

©1994 г.

АМБИПОЛЯРНАЯ ДИФФУЗИЯ И АМБИПОЛЯРНЫЙ ДРЕЙФ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПЛЕНКАХ CuInSe_2

Н.Н.Белевич, Г.И.Маковецкий

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук
Беларуси,
220072, Минск, Беларусь
(Получена 20 мая 1993 г. Принята к печати 8 апреля 1994 г.)

Сообщается о результатах исследований амбиполярной диффузии носителей заряда при комнатной температуре в пленках CuInSe_2 p -типа проводимости толщиной 1–3 мкм. Пленки CuInSe_2 получали путем одновременного вакуумного напыления отдельных компонентов состава. Для измерений применялась методика интерференционной решетки фотоносителей заряда. Длина амбиполярной диффузии L вычислялась из зависимости вторичного фототока, регистрировавшегося перпендикулярно полосам интерференции решетки, от периода решетки. Получено, что L имеет значения одного порядка с размерами кристаллов в пленке (от 360 до 420 нм). Проведен анализ зависимости длины диффузии от интенсивности освещения и величины электрического поля. Вычислены произведения «подвижность \times время жизни»: для различных образцов они находятся в пределах $(3.4\text{--}2.5) \cdot 10^{-8}$ и $4.2 \cdot 10^{-4} \text{--} 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{В}$ соответственно для электронов и дырок. Найдена зависимость времени жизни носителей заряда от интенсивности освещения.

Соединение CuInSe_2 , принадлежащее к классу полупроводников $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$, в последнее время привлекает особое внимание исследователей, что вызвано его уникальными свойствами, позволяющими создавать на его основе эффективные солнечные преобразователи энергии. Так, коэффициент поглощения оптического излучения κ для этого полупроводника $\gtrsim 10^4 \text{ см}^{-1}$, что дает возможность получать не только легкие по весу, но и дешевые фотопреобразователи. На основе пленок CuInSe_2 уже разработаны отдельные фотоэлементы с КПД 14.1% и модули площадью $\sim 1000 \text{ см}^2$ с КПД более 11% [1].

Одним из факторов, значительно влияющих при некоторых условиях на эффективность фотовольтаического преобразования в тонкопленочных структурах, является длина диффузии носителей заряда в фоточувствительном слое структуры [2,3]. Картина усложняется, когда генерируются одновременно основные и неосновные носители заряда, которые в процессе диффузии взаимодействуют друг с другом, уменьшая тем самым длину амбиполярной диффузии. Таким образом, ин-

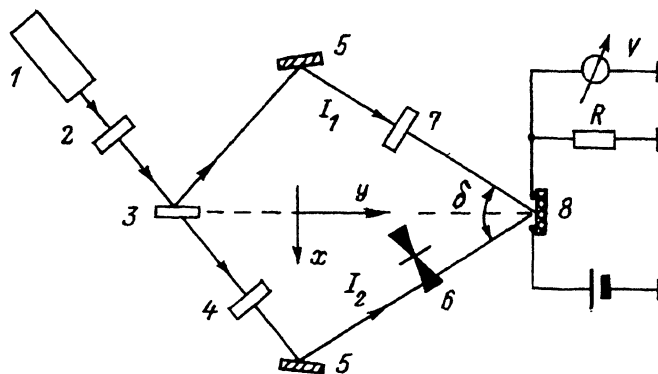


Рис. 1. Схема эксперимента для определения длины амбиполярной диффузии носителей заряда в пленках CuInSe_2 : 1 — лазер, 2 — поляризатор, 3 — полупрозрачное зеркало, 4 — ослабляющий фильтр, 5 — зеркала, 6 — модулятор светового потока, 7 — пластинка $\lambda/2$, 8 — образец.

формация о параметрах амбиполярного транспорта носителей заряда в фоточувствительном слое фотопреобразователя является важной не только для решения теоретических проблем, но и для целей конкретного практического применения.

