

©1994 г.

ЕСТЕСТВЕННЫЙ ФОТОПЛЕОХРОИЗМ ДИОДНЫХ СТРУКТУР ИЗ CuInSe_2

И. В. Боднарь, А. А. Вайполин, 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 28 января 1994 г. Принята к печати 7 февраля 1994 г.)

Представлены результаты поляризационных измерений оптического пропускания однородных монокристаллов $p\text{-CuInSe}_2$ и фоточувствительности диодных структур $\text{In-}p\text{-CuInSe}_2$, $\text{Cu-}p\text{-CuInSe}_2$, $n\text{-CdS-}p\text{-CuInSe}_2$. Положительный знак коэффициентов фотоплеохроизма и плеохроизма позволяет считать, что верхняя зона в CuInSe_2 имеет симметрию Γ_7 и оптические переходы с наименьшей энергией преобладают в поляризации $E \parallel c$, как и в случае соединений II-IV-V_2 со сжатой вдоль $[001]$ решеткой халькопирита.

Фотоэлектрические явления в монокристаллах CuInSe_2 и структурах на их основе в настоящее время изучаются весьма интенсивно в связи с определившимися перспективами их применений в качестве фотопреобразователей солнечного излучения [1]. В широком семействе сложных полупроводников с решеткой халькопирита CuInSe_2 выделяется еще и тем, что этот кристалл благодаря особенностям анизотропии сил межатомного взаимодействия характеризуется невысоким естественным тетрагональным растяжением ($\tau < 0$) [2]. Вероятно, с этим обстоятельством связана неопределенность среди имеющихся в литературе сведений относительно анизотропии оптических процессов в CuInSe_2 [2-4]. В настоящей работе представлены результаты первых исследований анизотропии фотоэлектрических процессов в диодных структурах на основе ориентированных монокристаллов $p\text{-CuInSe}_2$, позволяющие наблюдать естественный фотоплеохроизм и внести ясность в вопрос о правилах отбора для прямых переходов с наименьшей энергией в диселениде меди и индия.

Диодные структуры создавались на ориентированных рентгеновским методом монокристаллических пластинах (100) и (001) с концентрацией свободных дырок $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и холловской подвижностью $\sim 40 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при $T = 300 \text{ К}$. Идентификация направлений $[010]$ и $[001]$ в плоскости (100) производилась по положению рефлексов.

Поверхность пластин полировалась вначале механически, а затем подвергалась обработке в смеси $1\text{Вг}_2:3\text{С}_2\text{Н}_5\text{ОН}$ в течение 3–5 мин при комнатной температуре. Средние размеры пластин составляли $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$. Были изготовлены фоточувствительные структуры двух типов: барьеры Шоттки создавались термическим вакуумным напылением слоя металлического индия или меди толщиной до 0.5 мкм, гетеропереходы — методом вакуумной сублимации слоев $n\text{-CdS}(\text{In})$. В качестве невыпрямляющих контактов к CuInSe_2 применялись напыленные в вакууме слои Au, а токоподводящие контакты к CdS, In и Au припаивались чистым индием. В структурах обоих типов наблюдалось отчетливо выраженное выпрямление. При освещении со стороны барьерных слоев фоточувствительность была максимальной и достигла $\sim 0.5 \text{ мА/Вт}$ для гетероструктуры, тогда как для барьеров Шоттки $\sim 30 \text{ мА/Вт}$ и $\sim 10^3 \text{ В/Вт}$ при $T = 300 \text{ К}$. Как показали наблюдения за параметрами таких структур, признаки деградации их фотоэлектрических параметров отсутствовали по крайней мере в течение одного года.

На рис. 1 представлена типичная спектральная зависимость фототока короткого замыкания i одного из барьеров Шоттки при освещении со стороны слоя индия неполяризованным излучением. Длинноволновый край фототока при энергиях фотонов $\hbar\omega < 1 \text{ эВ}$ в пределах 4 порядков величины следует экспоненциальному закону и ему соответствует большая крутизна $80\text{--}90 \text{ эВ}^{-1}$. Спектральный диапазон, в котором наступает резкое нарастание фототока, отвечает межзонному поглощению в CuInSe_2 , а величина крутизны позволяет считать межзонные

