

УДК 535.376.2

СВОЙСТВА ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ CdS/CuInSe₂ И CdSe/CuInSe₂,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯР. Н. Бекимбетов, И. И. Карпов, Г. А. Медведкин,
А. Д. Смирнова, И. К. Островская

Разработан метод химического осаждения тонких слоев n -CdS и n -CdSe на поверхность крупноблочных поликристаллов p -CuInSe₂. Приведены электрические параметры полученных слоев и кристаллов. Исследованы темновые вольт-амперные характеристики и спектры fotocувствительности гетеропереходов CdS/CuInSe₂ и CdSe/CuInSe₂ при $T=300$ К. Рассмотрены особенности свойств гетеропереходов непосредственно после нанесения слоев полупроводников II—VI и полученных в результате проведения последующего рекристаллизационного отжига при $T=270\div 400$ °С и $t=5\div 30$ мин. Указано на экономическую перспективность и высокую технологичность метода химического осаждения для создания выпрямляющих гетеропереходов, fotocувствительных в широком диапазоне длин волн.

Тройные медьсодержащие полупроводники Cu—III—VI₂ как прямозонные материалы, имеющие очень высокое оптическое поглощение в области солнечного спектра и низкое удельное сопротивление, интенсивно исследуются в направлении разработки высокоэффективных тонкопленочных поликристаллических солнечных элементов [1–4]. Изучение свойств гетеропереходов CdS/Cu—III—VI₂ привело к получению структур на основе тонких пленок p -CuInSe₂ с КПД=11 % и на основе объемных поликристаллов CuInGa(Se, Te)₂ с КПД=13 % [3, 4]. В настоящее время ведется поиск снижения основных технологических затрат на изготовление солнечных элементов. Одним из наиболее дешевых и технологичных методов является метод химического осаждения полупроводниковых слоев при комнатных температурах [4].

В настоящей работе методом химического осаждения слоев n -CdS и n -CdSe получены гетеропереходы на основе крупноблочных поликристаллических подложек p -CuInSe₂. Исследованы вольт-амперные характеристики и спектры fotocувствительности, а также рассмотрено влияние термообработки на параметры этих гетеропереходов.

Кристаллические слитки CuInSe₂ были выращены методом программного охлаждения стехиометрического состава в вертикальной печи сопротивления. Кристаллы имели p -тип проводимости, концентрацию свободных дырок $p=5\cdot 10^{16}$ см⁻³, подвижность $\mu=20$ см²/В·с при $T=300$ К. Поверхность образцов перед нанесением широкозонного слоя II—VI механически обрабатывалась, затем производилось химическое травление в растворе K₂Cr₂O₇+H₂SO₄+H₂O (2.5 г+4 мл+20 мл) при температуре $T=20$ °С и последующее освежение поверхности в 25 %-ной аммиачной воде. Слои сульфида кадмия осаждались из водных реакционных смесей, содержащих аминные комплексы кадмия и тиомочевину, аналогично [5]. Пленки селенида кадмия осаждались из водных реакционных смесей, содержащих аминные комплексы кадмия, селеномочевину, сульфит натрия в качестве антиоксиданта и хлорид аммония в качестве буфера [6]. Процесс химического осаждения проводился в течение 24 ч при температуре $T=20\div 70$ °С, был весьма прост и не требовал дорогостоящего и сложного оборудования. Размеры кристаллитов непосредственно после осаждения слоев CdS и CdSe составляли ~0.5 мкм. Выбранный режим термообработки

поликристаллических слоев позволяло получить средний размер зерен $\sim 1 \div 1.5$ мкм. Холловская подвижность носителей заряда в пленках, отожженных на воздухе, $\mu_h = 1 \div 5$ см²/В·с, а в пленках, прошедших отжиг в шихте, состоящей из того же соединения, что и пленка, для CdS — $\mu_h = 100 \div 200$ см²/В·с, для CdSe — $\mu_h = 150 \div 250$ см²/В·с при $T = 300$ К.

