

## Создание и свойства гетероструктур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$

© В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь\*

Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 21 декабря 1998 г. Принята к печати 23 декабря 1998 г.)

Вакуумным термическим напылением слоев  $\text{CdS}(\text{In})$  на нагретые подложки  $p\text{-CuInSe}_2$  получены гетероструктуры, на широкозонную компоненту которых методом магнетронного распыления наносился слой  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Исследована фоточувствительность гетероструктур в естественном и линейно поляризованном излучении. Фоточувствительность лучших структур достигает  $80 \text{ мА/Вт}$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Обнаружена наведенная поляризационная фоточувствительность гетероструктур и обсуждаются закономерности ее угловых и спектральных зависимостей. Сделаны выводы о возможностях использования полученных гетероструктур в качестве узкоселективных фотоанализаторов линейно поляризованного излучения.

Тройные полупроводники  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  с решеткой халькопирита находят все более широкое распространение в разработках высокоэффективных фотопреобразователей разнообразных типов [1–3]. Барьер  $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$  уже позволил довести коэффициент полезного действия солнечных элементов до 18% [4]. В данной работе изложены результаты первых исследований поляризационной фоточувствительности (ФЧ) таких гетероструктур (ГС), снабженных антиотражающим покрытием  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Для изготовления ГС применялись поликристаллические слитки  $\text{CuInSe}_2$ , полученные непосредственным сплавлением исходных элементов чистотой не ниже 99,999 вес%. Синтез осуществлялся в вакуумированных кварцевых ампулах и за счет введения в состав шихты избыточного селена обеспечивал получение электрически однородного вещества с концентрацией свободных дырок около  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и холловской подвижностью  $25 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Параметры элементарной ячейки выращенных кристаллов соответствовали известным для  $\text{CuInSe}_2$  [4].

Полученные плотные слитки  $\text{CuInSe}_2$  (длина до 10 см, диаметр до 12 мм) разрезались на шайбы, поверхность которых полировалась механически, а затем химически, тщательно промывалась и просушивалась. Слои сульфида кадмия осаждались вакуумным термическим распылением порошкообразного вещества, представляющего собой смесь  $\text{CdS}$  и  $\text{InS}$ , взятых в соответствующем соотношении. Осаждение слоев проводилось на нагретые ( $400\text{--}450^\circ\text{C}$ ) подложки  $\text{CuInSe}_2$ . Это обеспечивает получение слоев  $\text{CdS}$  с концентрацией свободных электронов от  $10^{18}$  до  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  при толщинах 3–4 мкм. Достигнутый уровень легирования слоев связан с растворением индия в  $\text{CdS}$ . Методом магнетронного распыления мишени из чистого индия в кислородсодержащей атмосфере на поверхность  $\text{CdS}$  осаждались слои  $\text{In}_2\text{O}_3$  с толщинами около 1 мкм. Затем на поверхность  $\text{In}_2\text{O}_3$  вакуумным напылением наносилась токосъемная гребенка из  $\text{Au}$ , а на тыльную поверхность шайб наносился сплошной слой  $\text{Au}$  толщиной до 2 мкм. Активная площадь полученных ГС достигала  $1\text{--}1.2 \text{ см}^2$ .

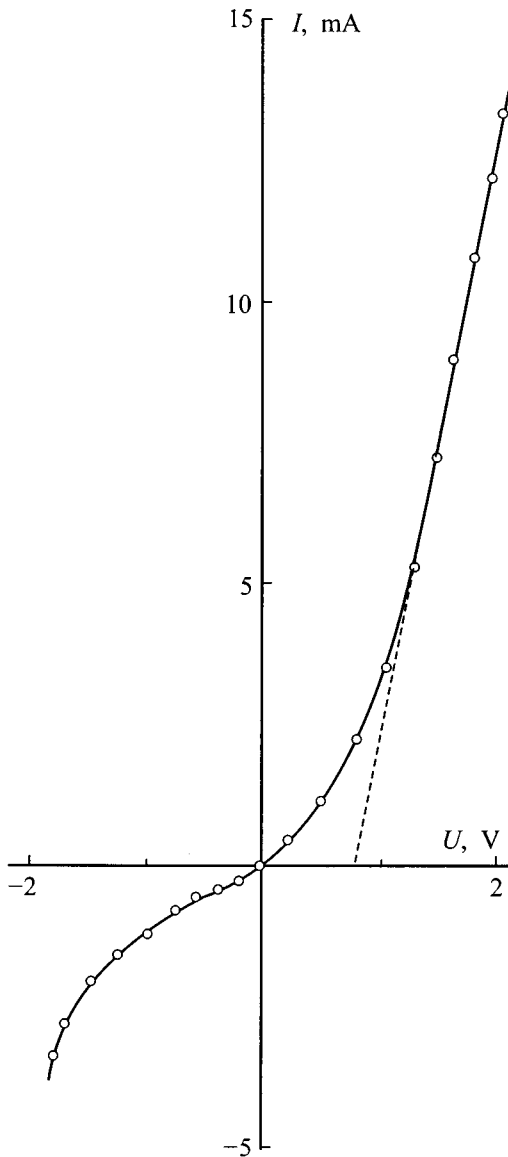
На рис. 1 приведена типичная стационарная вольт-амперная характеристика одной из полученных ГС, пропускное направление всегда отвечало положительной полярности внешнего смещения на  $p\text{-CuInSe}_2$ . Прямая ветвь вольт-амперных характеристик при  $U > 1 \text{ В}$  следует соотношению

$$I = (U - U_0)/R_0, \quad (1)$$

где  $R_0$  — остаточное сопротивление, а  $U_0$  — напряжение отсечки. Для исследованных ГС  $R_0 = 200\text{--}500 \text{ Ом}$ , а  $U_0 = 0.8 \text{ В}$  при  $T = 300 \text{ К}$ . Обратный ток таких ГС растет пропорционально напряжению до 1 В, а при  $U > 1 \text{ В}$  наступает мягкий пробой.