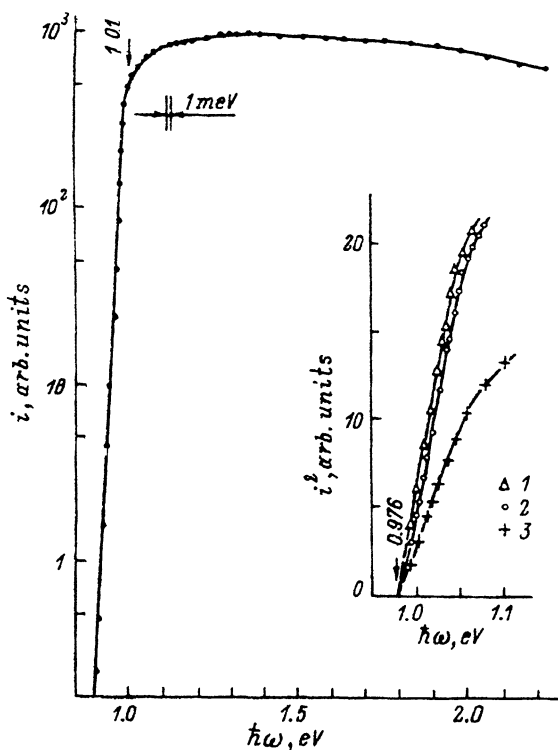


Рис. 1. Спектральная зависимость фототока короткого замыкания структуры In-p-CuInSe_2 при освещении со стороны In-контакта.

На вставке — зависимости $i^2(\hbar\omega)$; излучение: 1 — неполяризованное, 2 — $E \parallel c$, 3 — $E \perp c$. $T = 300 \text{ К}$.

переходы прямыми, что согласуется с известными данными [2,4]. Энергетическое положение особенности при $\hbar\omega = 1.01$ эВ, соответствующей переходу от экспоненциальной зависимости к квадратичной, находится в удовлетворительном согласии с имеющимися данными по ширине запрещенной зоны CuInSe_2 [2,4]. Из рис. 1 (вставка, кривая 2) также следует, что при $\hbar\omega \geq 0.98$ эВ фототок барьеров Шоттки возрастает по характерному для прямых межзонных переходов квадратичному закону, причем отсечка на шкале энергий, полученная экстраполяцией к $i = 0$, расположена несколько ниже E_g , что неоднократно наблюдалось и другими исследователями [1]. Главной особенностью, которую следует выделить в спектрах фототока барьеров Шоттки, является широкополосность эффекта, проявляющаяся в слабом изменении i в широкой области энергий фотонов, от 1 до 2.5 эВ, что указывает на высокую эффективность процессов разделения фотогенерированных носителей в поверхностно-барьерных структурах. Последнее позволило применить методику поляризационной фотоэлектрической спектроскопии [5] для изучения оптической анизотропии CuInSe_2 в области сильного поглощения, когда методы, основанные на измерении поглощения, становятся непригодными из-за трудностей получения необходимых для этого тонких (≤ 1 мкм) монокристаллических ненапряженных пластин достаточной площади.

Поляризационные измерения фототока короткого замыкания в барьерах Шоттки на пластинах CuInSe_2 с ориентациями (100) и (001) показали, что при освещении линейно поляризованным излучением (ЛПИ), направляемым по нормали к приемной поверхности, фототок не зависит от положения плоскости поляризации электрического вектора волны \mathbf{E} , если нормаль (и направление излучения) совпадает с тетрагональной осью c , или следует закону Малюса, если приемная плоскость параллельна оси c (рис. 2, кривая 1). Эти результаты явля-

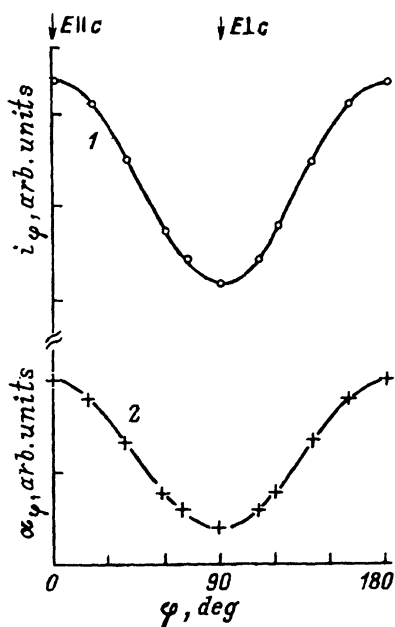


Рис. 2. Поляризационные индикатрисы фототока короткого замыкания структуры In-p-CuInSe_2 при $\hbar\omega = 1.01$ эВ i_φ (1) и коэффициента оптического поглощения однородного монокристалла p-CuInSe_2 при $\hbar\omega = 0.96$ эВ α_φ (2). Ориентация (100), $T = 300$ К.

Точки — эксперимент, сплошная кривая — расчеты по соотношению (1).