Пленки CuInSe_2 p -типа проводимости толщиной 1–3 мкм получались в настоящей работе путем вакуумного распыления отдельных компонентов из геометрически разделенных источников [3]. Как показали рентгеноструктурный анализ и растровая электронная микроскопия, полученные пленки однофазны и обладают поликристаллической структурой со средним размером кристаллитов ~ 400 нм. Удельное сопротивление пленок находилось в пределах 10^4 – 10^6 Ом·см, концентрация дырок составляла $4 \cdot 10^{12}$ – 10^{14} см $^{-3}$.

Для исследования параметров амбиполярной диффузии фотовозбужденных носителей заряда в полученных пленках CuInSe_2 применялся метод стационарного состояния интерференционной решетки фотоносителей заряда [4,5]. Идея метода (рис.1) заключается в том, что измеряется фотопроводимость $\sigma_g - \sigma(I_1)$ и $\sigma(I_1 + I_2) - \sigma(I_1)$ перпендикулярно полосам интерференции двух лазерных лучей с интенсивностями I_1, I_2 соответственно для когерентных и некогерентных пучков в зависимости от периода Λ интерференционной решетки. Здесь $\sigma_g = \sigma(I_1 + I_2)$ для случая когерентных пучков I_1, I_2 . Вычитаемая компонента $\sigma(I_1)$ появляется вследствие модуляции пучка I_2 . Для исключения нелинейных эффектов, уменьшения влияния неоднородностей различного типа в пленке, а также упрощения расчетов интенсивность модулируемого луча I_2 делается намного меньше интенсивности I_1 . Период Λ решетки определяется углом δ между лучами I_1, I_2 : $\Lambda = \lambda/2 \sin(\delta/2)$, где $\lambda = 632.8$ нм — длина волны оптического излучения, для получения которого применялся гелий-неоновый лазер с мощностью светового потока 10 мВт. Различные значения угла $\delta = 2 \arctg(x/y)$, а вместе с ними и периода решетки Λ реализуются путем изменения положения y образца и расстояния $2x$ между зеркалами. Состояния когерентности и некогерентности пучков I_1 и I_2 устанавливаются при помощи полуволновой пластинки. Таким образом, общий световой поток на образце

в случае когерентных пучков модулирован по координате x . В предположении, что освещение однородно между контактами и отсутствует градиент концентрации носителей заряда вследствие поверхностной рекомбинации, получим

$$\beta = \frac{\sigma_g - \sigma(I_1)}{\sigma(I_1 + I_2) - \sigma(I_1)} = 1 - \frac{2\varphi}{[1 + (2\pi L/\Lambda)^2]^2} = 1 - 2\varphi\gamma^2, \quad (1)$$

где L — длина амбиполярной диффузии носителей заряда, $\varphi = \alpha\gamma_d\gamma_0^2$ — параметр эксперимента, включающий в себя параметр α степенной зависимости фотопроводимости от интенсивности освещения, параметр «качества» γ_0 ($0 \leq \gamma_0 \leq 1$), учитывающий уменьшение интенсивности освещения вследствие отражения света и механических вибраций, а также частичную некогерентность лучей, параметр $\gamma_d = \sigma(I_1)/[\sigma(I_1) + \sigma_d]$, учитывающий темновую проводимость σ_d [4]. Значения L и φ находят итерационным методом по минимуму суммы квадратов отклонений экспериментальных и рассчитанных по (1) значений параметра β . Погрешность определения L по данной методике без учета поверхностной рекомбинации составляет менее 5% [6].

На рис. 2 представлены результаты измерений и расчетов отношения фотопроводимостей β при комнатной температуре в одном из образцов CuInSe_2 при различных значениях электрического поля E , для которых $L = 360$ нм. Определенные таким образом значения длины амбиполярной диффузии L в различных образцах пленок находились в пределах 360–420 нм. Эти величины меньше глубины проникновения

