

## Фотопроводимость пленок $\text{CuInSe}_2$

© В.Ю. Рудь, Ю.В.Рудь\*

Государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

\*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11 апреля 1997 г. Принята к печати 16 апреля 1997 г.)

Вакуумным напылением из единого источника предварительно синтезированного вещества выращены тонкие пленки  $\text{CuInSe}_2$ . Получены спектры фотопроводимости пленок при комнатной температуре. Установлено, что фотопроводимость этих пленок сильно зависит от условий получения и, в особенности, от температуры источника. Обнаружены сдвиг длинноволнового края фотоактивного поглощения и эволюция спектров фотопроводимости пленок. Это влияние может быть объяснено с учетом отклонений состава конденсированной фазы от стехиометрии  $\text{CuInSe}_2$ . Установленное явление может найти применение при создании высокоэффективных тонкопленочных фотопреобразователей на основе  $\text{CuInSe}_2$ .

Тройное полупроводниковое соединение  $\text{CuInSe}_2$  (МИС) в настоящее время стало одним из наиболее широко используемых многокомпонентных материалов для высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов (СЭ) [1–3]. Коэффициент полезного действия таких СЭ уже достиг 17% [3–5] и дальнейший прогресс в этой области может быть обеспечен за счет управления оптическими и электронными свойствами пленок МИС. Ширина запрещенной зоны, которая является важнейшим параметром для таких применений, зависит не только от атомного состава вещества, но является также функцией степени упорядочения атомов в полупроводниках столь сложного состава [6,7]. В системе  $\text{Cu-In-Se}$  соотношение концентраций атомов меди и индия прямо влияет на кристаллическую решетку и упорядочение атомов  $\text{Cu}$  и  $\text{In}$  [2,8,9]. До последнего времени управление спектральным положением длинноволновой границы фоточувствительности в СЭ на основе тонких пленок МИС достигалось за счет образования твердых растворов путем дополнительного введения в состав осаждаемых пленок  $\text{Ga}$ ,  $\text{Te}$  или  $\text{S}$  [2,10–12].