ются закономерными для одноосной среды, какой является CuInSe_2 . Неожиданным оказалось то, что фототок i^{\parallel} , наблюдаемый в поляризации излучения $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, оказалась больше фототока i^{\perp} , наблюдаемого при $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Ранее в работах [3,4] было установлено, что для комнатных температур $i^{\perp} > i^{\parallel}$ и коэффициенты оптического поглощения для соответствующих поляризаций находятся в соотношении $\alpha^{\perp} > \alpha^{\parallel}$. Поэтому поляризационные измерения были распространены на кристаллы $p\text{-CuInSe}_2$ различного происхождения и взяты из разных участков одного и того же слитка. Эти измерения показали, что для всех исследованных нами образцов наблюдается одинаковый характер анизотропии фотоактивного и оптического поглощения (рис. 2): $i^{\parallel} > i^{\perp}$ и $\alpha^{\parallel} > \alpha^{\perp}$. В этой связи результаты [3,4] следует считать ошибочными, что, вероятно, обусловлено несовершенствами первых образцов и необоснованностью применения результатов измерений поверхностной фотопроводимости для интерпретации явлений оптической анизотропии в полупроводниках.

Типичные спектральные зависимости фототока барьеров Шоттки $\text{In-}p\text{-CuInSe}_2$ в ЛПИ при 300 и 77 К приведены на рис. 3. В поляризованном свете во всей области фоточувствительности выполняется соотношение $i^{\parallel} > i^{\perp}$. Как и для диодных структур на основе полупроводников II-IV-V₂ с тетрагональным сжатием $\tau > 0$ [5], экспоненциальный длинноволновый край фототока с изменением поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ на $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ смещается параллельно самому себе в направлении больших энергий фотонов на $\sim 1.2 \div 2$ мэВ, причем энергетическое положение точки перехода экспоненциальной зависимости фототока от энергии фотонов в параболическую практически не зависит от поляризации. Здесь следует также подчеркнуть, что в координатах $i^2(\hbar\omega)$ (вставка к рис. 1, кривые 2 и 3) для обеих поляризаций наблюдается характерное для прямых межзонных переходов спрямление спектров фототока вблизи E_g , причем экстраполяция $i \rightarrow 0$ дает независимое от поляризации значение энергии фотонов, совпадающее с полученным при воздействии на среду естественным излучением (вставка к рис. 1, кривая 1). Указанные обстоятельства являются основанием к тому, чтобы длинноволновый край в спектре фототока $i(\hbar\omega)$ можно было связать с прямыми переходами через наименьший энергетический зазор из верхней валентной зоны Γ_7 в зону проводимости Γ_6 [2], как и для сжатых по (001) полупроводников II-IV-V₂ [5]. Наблюдаемое поляризационное расщепление длинноволнового края фототока позволяет также высказать предположение о небольшом различии в вероятности межзонных переходов $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_6$ для поляризаций $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$.

Спектральная зависимость поляризационной разности фототоков $\Delta i = i^{\parallel} - i^{\perp}$ в диодах Шоттки (рис. 3, кривые 3 и 6) имеет следующие особенности. Длинноволновый край Δi , как и в случае фототоков в ЛПИ, остается экспоненциальным при 300 и 77 К и $\Delta i(\hbar\omega)$ лежит ниже кривых $i^{\parallel}(\hbar\omega)$ и $i^{\perp}(\hbar\omega)$. Это обусловлено невысокими поляризационной фоточувствительностью CuInSe_2 и тетрагональной деформацией его решетки. Действительно, в случае кристаллов II-IV-V₂ с высоким тетрагональным сжатием, например CdGeP_2 , длинноволновый край Δi

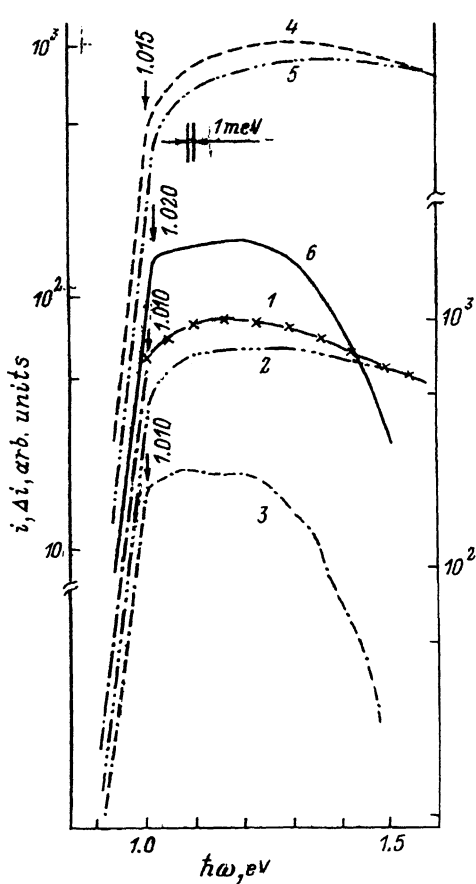


Рис. 3. Спектральные зависимости фототока короткого замыкания (1, 2, 4, 5) и поляризационной разности (3, 6) структуры In-p-CuInSe_2 в линейно поляризованном излучении при освещении со стороны In -контакта. T, K : 1-3 — 300 (правая шкала), 4-6 — 77 (левая шкала). Поляризация: 1, 4 — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$; 2, 5 — $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$.