В качестве электрических контактов к гетеропереходам использовались химически осажденная медь либо сплав Cu + In. Активная площадь гетеропереходов составляла 4—10 мм². В гетеропереходах, полученных непосредственно после процесса химического осаждения, отмечалась нестабильность электрических параметров, что связывалось с несовершенствами пленок и их недостаточной электрической прочностью.

С целью совершенствования микроструктуры пленок CdS и CdSe проводился рекристаллизационный отжиг полученных структур в воздушной атмосфере

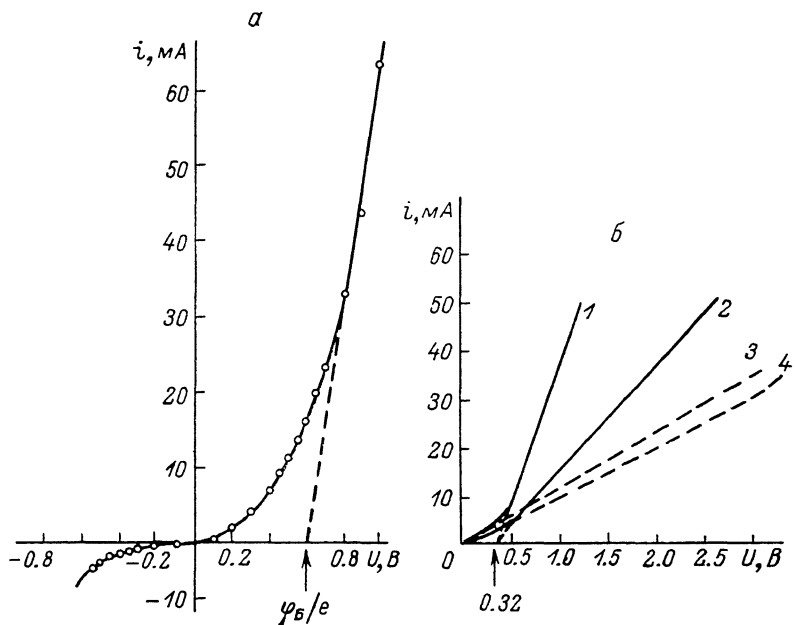


Рис. 1. Темновые ВАХ гетероперехода n -CdS/ p -CuInSe₂ (а) и n -CdSe/ p -CuInSe₂ (б) при $T = 300$ К.

б: 1, 2 — прямые ветви; 3, 4 — обратные. Время термообработки 5 (1, 3) и 10 мин (2, 4).

стандартного состава (10 % O₂ + 90 % N₂) при температурах $T = 270 \div 400$ °С и временах $t = 5 \div 30$ мин. Термообработка гетеропереходов CdS/CuInSe₂ при относительно низких температурах ≈ 270 °С и $t = 25 \div 30$ мин позволила получить достаточно хорошие диодные характеристики. Однако повышение температуры отжига до 380—400 °С при $t = 20$ —30 мин приводило к исчезновению выпрямляющих свойств, а при освещении светом через «широкозонное окно» спектральная фоточувствительность гетеропереходов становилась подобной фоточувствительности гомогенных кристаллов p -CuInSe₂. Для гетеропереходов со слоем CdSe рассогласование параметров кристаллических решеток на гетерогранице составляет 5.0 % (вюрцит) и 0.86 % (сфалерит), что больше, чем для соединений CuInSe₂ и CdS (1.16 % — вюрцит, 0.91 % — сфалерит). Поскольку более стабильной модификацией соединений CdS и CdSe является гексагональная, для подавления роста вюрцитной фазы CdSe термообработку проводили в течение более короткого времени: 5—10 мин при $T = 400$ °С.

Темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) полученных гетеропереходов CdS/CuInSe₂ и CdSe/CuInSe₂ представлены на рис. 1, а, б. Диодные структуры характеризуются низким прямым последовательным сопротивлением: $R_{np} = 6.6$ Ом (CdS/CuInSe₂) и $R_{np} = 15 \div 47$ Ом (CdSe/CuInSe₂). Прямые ветви ВАХ выходят на линейную зависимость $i = f(U)$ при напряжениях $U = 0.8 \div 0.9$ и 0.5 В для гетеропереходов двух типов соответственно. Отсечка линейного

отрезка ВАХ на оси напряжений характеризует эффективную высоту потенциального барьера с учетом рекомбинационных центров на гетерогранице [7]; $\varphi_0/e=0.6$ В (CdS/CuInSe₂) и $\varphi_0/e=0.32$ В (CdSe/CuInSe₂), что согласуется с аналогичными данными для солнечных элементов на основе CdS/CuInSe₂ [4], CdTe/CuInSe₂ [8]. Обратная ветвь ВАХ следует линейной зависимости для гетеропереходов CdSe/CuInSe₂ по крайней мере до $U_{0\text{обр}}=3 \div 3.5$ В, затем в выражении $i_{0\text{обр}}=kU^\alpha$ показатель α изменяется от 1 до 1.3 и наступает мягкий пробой. Для гетеропереходов с пленкой CdS пробой более резкий, но происходит при меньших смещениях $U \approx 0.6$ В (рис. 1, а). Отсутствие участка насыщения на обратных ветвях ВАХ гетеропереходов обоих типов указывает на преобладающее влияние токов утечки, поскольку специальные меры по защите n - p -перехода и поверхности структур не предпринимались. Для гетероперехода CdS/CuInSe₂ прямая ветвь ВАХ, построенная в полулогарифмическом масштабе, дает на оси токов отсечку $i_0=10^{-4}$ А, характеризующую обратный ток n - p -перехода при нулевом смещении. При малых смещениях $kT/e < U < 0.2$ В

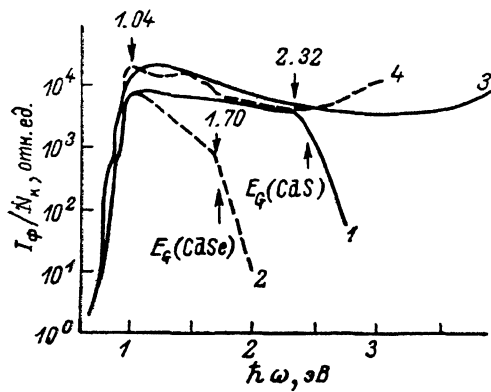


Рис. 2. Спектры фоточувствительности гетеропереходов n -CdS/ p -CuInSe₂ (1, 3) и n -CdSe/ p -CuInSe₂ (2, 4) при $T=300$ К до (1, 2) и после (3, 4) термообработки.

рост прямого тока подчиняется зависимости $i_{\text{пр}}/i_0 = \exp(eU/\beta \cdot kT)$ и может быть описан рекомбинационным механизмом токопереноса с коэффициентом неидеальности $\beta=2.5$. Обратная ветвь ВАХ гетероперехода CdS/CuInSe₂, подвергнутого термообработке, характеризуется близкой к линейной зависимостью до напряжений $U_{0\text{обр}}=0.3$ В (рис. 1, а). Аппроксимация отрезком прямой на начальном участке дает значение обратного сопротивления $R_{0\text{обр}}=3.2 \times 10^3$ Ом. Очевидно, что в этом случае столь большая величина $R_{0\text{обр}}$ связана с объемным слоем заряда на гетерогранице, имеющей малую плотность дислокаций несоответствия из-за высокой изопериодичности решеток двух полупроводников [1]. С дальнейшим увеличением напряжения $0.3 \text{ В} < U < 0.6$ В наблюдается переходной участок с законом $i=kU^\alpha$, где $\alpha=1 \div 1.5$. Затем следует резкое возрастание обратного тока, характеризующего пробой n - p -гетероперехода. При небольших превышениях $U \geq U_{\text{проб}}$ свойства гетеропереходов CdS/CuInSe₂, подвергнутых термообработке, восстанавливаются и электроциклирование не приводит к заметному ухудшению ВАХ.

