

УДК 621.315.592

Фотовольтаический эффект гетероконтакта $p\text{-CuInSe}_2$ /зеленый лист

© В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь, В.Х. Шпунт

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия* Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 16 октября 1995 г. Принята к печати 19 октября 1995 г.)

Созданы фоточувствительные гетеропереходы $p\text{-CuInSe}_2$ /зеленый лист. Рассмотрены результаты измерений поляризационных индикатрис фототока, спектральных зависимостей квантовой эффективности фотообразования и естественного фотолюминесценции гетеропереходов. Поляризационные зависимости фоточувствительности дают основания считать, что верхней валентной зоной в CuInSe_2 является Γ_7 . Обнаружен эффект окна в отношении фоточувствительности и сделан вывод о возможностях применения гетеропереходов в качестве фотопреобразователей интенсивности и поляризации излучения.

Тройное соединение CuInSe_2 кристаллизуется в структуре халькопирита и по совокупности своих фундаментальных параметров в настоящий период обрело статус элитного материала для создания высокоэффективных и дешевых тонкопленочных фотопреобразователей солнечной энергии в электрическую [1,2]. На его основе уже созданы гетеропереходные фотопреобразователи с коэффициентом полезного действия (кпд) до 17% [2–6]. Для получения таких структур применяются практически все методы, которыми сейчас располагает полупроводниковое материаловедение [1]. Параллельно с этим не прекращается поиск новых компонент гетероперехода на основе CuInSe_2 , которые позволили бы снизить стоимость фотопреобразователей, улучшить их экологические параметры и поднять коэффициент полезного действия. В круг таких исследований, например, вовлекаются естественные минералы [7], обсуждается возможность "уйти" от использования кадмия, который применяется в структурах $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ и считается экологически опасным элементом. Для упомянутой структуры, в которой реализован максимальный кпд, обнаружена также интердиффузия меди в CdS , что вызывает понижение квантовой эффективности фотообразования в области фотоактивного поглощения в CuInSe_2 [8]. В этой связи в данной работе было предпринято исследование возможности применения в качестве широкозонной компоненты для гетеропереходов на основе CuInSe_2 зеленых листьев, на возможность использования которых в фотопреобразователях было указано в работе [9]. Очевидно, что применение зеленых листьев в фотопреобразователях позволит решить как экологический, так и экономический аспекты этой проблемы.

Для создания гетеропереходов применялись электрически однородные монокристаллы CuInSe_2 p -типа проводимости с концентрацией свободных дырок $p \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ К}$, выращенные методом направленной кристаллизации близкого к стехиометрии CuInSe_2 расплава. В ряде случаев применялись

пластины с ориентациями (100) и (001) при средних размерах $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$. Поверхность пластин подвергалась механической, а затем химической полировке. В качестве омического контакта использовались полученные термическим напылением в вакууме слои золота, к которым посредством пайки чистым индием крепились токовые проводники. В качестве зеленых листьев обычно применялись листья *Syringa L.*, которые для краткости обозначим L . Гетеропереход создавался наложением листа L на поверхность CuInSe_2 . В качестве омического контакта к листу применялся полупрозрачный слой металла (Mo , Ni , Au), нанесенный на поверхность стеклянной пластинки. Одновременно с электрическим контактом эта пластина позволяла осуществить равномерный по площади зеленого листа механический контакт $p\text{-CuInSe}_2/L$. Как следует из стационарной вольт-амперной характеристики, на таких структурах воспроизводимо обнаруживается выпрямление с коэффициентом $2 \div 3$ при смещениях $2 \div 5 \text{ В}$, которое в области использованных механических напряжений прижима контактирующих сред не сказывалось на электрических параметрах контакта CuInSe_2/L . Пропускное направление этих структур отвечало отрицательной полярности внешнего смещения на листе.

При освещении структур CuInSe_2/L возникало фотонапряжение, причем лист заряжался отрицательно относительно CuInSe_2 , а полярность не изменялась при изменении длины волны излучения и при локализации светового зонда на самой структуре. Это обстоятельство позволяет считать, что в процессе разделения фотогенерированных носителей участвует только один энергетический барьер, который возникает в результате приведения в контакт поверхностей CuInSe_2 и зеленого листа. Следовательно, зеленый лист может быть подобно CdS , электролитам и т.п. использован при создании энергетического барьера на CuInSe_2 [1,10,11].

Типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности η гетероструктуры

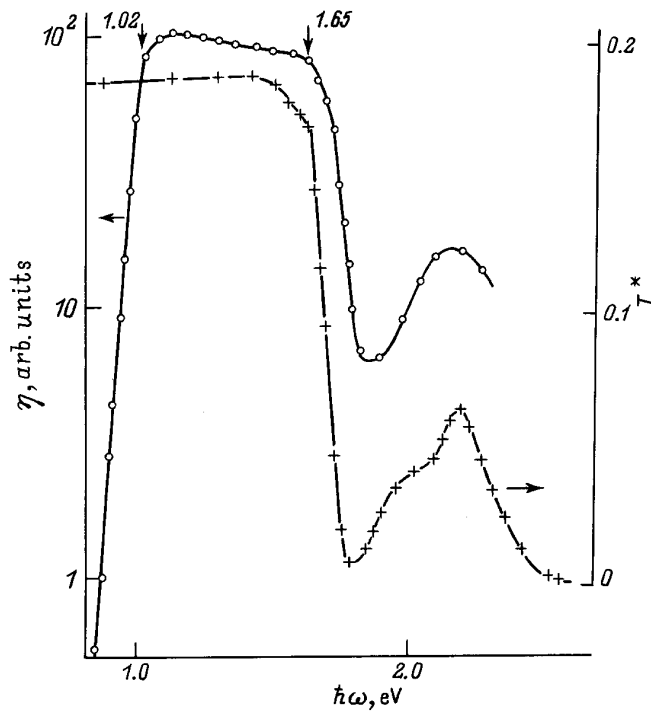


Рис. 1. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности η гетероконтакта $p\text{-CuInSe}_2/L$ (1) и коэффициента оптического пропускания T^* зеленого листа (2), использованного при создании гетероконтакта, в неполяризованном излучении. $T = 300$ К, освещение со стороны зеленого листа.

CuInSe_2/L , наблюдаемая при ее освещении со стороны зеленого листа, приведена на рис. 1. Эта зависимость имеет характерный для полупроводниковых гетеропереходов вид. Длинноволновый край фоточувствительности полученных гетеропереходов экспоненциален и характеризуется крутизной $\sim 40 \text{ эВ}^{-1}$. Излом в спектре η при $\hbar\omega = 1.02 \text{ эВ}$ и спектральное положение длинноволнового края фоточувствительности позволяют отнести эти особенности к фотоактивному поглощению в CuInSe_2 . В этом случае крутизна длинноволнового края фоточувствительности гетероперехода находится в соответствии с прямым межзонным переходом для CuInSe_2 . Длинноволновый спад фоточувствительности гетероперехода CuInSe_2/L , который проявился при $\hbar\omega \gtrsim 1.65 \text{ эВ}$, а также подъем фоточувствительности при $\hbar\omega > 1.8 \text{ эВ}$ находятся в качественном соответствии со спектральной зависимостью коэффициента оптического пропускания зеленого листа (рис. 1). По этой причине коротковолновый спад η можно связать с поглощением излучения в широкозонной компоненте гетероперехода, через которую излучение поступает в активную область структуры. В диапазоне между энергиями поглощаемых фотонов $1.02 \div 1.85 \text{ эВ}$ квантовая эффективность гетероперехода остается практически неизменной, что указывает на достаточно эффективный процесс разделения фотогенерированных

пар в созданных структурах. При освещении таких гетеропереходов со стороны узкозонной компоненты CuInSe_2 эффективность фотопреобразования существенно падает и имеет узкоселективный характер с максимумом вблизи ширины запрещенной зоны CuInSe_2 . Это объясняется поглощением излучения в приповерхностном слое кристалла.