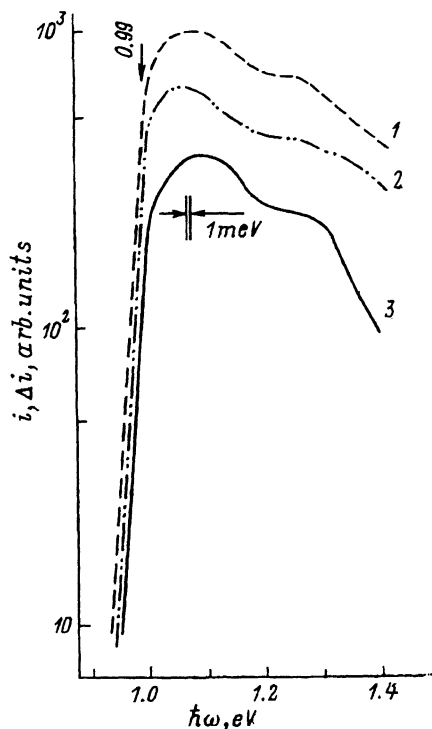


Рис. 4. Спектральные зависимости фототока короткого замыкания (1, 2) и его поляризационной разности (3) гетероструктуры $n\text{-CdS-p-CuInSe}_2$ в линейно поляризованном излучении при освещении со стороны CdS . $T = 300 \text{ K}$. Поляризация: 1 — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, 2 — $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Ориентация подложки $p\text{-CuInSe}_2$ — (100). Пленка CdS мелкокристаллическая, толщиной $\sim 1 \text{ мкм}$.

обычно оказывается «прижатым» к спектру большего фототока $i^{\parallel}(\hbar\omega)$ [6]. В отличие от спектров фототока в ЛПИ, на спектрах поляризационной разности при 77 и 300 К имеется четкий излом, энергетическое положение которого согласуется с E_g , смещаясь при повышении температуры в сторону больших энергий в согласии с температурной зависимостью E_g [4]. Обращает на себя внимание протяженная область, в пределах которой Δi слабо зависит от энергии фотонов как при 300 К, так и при 77 К. Четкий спад Δi при $\hbar\omega > 1.2 \text{ эВ}$ означает сближение значений i^{\parallel} и i^{\perp} в этой области.

Типичные спектральные зависимости фототока в ЛПИ для гетероперехода CdS-CuInSe_2 приведены на рис. 4. Характер этих спектров

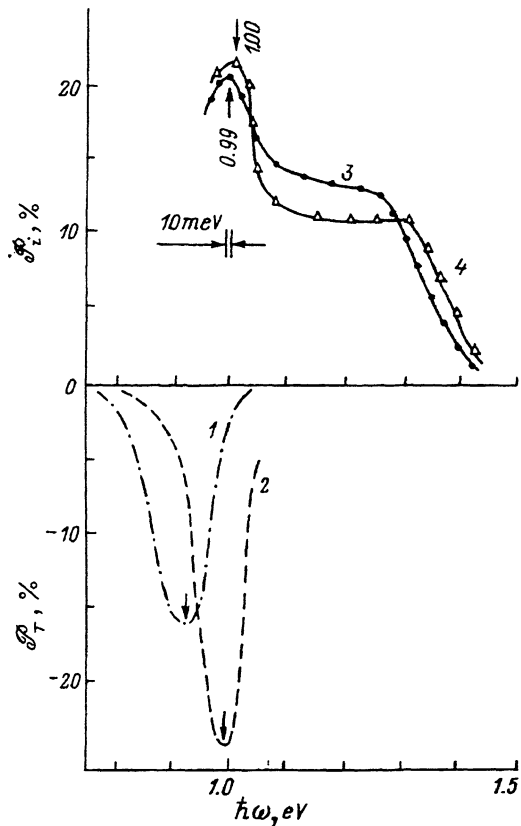


Рис. 5. Спектральные зависимости коэффициента плеохроизма пропускания \mathcal{P}_T монокристалла $p\text{-CuInSe}_2$ при ориентации пластин (100) и толщинах 0.36 (1), 0.23 мкм (2) и фотоплеохроизма \mathcal{P} ; структуры In-p-CuInSe_2 при 300 (3), 77 K (4).