Из рис. 1, б следует, что увеличение времени отжига пленок CdSe приводит к возрастанию прямого последовательного сопротивления гетероструктуры CdSe/CuInSe₂ (в ~ 3 раза), а величина прямого напряжения, при котором ВАХ выходит на линейную зависимость, сохраняется во всех прошедших термообработку гетеропереходах, $U_{\text{пр}} \approx 0.5$ В. Прямая ветвь при $0 < U < 0.5$ В близка к линейной зависимости $i_{\text{пр}}=U/R_0$, и аппроксимация отрезком прямой дает значение $R_0=65$ Ом. Сопротивление $R_0-R_{\text{пр}} \approx 50$ Ом, вероятно, обусловлено дополнительным (рекомбинационным) барьером на гетерогранице CdSe/CuInSe₂, образованным за счет несоответствия параметров решеток.

Фоточувствительность полученных гетеропереходов при освещении через широкозонный слой II—VI наблюдается в широком спектральном диапазоне 0.6—4 эВ (рис. 2). Длинноволновый экспоненциальный край фоточувствительности характеризуется урбаховским параметром $\sigma=1.2 \div 1.6$, соответствующим краевому фотоактивному поглощению в подложке CuInSe₂. В этой области отмечаются также спектральные особенности при $\hbar\omega=0.92$ и 0.85 эВ (рис. 2), которые находятся в согласии с энергетическим спектром собственных дефектов в кристаллах p -CuInSe₂ и по энергии активации соответствуют переходам $E_A(V_{\text{Se}}) \rightarrow E_C$ и $E_A(V_{\text{Se}}) \rightarrow E_p(\text{Cu}_i)$ [9]. Максимум фоточувствительности гетеропереходов обоих типов достигается при энергии $E_C(\text{CuInSe}_2)=1.04$ эВ,

$T=300$ К. С увеличением энергии падающих фотонов в гетеропереходах CdS/CuInSe₂ наблюдается практически постоянный квантовый выход фототовета¹ в диапазоне $\hbar\omega=1.04\div 2.32$ эВ (рис. 2, кривая 1). При больших энергиях фотонов происходит спад I_{ϕ}/N_{κ} из-за начала собственного оптического поглощения в слое CdS. Коротковолновый спад характеризуется урбаховским параметром $\sigma=0.21$. Иной спектральный контур фоточувствительности обнаруживает гетеропереход CdSe/CuInSe₂ (рис. 2, кривая 2). В этом случае в области энергии фотонов, заключенной между E_G (CdSe) и E_G (CuInSe₂), наблюдается заметный спад квантового выхода фототовета (примерно на порядок величины), который может быть объяснен большей, чем в случае пленки CdS, концентрацией дефектов несоответствия на гетерогранице. Коротковолновый край фоточувствительности при $\hbar\omega > 1.7$ эВ обусловлен собственным оптическим поглощением в пленке CdSe и характеризуется урбаховским параметром $\sigma=0.31$. Учет уменьшения амплитуды I_{ϕ}/N_{κ} в диапазоне $\hbar\omega=1.04\div 2.0$ эВ (рис. 2, кривая 2) за счет большей плотности дефектов на гетерогранице CdSe/CuInSe₂, чем в случае CdS/CuInSe₂ (кривая 1), дает близкие значения σ для обоих типов гетеропереходов. Отметим, что абсолютное значение параметра $\sigma=0.21\div 0.31$ не характерно для полупроводников с прямым энергетическим зазором. Наблюдаемое уменьшение крутизны края фундаментального поглощения, вероятно, связано с наличием хвостов плотности состояний в запрещенной зоне CdS и CdSe, обусловленных мелкозернистой структурой пленок, полученных химическим осаждением из растворов [1]. Спектры фоточувствительности гетеропереходов, подвергнутых термообработке (рис. 2, кривые 3, 4), качественно изменяются относительно исходных (кривые 1, 2): спада коротковолновой чувствительности не наблюдается вплоть до 3—4 эВ, а при $\hbar\omega > E_G$ (CdS) амплитуда I_{ϕ}/N_{κ} превосходит исходные на 2—3 порядка. Существенный вклад в фоточувствительность гетеропереходов за счет коротковолновой части может быть объяснен на основе процессов окисления слоев CdS и CdSe при термообработке в воздушной атмосфере.