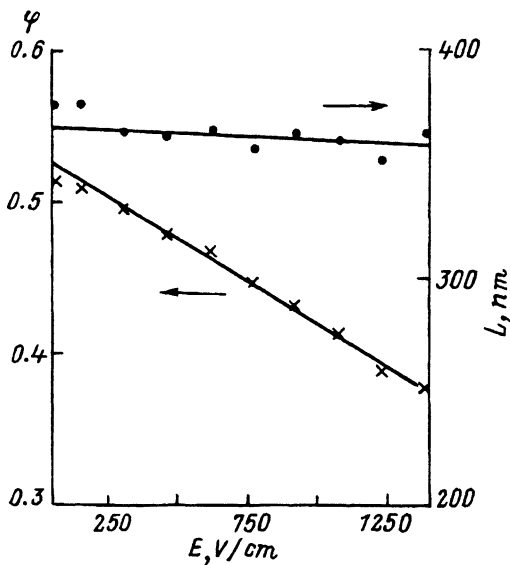
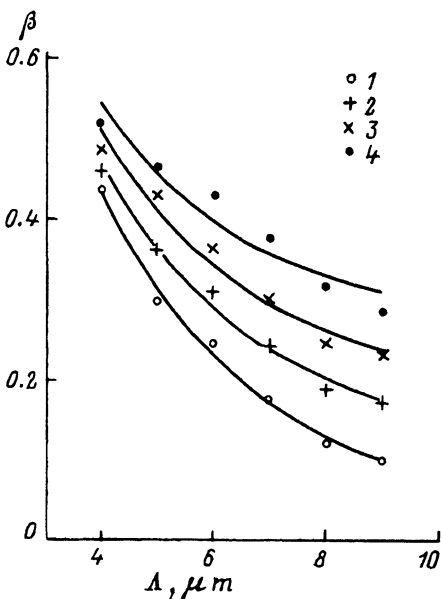


Рис. 2. Зависимость отношения фотопроводимостей β от периода Λ интерференционной решетки при различных значениях электрического поля E , В/см: 1 — 60, 2 — 600, 3 — 900, 4 — 1200. $L = 360$ нм.

Рис. 3. Зависимость длины диффузии L и параметра φ от величины электрического поля E .

света, которая при коэффициенте поглощения $\kappa = 10^4 \text{ см}^{-1}$ составляет 1000 нм, поэтому можно предположить, что большая часть носителей заряда рекомбинирует в глубине пленки, и влиянием поверхностной рекомбинации можно пренебречь. Из представленных на рис. 2 зависимостей следует, что длина диффузии L практически не изменяется с электрическим полем, в то время как характер зависимостей изменяется значительно. Это обусловлено зависимостью параметра φ от приложенного электрического поля (см. рис. 3).

Теоретически влияние электрического поля на длину диффузии носителей заряда можно оценить путем решения уравнения непрерывности для случая ненулевого поля. Тогда мы получим зависимость, аналогичную (1), однако параметр, описывающий изменение концентрации носителей заряда вследствие дрейфа и диффузии будет иметь вид

$$\gamma = \left[1 - E\mu\tau \frac{2\pi}{\Lambda} + D\tau \left(\frac{2\pi}{\Lambda} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (2)$$

где $\mu = (n-p)\mu_n\mu_p/\sigma$ — амбиполярная подвижность; τ — время жизни носителей заряда; D — коэффициент амбиполярной диффузии; n, p, μ_n, μ_p соответственно концентрации и подвижности электронов и дырок [5]. Как следует из уравнения (2), $L = \sqrt{D\tau}$ не зависит от электрического поля E в случае полупроводника с собственной либо близкой к собственной проводимостью, когда $n \approx p$. Влияние E на φ в этом случае может быть связано с рекомбинацией на границах зерен пленки, размеры которых, как показывает электронная микроскопия, одного порядка с длиной диффузии L .

Используя полученные результаты, можно вычислить также произведение «подвижность \times время жизни» для основных и неосновных носителей заряда. Так, из выражения для коэффициента амбиполярной диффузии [7] в общем случае для p -полупроводника с близкой к собственной проводимостью получим

$$L^2 = D\tau = 2kT\mu_n\tau/q, \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура, q — заряд электрона. Подставляя экспериментальные значения L , из (3) получим $\mu_n\tau = (2.5-3.4) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{В}$. Фотопроводимость для материала p -типа проводимости

$$\sigma_{ph} = q\mu_p\tau G = \mu_p\tau [q\kappa\eta(I_1 + I_2)]/\hbar\omega, \quad (4)$$