При воздействии на гетеропереходы, представляющие собой контакт ориентированных пластин CuInSe_2 с зелеными листьями, линейно поляризованным светом фоточувствительность обнаруживает характерные для одноосной среды особенности. Так, при ориентации пластины CuInSe_2 в плоскости (100) (рис. 2, кривая 1) поляризационная индикатриса фототока следует периодическому закону $i = i^{\parallel} \cos^2 \varphi + i^{\perp} \sin^2 \varphi$, где i^{\parallel} и i^{\perp} — фототоки, когда электрический вектор световой волны \mathbf{E} соответственно параллелен или перпендикулярен тетрагональной оси кристалла \mathbf{C} , а φ — азимутальный угол между \mathbf{E} и \mathbf{C} , причем $\varphi = 0^\circ$ в случае $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$. Важно подчеркнуть, что поляризационное отношение $i^{\parallel}/i^{\perp} > 1$, и это позволяет считать, что верхняя валентная зона в CuInSe_2 имеет симметрию Γ_7 , и поэтому прямые A -переходы с наименьшей энергией преимущественно разрешены в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$, как в случае тетрагонально сжатых полупроводников [12]. Для гетеропереходов на основе ориентированных в плоскости (001) пластин CuInSe_2 поляризационные индикатрисы вырождаются в прямую (рис. 2, кривая 2), что и должно быть при распространении излучения вдоль тетрагональной оси \mathbf{C} .

Поляризационные индикатрисы фототока гетероперехода оказались такими же, как и для монокристаллов CuInSe_2 . Следовательно, наличие "широкозонной" компоненты в гетеропереходе не влияет на состояние линейно поляризованного излучения, про-

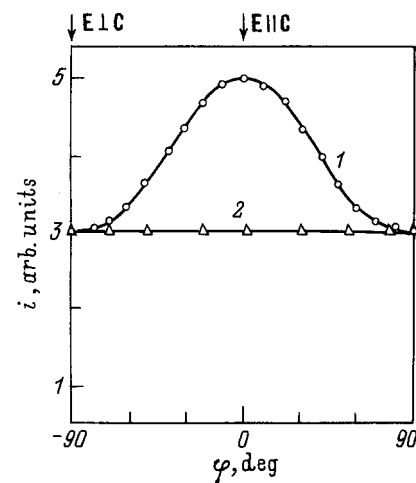


Рис. 2. Поляризационная индикатриса фототока короткого замыкания гетероконтакта $p\text{-CuInSe}_2/L$. $T = 300$ К; освещение со стороны зеленого листа; $\hbar\omega = 1.02 \text{ эВ}$; $\varphi = 0^\circ$ при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$; кристаллографическая ориентация пластины CuInSe_2 : 1 — (100), 2 — (001).

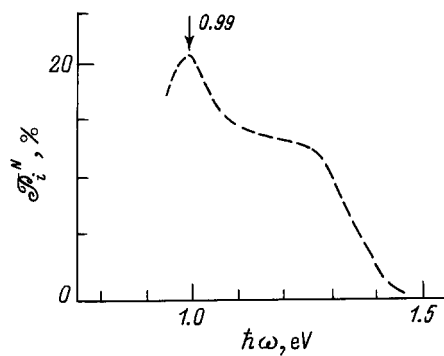


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента естественного фотоэффекта гетероконтакта $p\text{-CuInSe}_2/L$. $T = 300 \text{ K}$; освещение со стороны зеленого листа; пластина ориентирована в плоскости (100).

никающего в активную область таких структур через слой листа.

На рис. 3 приведена типичная спектральная зависимость коэффициента естественного фотоэффекта $P_i^N = (i^{\parallel} - i^{\perp}) / (i^{\parallel} + i^{\perp})$ гетероструктуры на основе ориентированной в плоскости (100) пластины $p\text{-CuInSe}_2$. Положительный знак и величина коэффициента находятся в соответствии с полученными для гетеропереходов $n\text{-}p\text{-CuInSe}_2$ [13]. Максимум положительного коэффициента фотоэффекта реализуется при энергии A -перехода, тогда как низкое значение обусловлено слабой тетрагональной деформацией кристаллической решетки CuInSe_2 . Следует подчеркнуть при этом, что положительный знак коэффициента естественного фотоэффекта не отвечает предсказываемому на основе квазикубической модели [12] с учетом растяжения кристаллической решетки CuInSe_2 вдоль направления [001]. Последнее может быть обусловлено тем, что влияние других компонент некубического потенциала, как, например, смещение аниона, в данном случае играет определяющую роль, и поэтому правила отбора для межзонных переходов остаются такими же, как и в сжатых вдоль направления [001] полупроводниках с решеткой халькопирита [14].

