

Оптическое поглощение и фоточувствительность структур из тонких пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

© В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь*, И.В. Боднарь†, В.Ф. Гременок†

Государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

† Государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220027 Минск, Белоруссия

(Получена 26 мая 1997 г. Принята к печати 27 мая 1997 г.)

Тонкие поликристаллические пленки $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) были получены импульсным лазерным испарением. Рассмотрены результаты измерений оптических свойств, поляризационных индикатрис фототока, спектральных зависимостей квантовой эффективности фотопреобразования структур $\text{In-p-CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$. Обнаружен эффект окна в фоточувствительности и сделан вывод о возможности применения тонких пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ в качестве фотопреобразователей солнечного излучения.

Тройные халькогенидные соединения и твердые растворы на их основе все более широко применяются при создании высокоэффективных солнечных фотопреобразователей [1–4]. На их основе уже удалось создать такие структуры с коэффициентом полезного действия до 17% [4], и дальнейший прогресс в этой области лежит на пути расширения исследований фундаментальных свойств этих веществ в тесной связи с вариацией условий их получения. В настоящей работе представлены принадлежащие этому направлению исследования тонких пленок в системе $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, которая за счет управления атомным составом дает возможности плавной "подгонки" их параметров под задачи конкретных применений.

Поликристаллические пленки исследуемой системы были получены методом импульсного лазерного распыления мишени, представляющей собой однофазный материал с требуемым соотношением концентраций индия и галлия. Пленки осаждались на нагреваемую стеклянную подложку, температура которой могла изменяться в диапазоне $300 \div 500^\circ\text{C}$ [5].

Рассмотрим результаты исследований оптических свойств пленок нескольких составов. Пленки имели площадь $1 \times 3 \text{ см}^2$, обладали хорошей адгезией по отношению к поверхности стекла.

1. Исследования оптического пропускания T и отражения R проводились в естественном и линейно поляризованном излучении.

На рис. 1 представлены типичные спектральные зависимости оптического пропускания пленок нескольких составов, а их параметры приведены в таблице. Для полученных пленок с толщинами в области $d \simeq 1 \text{ мкм}$ характерно достаточно высокое пропускание $T \simeq 30\text{--}50\%$ в области прозрачности. Колебание в величине T при фиксированных значениях x в диапазоне $25\text{--}30\%$ является обычным для получаемых пленок и не имеет прямой связи с температурой процесса осаждения T_s (см. таблицу). Скорее всего эти колебания обусловлены изменением в оптическом качестве и гомогенности

пленок. Для лучших по качеству пленок $R \simeq 30\%$ при любых значениях состава x от 0 до 1. Поэтому при анализе данных по поглощению за основу принималась именно эта величина, причем она оказалась близкой к известному значению R для объемных кристаллов аналогичного атомного состава [1].

Оптические свойства пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

| № образца | x | $T_s, ^\circ\text{C}$ | $d_l, \text{мкм}$ | $T, \%$ ($\hbar\omega = 0.8 \text{ эВ}$) | $E_G, \text{эВ}$ ($\alpha\hbar\omega$) ² → 0 |
|-----------|-----|-----------------------|-------------------|---|--|
| 2 | 1 | 380 | 1.3 | 49 | 1.14 |
| 3 | 0.8 | 380 | 1.2 | 37 | 1.09 |
| 4 | 0.8 | 490 | 1.2 | 27 | 1.10 |
| 5 | 0.6 | 490 | 1.4 | 49 | 1.36 |

Как видно из рис. 1, в представленном спектральном диапазоне на кривых оптического пропускания нет яркого проявления интерференции, а при энергиях фотонов $\hbar\omega > 1 \text{ эВ}$ в пленках с $x = 1$ и 0.8, а также при $\hbar\omega > 1.25 \text{ эВ}$ для пленок с $x = 0.6$ наступает резкий экспоненциальный спад T , который, по-видимому, обусловлен наступлением межзонных оптических переходов. Смещение экспоненциального края T в коротковолновую область с изменениями состава от $x = 1$ и 0.8 к $x = 0.6$ может быть приписано увеличению ширины запрещенной зоны твердых растворов [1,3]. Сравнение спектральных зависимостей T для двух пленок с $x = 0.8$ (рис. 1, кривые 2 и 3) при их осаждении на подложку с различной температурой T_s позволяет сделать вывод о чувствительности оптического пропускания к этому параметру. На основании спектральных зависимостей T с учетом многократного отражения рассчитывался коэффициент оптического поглощения пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ с использованием известного соотношения [6,7]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left[\frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2 + R^2} \right\}.$$