где μ_p — подвижность дырок, τ — соответствующее время жизни, G — скорость генерации носителей заряда, η — квантовый выход, $\hbar\omega$ — энергия фотона [7]. Подставляя данные эксперимента и предполагая, что вследствие отражения и рассеяния света квантовый выход $\eta = 0.5$, получим $\mu_p\tau = 4.2 \cdot 10^{-4} - 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{В}$. Большое значение отношения $(\mu_p\tau)/(\mu_n\tau)$ может быть связано с наличием в запрещенной зоне акцепторных состояний, которыми могут быть поверхностные состояния кристаллитов.

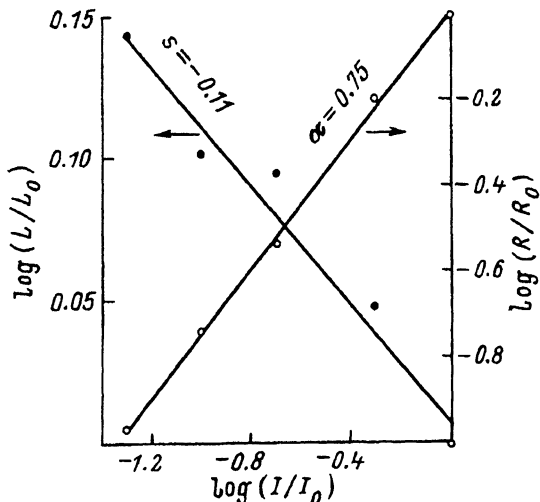


Рис. 4. Зависимость длины диффузии (L/L_0) и сопротивления пленки (R/R_0) от интенсивности оптического излучения (I/I_0).

Рассмотрим теперь зависимость длины амбиполярной диффузии L и времени жизни τ носителей заряда от интенсивности оптического излучения $I = I_1 + I_2$. Предположим, что $L \sim (I_1 + I_2)^s$, а подвижности носителей заряда не зависят от I . Тогда согласно (3)

$$\tau \sim L^2 \sim (I_1 + I_2)^{2s}.$$

В то же время из (4) следует

$$\tau \sim \sigma_{ph} G^{-1} \sim (I_1 + I_2)^{\alpha-1},$$

откуда получим $s = (\alpha - 1)/2$. Действительно, подставляя экспериментальные данные ($\alpha = 0.75$), получим $s = -0.125$, что хорошо согласуется с экспериментальными кривыми на рис. 4, где $s = -0.11$.

Таким образом, из приведенных в данной работе результатов исследований можно сделать следующие выводы:

— длина амбиполярной диффузии носителей заряда в исследованных поликристаллических пленках CuInSe_2 p -типа проводимости одного порядка с размерами кристаллитов в пленке по величине и имеет при комнатной температуре значения 360–420 нм;

— длина диффузии не зависит от величины приложенного электрического поля до 1500 В/см;

— произведения «подвижность \times время жизни» равны $4.2 \cdot 10^{-4} - 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{В}$ и $(2.5 - 3.4) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{В}$ для дырок и электронов соответственно;

— зависимость времени жизни носителей заряда от интенсивности освещения характеризуется показателем степени $\alpha - 1 = -0.25$.

Список литературы

- [1] K. Mitchel, C. Eberspacher, J. Ermer, D. Pier. *20th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (Las Vegas, 1988) p. 735.
- [2] K.W. Böer. *Sol. Cells*, **16**, 591 (1986).
- [3] B. Dimmler, H. Dittrich, R. Menner, H.W. Schook. *Proc. Int. Symp. on Trends and New Appl. in Thin Films* (Strasbourg, 1987) p. 620.
- [4] D. Ritter, E. Zeldov, K. Weiser. *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 791 (1986).
- [5] D. Ritter, K. Weiser. *Phys. Rev. B*, **34**, 9031 (1986).
- [6] D. Ritter, K. Weiser E. Zeldov. *J. Appl. Phys.*, **62**, 4563 (1989).
- [7] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., 1977).

Редактор Л.В. Шаронова