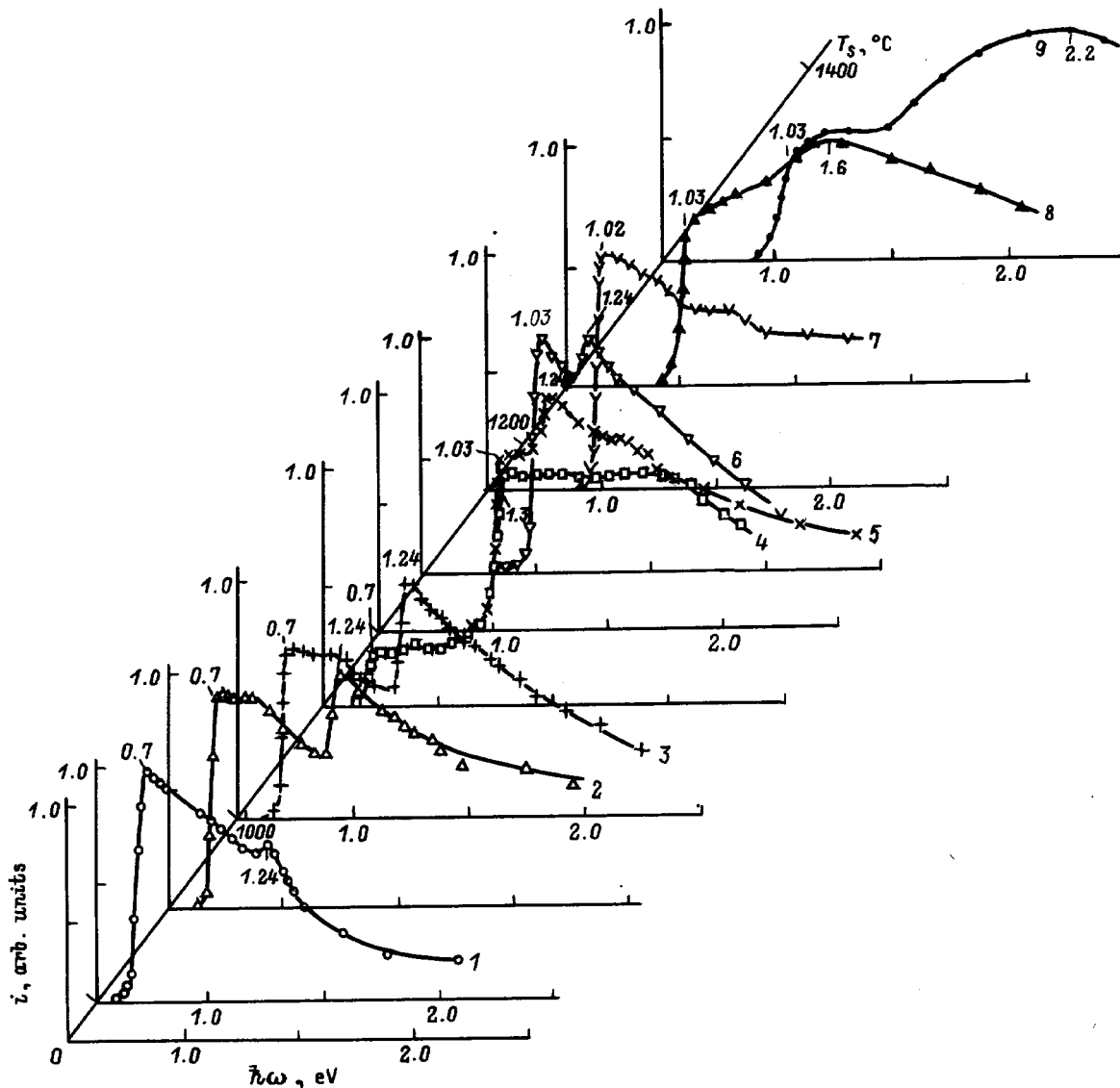
В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований стационарной фотопроводимости (ФП) пленок МИС в зависимости от условий их вакуумного термического осаждения. Измерения ФП дают прямую информацию о характере фотоактивного поглощения и в итоге привели к обнаружению новой возможности управления спектральным положением и структурой длинноволнового края фотоактивного поглощения исключительно за счет контроля технологических параметров процесса осаждения, избежав необходимости введения в реакционную зону новых компонентов, которые требуются для образования твердых растворов соответствующего состава.

Тонкие поликристаллические пленки МИС осаждались на стеклянные подложки методом вакуумного испарения из единого источника, в котором помещался порошок заранее синтезированного близкого к стехиометрическому составу тройного соединения вещества. Испарение исходного вещества проводилось в ростовой камере, откачанной до давлений  $10^{-6}$  мм рт.ст. В

качестве испарителя применялся нагреваемый электрическим током до температуры  $1350^\circ\text{C}$  графитовый цилиндр. Держатель подложек размещался непосредственно над испарителем на расстояниях 200–400 мм. Температура подложек регулировалась посредством плоской резистивной печи в диапазоне  $300\text{--}450^\circ\text{C}$ . Система испаритель–подложка в целях стабилизации параметров паровой фазы во время осаждения МИС находилась в металлическом экране. Как показали рентгеновские и микрорентгеновские исследования, при использованных температурах испарения  $T_S = 900\text{--}1350^\circ\text{C}$  и нагреве подложек  $T_O = 300\text{--}450^\circ\text{C}$  получаемые пленки имели параметры кристаллической решетки и состав, отвечающие исходному МИС. Толщины пленок при фиксированных  $T_S$  и  $T_O$  контролировались временем испарения и при  $t = 15$  мин достигали 1–1.5 мкм. Поверхность пленок была зеркально-гладкой. Все полученные пленки, как правило, обнаруживали достаточно хорошую адгезию по отношению к поверхности использованных подложек из стекла.

Измерения ФП проводились на образцах со средними размерами  $15\text{--}20 \cdot 3\text{--}5$  мм, которые приготавливались стравливанием не закрытой лаком поверхности нанесенных на стекло пленок МИС. Омические контакты создавались пайкой чистого индия. Спектральные зависимости ФП измерялись в области пропорциональности фототока плотности падающего потока излучения, что служило основанием для пересчета фототока на равное число падающих квантов. Следует подчеркнуть, что при сканировании поверхности полученных пленок световым зондом (диаметр 0.2 мм) не удавалось зарегистрировать фотонапряжение, что указывает на достаточную однородность полученных методом термического испарения образцов МИС [13].