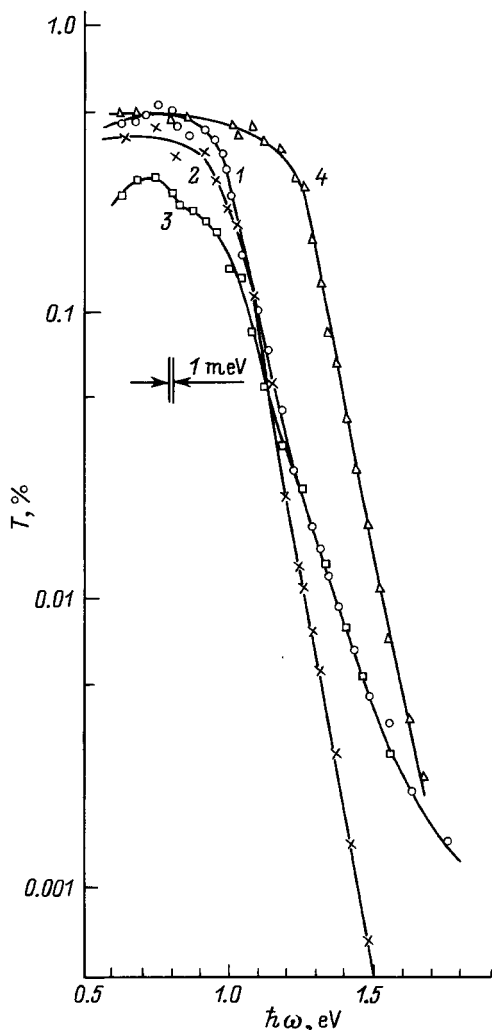


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента оптического пропускания тонких пленок системы $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ при $T = 300 \text{ K}$ в естественном излучении (1 — образец 2, 2 — образец 3, 3 — образец 4, 4 — образец 5).

Спектральные зависимости α для исследованных пленок представлены на рис. 2. Они являются типичными для объемных и пленочных образцов тройных халькогенидов [1,2] и характерны для полупроводников с прямыми оптическими переходами, представляя собой прямые в координатах $(\alpha\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ (рис. 3). Посредством экстраполяции произведения $(\alpha\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ по величине отсечки на оси энергий определялось значение ширины запрещенной зоны E исследованных пленок (см. таблицу). Эти значения близки к известным для пленок на основе тройных халькогенидов [1,2], а наблюдаемое превышение известного для CuInSe_2 значения ширины запрещенной зоны $E_G = 1.03 \text{ эВ}$ отражает установленную многими авторами [1] зависимость этого параметра от температуры и других условий осаждения пленок. На этот счет, вероятно, можно отнести и то обстоятельство, что ширина запрещенной зоны в пленках с $x = 1$ и 0.8 оказалась близкой. Главный вывод, который следует из

данных рис. 3, состоит в том, что изменение величины x не затрагивает структуру зонного спектра и межзонные переходы остаются прямыми, тогда как ширина запрещенной зоны в пленочных твердых растворах зависит от условий осаждения и с понижением $x < 0.8$ возрастает. Наблюдаемое понижение E_G для пленок с $x = 0.8$ по отношению к пленкам с $x = 1$ (см. рис. 3 и таблицу) может быть также свидетельством флуктуаций в атомном составе пленки относительно исходного объемного вещества.

Поскольку в ряде работ для лазерно-осажденных пленок можно встретить сообщения о достижении высокой степени их текстурирования [8,9], мы предприняли попытку наблюдать известную для халькопиритных полупроводников анизотропию оптического поглощения. Если пленки текстурированы так, что кристаллы в пленке преимущественно ориентируются в кристаллографической плоскости (112), тогда на основании [10] следует ожидать анизотропию в их краевом поглощении. На рис. 4 приводятся типичные поляризационные индикатрисы T для одной из полученных пленок при нескольких значениях энергии фотонов. Такие зависимости наблюдаются как в области прозрачности, так и в глубине фундаментального поглощения и характерны для всех изученных составов. Полученные данные позволяют считать, что текстурирование в наших пленках не проявилось, а отсутствие влияния поляризации на оптическое поглощение может быть следствием поликристаллического строения получаемых лазерным испарением тонких пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$.