соответствует закономерностям, отмеченным выше для барьеров Шоттки. Это обстоятельство позволяет считать, что поляризационная фоточувствительность гетеропереходов, как и в случае барьеров Шоттки, определяется анизотропией фотоактивного поглощения в CuInSe_2 , тогда как слой поликристалла CdS , через который ЛПИ поступает в активную область структуры, практически не влияет на состояние поляризации падающего излучения. Отсутствие протяженной области, в пределах которой Δi не зависит от энергии фотонов, обусловлено, по-видимому, выраженным коротковолновым спадом фототока в гетеропереходах при $\hbar\omega > 1.1 \text{ эВ}$ (рис. 3). Главный результат поляризационных измерений фототока гетеропереходов состоит в том, что во всей области фоточувствительности, как и для барьеров Шоттки, выполняется соотношение $i^{\parallel} > i^{\perp}$.

Количественные характеристики оптической анизотропии исследованных монокристаллов $p\text{-CuInSe}_2$ и поверхностно-барьерных структур на их основе приведены на рис. 5. Коэффициент естественного плеохроизма оптического пропускания

$$\mathcal{P}_T = \frac{T^{\parallel} - T^{\perp}}{T^{\parallel} + T^{\perp}} 100\%,$$

где T^{\parallel} и T^{\perp} — коэффициенты пропускания при $E \parallel c$ и $E \perp c$ соответственно, для пластин с ориентацией (100) двух толщин (кривые 1 и 2) показывает, что CuInSe_2 является кристаллом с выраженной оптической анизотропией. Амплитуда коэффициента плеохроизма \mathcal{P}_T растет, а положение его максимума смещается в коротковолновую область с понижением толщины кристалла. Отрицательный знак \mathcal{P}_T отвечает положительному знаку коэффициента плеохроизма поглощения \mathcal{P}_α . В полном соответствии со знаком \mathcal{P}_α , как видно из рис. 5 (кривые 3, 4), находится коэффициент естественного фотоплеохроизма $\mathcal{P}_i = \Delta i / (i^{\parallel} + i^{\perp})$ поверхностно-барьерных структур In-p-CuInSe_2 , а также структур Cu-p-CuInSe_2 и CdS-CuInSe_2 , и в исследованной области температур выполняется соотношение $i^{\parallel} > i^{\perp}$. Максимум коэффициента фотоплеохроизма достигается вблизи энергии A -переходов в CuInSe_2 , (рис. 5, кривые 3, 4), а его коротковолновый спад при $\hbar\omega \geq 1$ эВ можно связать с наступлением разрешенных преимущественно в поляризации $E \perp c$ B -переходов. Аналогична также природа спада \mathcal{P}_i при $\hbar\omega > 1.3$ эВ, отвечающая наступлению переходов электронов из отщепленной спин-орбитальным взаимодействием валентной зоны в зону проводимости, которые также доминируют в поляризации $E \perp c$ [2].

Таким образом, на основании выполненных поляризационных измерений оптического пропускания и коэффициента фотоплеохроизма можно считать, что верхней валентной зоной для CuInSe_2 , как и для кристаллов II-IV-V_2 , является Γ_7 , что и обеспечивает, несмотря на противоположный знак естественной деформации (растяжения вдоль [001]), положительный знак коэффициентов \mathcal{P}_α и \mathcal{P}_i в области температур $77 \div 300$ К.

Список литературы

- [1] *Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications*, ed. by T.J. Coutts, L.L. Kazmerski, S. Wagner (Elsevier, Amsterdam, 1986).
- [2] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications* (Pergamon Press, Oxford, 1975).
- [3] Г.К. Аверкиева, Г.А. Медведкин, А.А. Яковенко. ФТП, 17, 2081 (1983).
- [4] Г.А. Медведкин, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. Препринт № 1272 ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР (Л., 1988).
- [5] Ю.В. Рудь. Изв. вузов. Физика, 29, 68 (1986).
- [6] А.В. Лунев, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров, Ю.Н. Ундалов. Препринт № 1147 ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР (Л., 1987).

Редактор Л.В. Шаронова

Natural Photoleochroism in Diode Structures of CuInSe_2

I. V. Bondar, A. A. Vaipolin, V. Yu. Rud, and Yu. V. Rud

Belarus State University of Information Science and Radio Electronics 220069, Minsk, Belarus