На рис. 1 представлены типичные спектральные зависимости стационарной ФП пленок МИС, полученных при различных температурах испарения при фиксированной температуре осаждения. Из него видно, что управление температурой испарения позволяет эффективно влиять на спектральный контур ФП. До сих пор была известна только зависимость от условий оса-



**Рис. 1.** Спектры ФП пленок МИС в зависимости от температуры испарения  $T_S, ^\circ\text{C}$ : 1 — 900, 2 — 950, 3 — 1000, 4 — 1060, 5 — 1100, 6 — 1130, 7 — 1175, 8 — 1230, 9 — 1300.  $T_O = 330^\circ\text{C}$ .

ждения удельного сопротивления, типа проводимости и концентрации носителей заряда в пленках МИС [14]. Как следует из рис. 1, по мере увеличения температуры испарения происходит смещение длинноволнового края ФП в коротковолновую спектральную область и усиление вклада коротковолновой компоненты ФП. При температурах испарения до  $1000^\circ\text{C}$  (рис. 1, кривые 1–3) фоточувствительность доминирует при энергиях фотонов  $\hbar\omega_1 \approx 0.7$  эВ, и по мере роста  $T_S$  усиливается вклад коротковолновой компоненты с максимумом  $\hbar\omega_2 \approx 1.24$  эВ, которая при  $T_S = 1060^\circ\text{C}$  уже становится доминирующей (рис. 1, кривая 4). С дальнейшим ростом  $T_S \geq 1100^\circ\text{C}$  в спектрах ФП возникает и усиливается типичная для МИС [2,15] компонента с максимумом  $\hbar\omega_3 \approx 1.03$  эВ (рис. 1, кривые 6–9). Следует также обратить внимание и на то, что рост температу-

ры испарения выше  $1175^\circ\text{C}$  приводит к формированию еще более коротковолновых максимумов  $\hbar\omega_4 \approx 1.6$  эВ (рис. 1, кривые 7–8) и  $\hbar\omega_5 \approx 2.2$  эВ (рис. 1, кривая 9). Следовательно, спектральный контур фотоактивного поглощения пленок МИС с учетом рассмотренных выше закономерностей можно контролировать посредством изменений  $T_S$  в условиях фиксированной температуры осаждения. Как показали исследования, изменения  $T_O$  в диапазоне от  $300$  до  $420^\circ\text{C}$  не вносят принципиальных изменений в рассмотренный выше характер эволюции спектрального контура ФП. Изменения  $T_O$  вызывают лишь смещение температурного диапазона областей, где доминируют рассмотренные максимумы. Все эти максимумы с ростом  $T_S$  при  $T_O = \text{const}$  испытывают такую же эволюцию, которая приведена на рис. 1.

Даже небольшие изменения температуры осаждения, как видно из рис. 2, вызывают заметные смещения длинноволнового края и максимума ФП в пленках МИС. Это обстоятельство позволяет сделать заключение о том, насколько важно в условиях осаждения стабилизировать параметры процесса. Наблюдаемые смещения длинноволнового края и абсолютного максимума ФП  $\hbar\omega_3$  в коротковолновую спектральную область с ростом  $T_S$  могут быть вызваны изменениями отклонения состава твердой фазы от стехиометрии МИС, которое в свою очередь вызывает изменения в концентрации и природе дефектов решетки, а также ширины запрещенной зоны в получаемых пленках. Из рис. 2 можно также видеть,

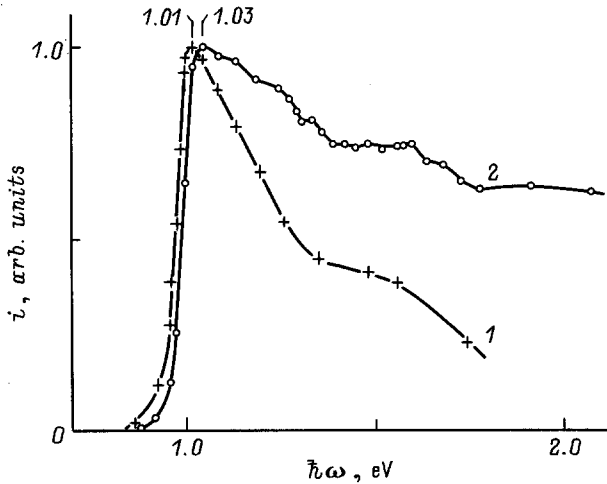


Рис. 2. Спектры ФП пленок МИС при  $T = 300$  К.  $T_S, ^\circ\text{C}$ : 1 — 1150, 2 — 1175.  $T_0 = 335^\circ\text{C}$ .