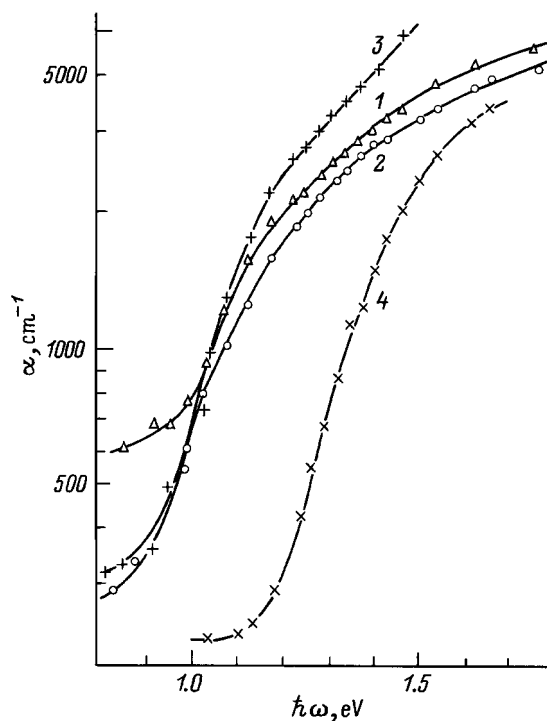


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения для пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ при $T = 300 \text{ K}$ (обозначения соответствуют принятым на рис. 1).

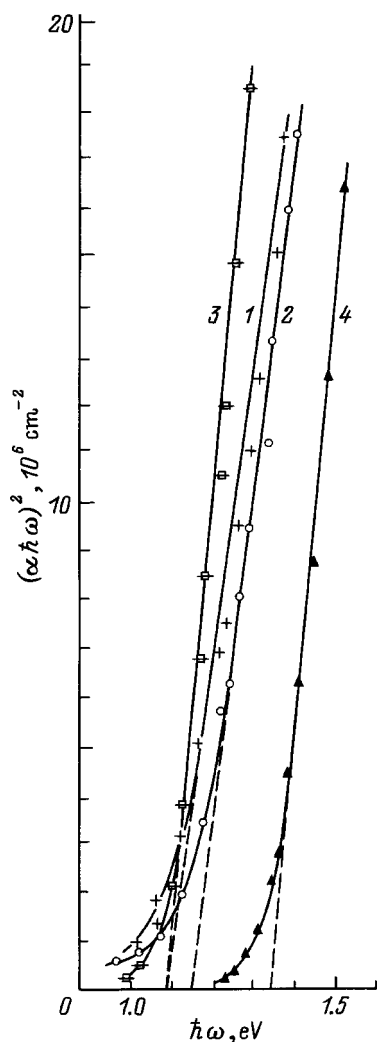


Рис. 3. Спектральные зависимости $(\alpha \hbar \omega)^2$ для пленок системы $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ при $T = 300$ К (x : 1 — 1, 2, 3 — 0.8, 4 — 0.6. T_S , °C: 1, 2 — 380, 3, 4 — 490).

2. Наряду с изучением оптического поглощения тонких пленок в работе исследовалась также и фоточувствительность структур из них. С этой целью на поверхность пленок через трафарет наносились полупрозрачные слои индия (≈ 1 мкм). Схема полученных структур приведена на вставке к рис. 5. Для возможности определения однородности фоточувствительности на пленке создавалось несколько структур $\text{In}/\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ площадью 2×2 мм каждая.

Освещение структур производилось как естественным, так и линейно поляризованным излучением вдоль нормали к их фотоприемной плоскости со стороны слоя In. Фоточувствительность измерялась в режиме фототока короткого замыкания i , когда фототок был пропорционален плотности потока падающего излучения. Спектры фототока пересчитывались на равное число падающих фотонов и поэтому представляют собой относительную квантовую эффективность фотопреобразования η . Для

лучших структур максимальная абсолютная фоточувствительность достигала 3 мА/Вт при $T = 300$ К и в основном при использовании пленок с $x = 0.6$.

