующим этому повышением коротковолновой fotocувствительности.

Список литературы

- [1] Shay J.L., Wernick J.H. Ternary Chalkopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications. Oxford: Pergamon Press, 1975. 345 p.
- [2] Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications. Amsterdam: Elsevier, 1986. 640 p.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
9 декабря 1992 г.
В окончательной редакции
21 мая 1993 г.