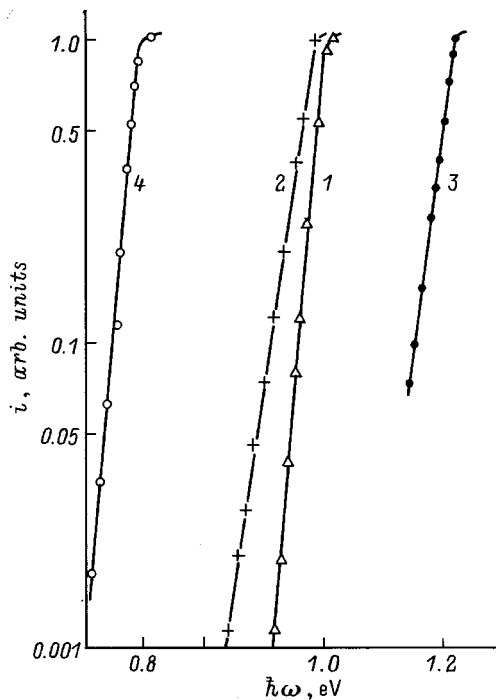


Рис. 3. Спектры ФП пленок МИС в области длинноволнового края фотоактивного поглощения при  $T = 300$  К.  $T_S, ^\circ\text{C}$ : 1 — 1175, 2 — 1150, 3 — 1130, 4 — 900.  $T_0 = 330^\circ\text{C}$ .

Фотоэлектрические свойства тонких пленок  $\text{CuInSe}_2$  при  $T = 300$  К

N	$T_S, ^\circ\text{C}$ ( $T_0 = 330^\circ\text{C}$ )	$\hbar\omega^m$ , эВ	$S^m$ , См/Вт	$\delta_{1/2}$ мэВ	$s$ , эВ $^{-1}$	$\eta$
107	900	0.71	$10^{-6}$	670	48	4
46	1060	1.24	$10^{-7}$	1500	35	0.7
36	1150	1.02	$10^{-3}$	270	58	4
95	1150	1.01	$10^{-4}$	320	41	2.7
92	1170	1.03	$4 \cdot 10^{-5}$	670	38	1.4
2	1170	1.02	$2 \cdot 10^{-4}$	2200	40	0.6

как рост  $T_S$  одновременно сопровождается ослаблением коротковолнового спада ФП, что может быть следствием снижения скорости поверхностной рекомбинации неравновесных носителей заряда [15].

Длинноволновый край ФП пленок, получаемых при различных  $T_S$ , несмотря на значительное смещение его энергетического положения от 0.7 до 1.2 эВ, остается экспоненциальным (см. рис. 3 и таблицу). Крутизна длинноволнового края ФП  $s = \delta(\ln i)/\delta(\hbar\omega)$  во всех случаях остается достаточно высокой, что дает основания считать межзонные переходы в таких пленках прямыми. Если энергию межзонных переходов оценить из спектрального положения абсолютного максимума фототока, то согласно представленным результатам можно полагать, что в результате изменений в условиях осаждения ширина запрещенной зоны вещества пленок может принимать дискретные значения вблизи 0.7, 1.0 и 1.2 эВ. В ряде пленок указанные максимумы присутствуют в спектрах ФП в том или ином сочетании одновременно (рис. 1). Можно полагать, что изменения условий осаждения вызывают соответствующие отклонения от стехиометрии, что и обуславливает соответствующую трансформацию спектров ФП. Поскольку параметры кристаллической решетки и состав пленок оказываются, согласно выполненным в этих образцах исследованиям, близкими к известным для МИС [16], можно сделать вывод о том, что измерения ФП могут оказаться наиболее предпочтительными при выборе условий выращивания тонких пленок МИС с заданными свойствами. Действительно, как можно видеть из таблицы, изменения температуры испарения позволяют контролировать такие фотоэлектрические параметры пленок, как, в частности, энергетическое положение длинноволнового максимума, удельную фоточувствительность  $S^m$ , полную ширину спектральной полосы ФП на ее полувысоте  $\delta_{1/2}$ , крутизну  $s$  и относительную скорость поверхностной рекомбинации  $\eta$ .