Типичные спектральные зависимости η представлены на рис. 5 и главные их особенности состоят в следующем.

Длинноволновый край фоточувствительности для созданных поверхностно-барьерных структур экспоненциальный и формируется в области межзонного поглощения материалом пленки. Его крутизна $s = \delta(\ln \eta) / \delta(\hbar \omega)$ оказывается достаточно высокой, достигая $25\text{--}60 \text{ эВ}^{-1}$, и отражает прямой характер межзонных оптических переходов. Спектральные зависимости η для структур, созданных на разных участках пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, обычно обнаруживают некоторые различия в спектральном контуре (рис. 5, кривые 1 и 2, а также 5 и 6), хотя энергетическое положение особенностей обычно хорошо воспроизводится. Из сравнения спектральных зависимостей η для пленок, осажденных при различных T_S (рис. 5, кривые 3 и 4), можно сделать вывод о том, что наблюдаемые различия невелики и такого же плана, как и при сканировании разных участков пленки. В целом полученные спектры позволяют считать, что фоточувствительность поверхностно-барьерных структур определяется энергетическим спектром $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$. Отсутствие коротковолнового спада в спектральных зависимостях целого ряда полученных структур $\text{In}/\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (рис. 5, кривые 2–6) свидетельствует о получении лазерным импульсным осаждением достаточно совершенных пленок твердых растворов исследуемой системы.

Фоточувствительность поверхностно-барьерных структур обнаружила полное соответствие с данными поляризационных измерений оптического пропускания и также оказалась изотропной. Поляризационные инди-

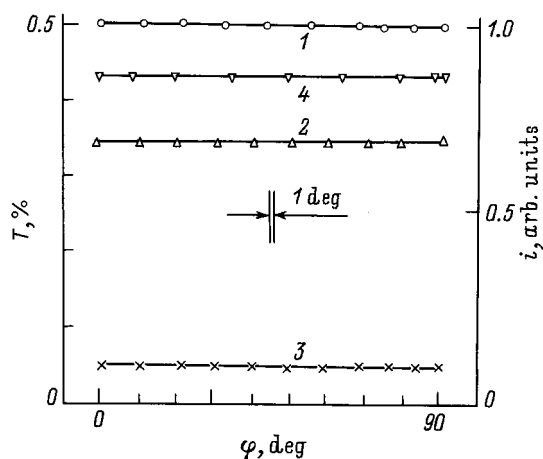


Рис. 4. Поляризационные индикатрисы коэффициента оптического пропускания пленки $\text{CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Se}_2$ (1–3) и фототока короткого замыкания (4) структуры $\text{In}/p\text{-CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Se}_2$ при $T = 300$ К и освещении линейно поляризованным излучением. (Образец 5. $\hbar \omega$, эВ: 1 — 0.7, 2 — 1.2, 3, 4 — 1.4. Освещение структуры $\text{In}/\text{CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Se}_2$ со стороны барьерного контакта вдоль нормали к фотоприемной плоскости).