Таким образом, на основании выполненных исследований обнаружено, что контакт CuInSe_2 с зелеными листьями может применяться при создании широкополосных фотопреобразователей естественного и линейно поляризованного излучения. На основании сопоставления спектральных зависимостей с известными для контакта CuInSe_2 /жидкий электролит [10] можно полагать, что зеленый лист в изученных структурах играет роль жидкого электролита. Следует подчеркнуть, что в случае гетеропереходов CuInSe_2/L отпадает необходимость в создании кюветы для удержания жидкости. Как показали наши измерения, для структуры CuInSe_2/L эффекты деградации фототока не наблюдались в течение $2 \div 3$ суток для отделенного от растения листа, прижа-

того к поверхности CuInSe_2 стеклом. Очевидно, что если сформировать такой гетеропереход на листе, который находится на растении, процесс фотообразования во времени будет определяться только жизненными процессами в растении, и деградация будет исключена. Исследования также показали, что свойства гетеропереходов нечувствительны к тому, какая поверхность листа касается кристалла: верхняя или нижняя. Поэтому если в качестве гетерограницы взять нижнюю поверхность листа, тогда его внешняя поверхность будет ориентироваться растением на источник света (солнце, лампа и т. п.), и отпадает необходимость в создании специальных систем, ориентирующих фотоприемную поверхность фотопреобразователя на источник световой энергии. Эта последняя особенность нового фотопреобразователя, возникающего на контакте синтетического вещества с участвующим в процессе жизнедеятельности биологическим объектом (зеленым листом), может сыграть в определенных условиях решающую роль.

Авторы признательны профессору Г.-В. Шоку и участникам семинара INTAS (Stuttgart, 26.10.95) за обсуждение и интерес к данной работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках проекта INTAS-94-3998.

Список литературы

- [1] *Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications*, ed. by T.J. Coutts, L.L. Kazmerskii, S. Wagner (Elsevier, Amsterdam, 1986).
- [2] J. Hedstrom, H. Olsen, M. Bodegard, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, H.W. Schock. *Proc. 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (1993) p. 364.
- [3] N.Kohara, T. Negami, N. Nishitani, T. Wada. *Japan. J. Appl. Phys.*, **34**, L1141 (1995).
- [4] T. Wada. *Book Abstr. ICTMC-10* (Stuttgart, 1995) p. 4.
- [5] L. Stolt. *Book Abstr. ICTMC-10* (Stuttgart, 1995) p. 5.
- [6] T. Walter, M. Ruckh, K.O. Velthaus, H.W. Schock. *Proc. 11th Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Nontreux, Switzerland, 1992) p. 124.
- [7] H. Dittrich, D.J. Vanghan, R.A. Patric, S. Graeser, E. Makovicky, M. Lux-Steiner, R. Kunst, D. Lincol. *Book Abstr. ICTMC-10* (Stuttgart, 1995) p. 10.
- [8] N.N. Konstantinova, Yu.V. Rud', T.N. Ushakova. *Book Abstr. ICTMC-10* (Stuttgart, 1995).
- [9] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, В.Х. Шпунт. *ФТП*, **29**, 438 (1995).
- [10] Н.Н. Константинова, М.А. Магомедов, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **26**, 558 (1992).
- [11] Н.Н. Константинова, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. *ФТП*, **22**, 3584 (1988).
- [12] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors* (Pergamon Press, N.Y., 1975) p. 244.
- [13] И.В. Боднарь, А.А. Вайполин, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **28**, 1322 (1994).
- [14] Yu.V. Rud'. *Japan. J. Appl. Phys.*, **30**, 512 (1994).

Редактор Л.В. Шаронова

Photovoltaic effect of a p -CuInSe₂/green leaf heterocontact

V.Yu. Rud'¹⁾, Yu.V. Rud', V.Kh. Shpunt

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences
194021 St. Petersburg, Russia

¹⁾ State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract A review is given on fabrications and investigations of photosensitive p -CuInSe₂/green leaf structures. Some peculiarities of this heterocontact are discussed. Their optical and photoelectrical properties in linearly polarized light have been considered. The effect of optical anisotropy of CuInSe₂ single crystals on the photosensitivity of the type structures was analyzed. The ways of further investigation of the photoconversion of this contact are suggested.