Таким образом, изменения условий термического осаждения МИС позволяют эффективно управлять спектральным контуром фотоактивного поглощения тонких пленок МИС, не прибегая к традиционному для таких целей получению четверных твердых растворов, что может найти применение при создании на основе МИС высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов.

Работа выполнена при поддержке международной программы ИНТАС.

## Список литературы

- [1] S.Wagner, J.L. Shay, P. Migliorato, H.M. Kasper. Appl. Phys. Lett., **25**, 434 (1974).
- [2] T.J. Coutts, L.L. Kazmerskii, S. Wagner. *Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications* (Amsterdam: Elsevier, 1986) v. 37.
- [3] J. Hedstrom, H. Olsen, M. Bodegard, A.K. Klyner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruch, H.-W. Schock, *Proc. 23<sup>rd</sup> IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, (IEEE, N.Y., 1993) p. 864.
- [4] L. Stolt, J. Hadstrom, J. Kessler, M. Ruch, K.O. Velthaus, H.-W. Schock. Appl. Phys. Lett., **62**, 597 (1993).
- [5] J.R. Tittle, M.A. Contreras, J.S. Word, A.M.Gabor, K.R. Ramanathan, A.L. Tennant, L. Wang, J. Keane, R. Noufi. *1<sup>st</sup> World Conf. On Photovoltaic Energy Conversion*, (Hawaii, 1994).
- [6] J.E. Jaffe, A. Zunger. Phys. Rev. B, **29**, 1882 (1984).
- [7] S.-H. Wei, A. Zunger. Cryst. Res. Technol., **31**, 81 (1996).
- [8] H. Yamaguchi, Y. Kuwachara, H. Oyanagi, H. Nakanishi, T. Irie. Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 567 (1994).
- [9] J. Parkers, R.D. Tomlinson, M.J. Hampshire. J. Appl. Cryst., **6**, 414 (1973).
- [10] B.M. Keyes, J. Tuttle, J. Sites, A. Tennant, S. Asher, M. Contreras, K. Ramanathan, A. Gabor, J. Webb, R. Ahzenkiel, R. Noufi. Cryst. Res. Technol., **31**, 439 (1996).
- [11] T. Ohashi, A. Jager-Waldau, T. Miyazawa, Y. Hashimoto, K. Ito. Cryst. Res. Technol., **31**, 435 (1996).
- [12] R. Herberholz, T. Walter, H.-W. Schock. Cryst. Res. Technol., **31**, 449 (1996).
- [13] В.Ю. Рудь. Автореф. канд. дис. (ФТИ РАН, СПб., 1995).
- [14] М.А. Магомедов, Г.А. Медведкин, И.К. Полушина. Ю.В. Рудь. ЖНМ, **28**, 679 (1992).
- [15] Н.Н. Константинова, М.А. Магомедов, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, **25**, 2047 (1991).
- [16] *Физико-химические свойства полупроводников. Справочник* (М., Наука, 1979).

Редактор В.В. Чалдышев

## Photoconductivity of $\text{CuInSe}_2$ films

V.Yu. Rud, Yu.V. Rud\*

State Technical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

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

**Abstract** Thin films of  $\text{CuInSe}_2$  were prepared by vacuum single-source evaporation under different conditions from the preliminary synthesized bulk material. Photoconductivity spectra of films were obtained at room temperature. It was found that photoconductivity of these films strongly depends on fabrication conditions, particularly on the source temperature. A shift of the long-wavelength photoabsorption edge and evolution of photoconductivity spectra of the films has been observed. This behaviour can be explained by taking into consideration deviations of the condensed phase composition from  $\text{CuInSe}_2$  stoichiometry. The phenomenon observed may be used in creating  $\text{CuInSe}_2$  thin film photoconvertors of high efficiency.

E-mail: rudvas@uniys.hop.stn.neva.ru