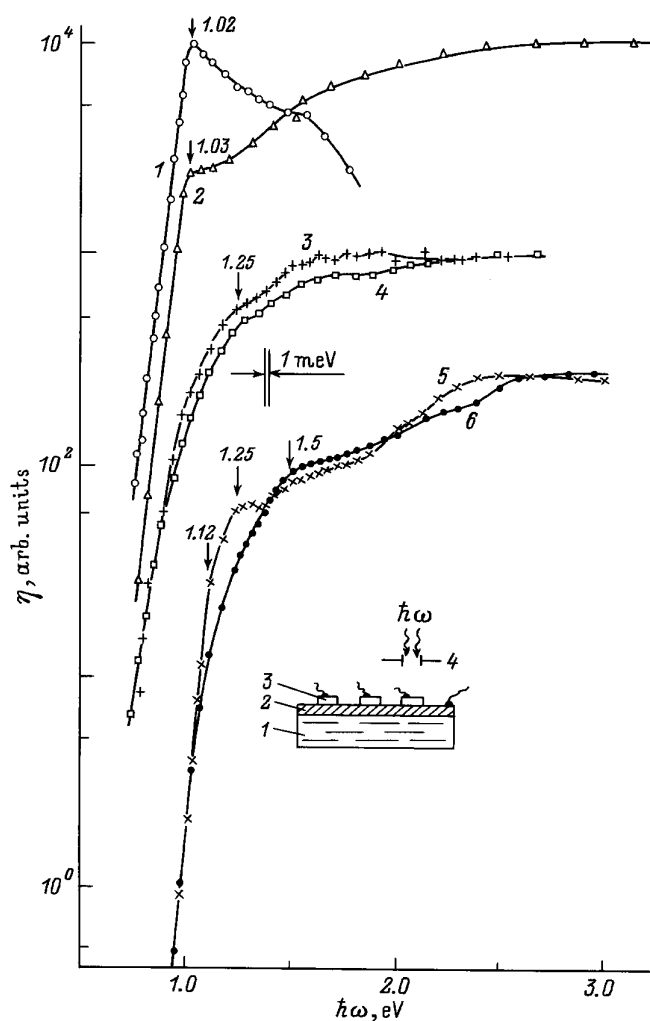


Рис. 5. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности η поверхностно-барьерных структур $\text{In}/p\text{-CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ в естественном излучении при $T = 300\text{ K}$. 1, 2 — структуры на разных участках пленки 2 ($x = 1$); 3 — структура на пленке 4 ($x = 0.8$); 5, 6 — структуры на разных участках пленки 5 ($x = 0.6$). $T_s, ^\circ\text{C}$: 1–3 — 380, 4–6 — 490. На вставке — схема освещения и устройство структур: 1 — подложка, 2 — пленка, 3 — энергетический барьер, 4 — перемещаемая диафрагма.

катрисы фототока i_φ таких структур при нормальном падении линейно поляризованного излучения (рис. 4, кривая 4) представляют собой прямые. Установленная нечувствительность фототока к положению плоскости поляризации излучения, определяемому азимутальным углом φ , согласуется с высказанным выше выводом об отсутствии текстуры в получаемых лазерным осаждением пленках твердых растворов.

Таким образом, разработанный метод импульсного лазерного осаждения [5] позволяет получать однородные поликристаллические пленки твердых растворов $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, которые могут быть использованы при создании высокоэффективных фотопреобразовате-

лей солнечного излучения с контролируемой посредством атомного состава пленок спектральной областью фотоактивного поглощения.

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант № 94-3998).

Список литературы

- [1] *Copper Insium Doseleide for Photovoltaic Applications*, ed. by T.J. Coutts, L.L. Kamerskiik S. Wagner (Amsterdam, 1986).
- [2] Y. Bougnot, S. Bochemin, M. Savelli. *Solar. Cells*, **16**, 221 (1986).
- [3] H.-W. Schock. *Appl. Surf. Sci.*, **92**, 606 (1996).
- [4] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser, Ch. Koble, A. Oberacker, M. Ruckh, U. Ruhle, R. Schaffler, D. Schmid, T. Walter. *Z. Zweigart, H.-W. Schock. Prog. in Photovoltaic Research and Applications*, **3**, 363 (1995).
- [5] V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, I.V. Bodnar, Yu.V. Rud, M.A. Magomedov. *Thin Sol. Films*, **232**, 139 (1993).
- [6] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [7] І.С. Горбань. *Оптика* (Київ: Вища шк., 1979).
- [8] E. Arned, A.E. Hill, J. Leppavouti, R.D. Pilkington, R.D. Tomlinson, J. Levoska, O. Kusmartseva. *Adv. Mater. Optics and Electron.*, **4**, 423 (1994).
- [9] Y. Yamamoto, T. Yamaguchi, Y. Demiru, T. Tanaka, A. Ganjao, A. Yoshida. *Proc. 10th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds* (Stuttgart, 1995).
- [10] И.В. Боднар, А.А. Вайполин, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **28**, 1332 (1994).

Редактор В.В. Чалдышев

Optical and photoactive absorption of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ thin films

Yu.V. Rud', V.Yu. Rud'* , I.V. Bodnar† , V.F. Gremenok†

State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia
* A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
† Belarussian State University
of Informatics and Radioelectronics,
220027 Minsk, Belarus

FAX: (375)-(172)-(310914) (Боднар)
E-mail: cit@micro.rei.minsk.by (Боднар)