Действительно, полупроводники II—VI подобно своим тройным аналогам I—III—VI₂ при повышенных температурах на воздухе образуют окислы типа CdO, CdSeO₃, CdSeO₄, SeO₂ (в случае соединения CdSe) [10—12]. Вследствие малой толщины окисной пленки возможно проявление интерференционных эффектов, приводящих к оптическому просветлению полупроводниковых структур в коротковолновой области спектра. Наблюдаемые минимумы на кривых I_{ϕ}/N_{κ} при $\hbar\omega=3.4$ и 2.3 эВ (рис. 2, кривые 3, 4) и дальнейший плавный рост квантового выхода фототовета в гетеропереходах CdS/CuInSe₂ при $\hbar\omega > 3.4$ эВ и CdSe/CuInSe₂ при $\hbar\omega > 2.3$ эВ могут быть связаны с интерференцией в тонких слоях окислов. Поскольку период изменения фототовета весьма большой (рис. 2) и имеет тенденцию к уменьшению в сторону более коротких длин волн, можно оценить толщину этого слоя $\sim \lambda/4$, т. е. $d \sim 0.1$ мкм. Отсюда следует вывод, что рекристаллизационный отжиг химически осажденных пленок CdS и CdSe в окисляющей среде приводит к расширению диапазона спектральной фоточувствительности гетеропереходов CdS/CuInSe₂ и CdSe/CuInSe₂ в коротковолновую область вплоть до 4 эВ, что наиболее вероятно связано с образованием просветляющей пленки окисла на поверхности «широкоугольного окна».

Таким образом, в настоящей работе показано возможность получения выпрямляющих и фоточувствительных гетеропереходов CdS/CuInSe₂ и CdSe/CuInSe₂ дешевым и технологичным методом химического осаждения слоев полупроводников II—VI из водных растворов [5, 6] на подложки крупноблочных кристаллов CuInSe₂. Термообработка в окисляющей среде позволяет расширить спектральный диапазон квантового выхода фототовета и повысить стабильность гетеропереходов в отношении электроциклирования.

Авторы благодарят В. Д. Прочухана и Ю. В. Рудь за интерес к работе и обсуждение результатов.

¹ Представленные спектры фоточувствительности поресчитывались на равное число падающих квантов, и поэтому амплитуда I_{ϕ}/N_{κ} прямо пропорциональна квантовому выходу фототовета.

- [1] Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. М.: Мир, 1986. 440 с.
- [2] Romeo N., Canevari V., Sberveglieri G. et al. Phys. Stat. Sol. (a), 1980, v. 60, N 1, p. K95—K 98.
- [3] Shewchun J., Logerski J. J., Burk D. et al. Proc. 14th IEEE Photovolt. Spec. Confer., 1980, San-Diego. CA: IEEE, 1981, p. 650—655.
- [4] Mickelsen R. A., Chen W. S. Proc. 16th IEEE Photovolt. Spec. Conf., 1982, San-Diego. CA: IEEE, 1983, p. 781—785.
- [5] Богданович Б. Б., Великанов А. А., Каганович Э. Б. и др. Изв. АН СССР. Сер. неорг. материалы, 1971, т. 7, № 11, с. 2075—2077.
- [6] Богданович Б. Б., Великанов А. А., Каганович Э. Б. и др. Электронная техника, сер. 6. Материалы, 1973, № 7, с. 114—115.
- [7] Shik A. Ya., Shmartsev Yu. V. Phys. Stat. Sol. (a), 1981, v. 64, N 2, p. 723—734.
- [8] Prasad J. J. B., Krishna Rao D., Sobhanadri J. J. Appl. Phys., 1986, v. 59, p. 2866—2869.
- [9] Abou-Elfouh Fouad, Dunlavy D. L., Cahen David, Noufi R. Proc. 17th IEEE Photovolt. Spec. Conf., 1983. Orlando, Fla: IEEE, 1984, p. 365—370.
- [10] Сотников В. Т., Добротворский С. С. Поверхность, 1984, № 6, с. 145—152.
- [11] Физика и химия соединений II—VI / Под ред. Медведева С. А. М.: Мир, 1970. 624 с.
- [12] Медведкин Г. А., Амбразявичус Г. А., Яковенко А. А. Поверхность, 1987, № 2, с. 81—87.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
15 января 1987 г.