При освещении ГС со стороны  $\text{In}_2\text{O}_3$  возникает фотовольтаический эффект, причем положительная полярность фотонапряжения отвечает  $p\text{-CuInSe}_2$ , что находится в соответствии с направлением выпрямления. Для лучших ГС вольт-амперная фоточувствительность достигает  $10 \text{ В/Вт}$ , а токовая —  $80 \text{ мА/Вт}$  при  $T = 300 \text{ К}$ .

На рис. 2 представлены типичные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$  для некоторых ГС в естественном излучении при  $T = 300 \text{ К}$ . Длинноволновый край ФЧ для всех ГС экспоненциальный и ему отвечает высокая крутизна  $s = \partial(\ln \eta)/\partial(\hbar\omega)$ , которая в полученных ГС изменяется в диапазоне  $60\text{--}120 \text{ эВ}^{-1}$ , что соответствует характеру межзонных переходов в  $\text{CuInSe}_2$  [5]. Энергетическое положение длинноволнового края фоточувствительности  $\eta$  для исследованных структур лежит в окрестности ширины запрещенной зоны  $E_G$   $\text{CuInSe}_2$  и может быть сопоставлено прямым межзонным переходам в этом полупроводнике [6]. Однако спектральный контур коротковолнового спада ФЧ ( $\hbar\omega > E_G$ ) в полученных ГС сильно различается (рис. 2, кривые 1–4), что приводит к изменениям полной ширины спектральных полос  $\eta$  на их полувысоте  $\delta_{1/2}$  от 20 до 400 мэВ в разных ГС. Для гетероструктур с наиболее широкополосным спектром ФЧ (рис. 2, кривая 4) энергетическое положение абсолютного максимума  $\hbar\omega_m$  совпадает с  $E_G$   $\text{CuInSe}_2$  [4].



**Рис. 1.** Стационарная вольт-амперная характеристика гетероструктуры  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$  при  $T = 300$  К. Положительный потенциал внешнего смещения отвечает  $\text{CuInSe}_2$ .

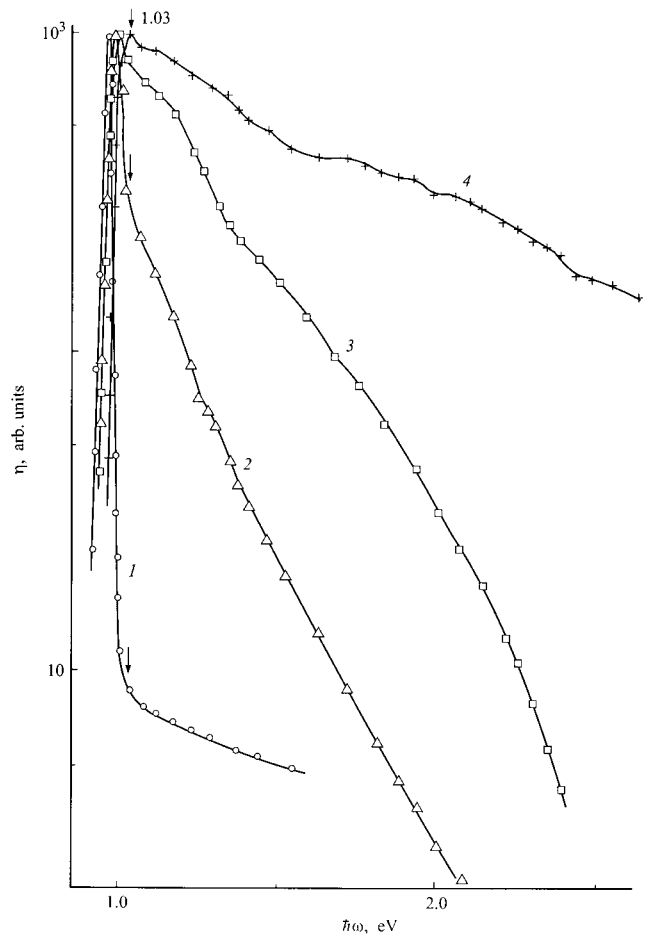
По мере усиления коротковолнового спада  $\eta$  и соответствующего этому снижению  $\delta_{1/2}$  абсолютный максимум ФЧ смещается в сторону длинных волн. Обращает на себя внимание тот факт, что как только  $\hbar\omega_m$  становится ниже  $E_G$   $\text{CuInSe}_2$ , коротковолновый спад  $\eta$  становится практически экспоненциальным вплоть до близких к  $E_G$  энергий фотонов (рис. 2, кривые 1–3). С учетом того что геометрические параметры широкозонных компонент в исследованных ГС были близкими, есть основания связывать резкий коротковолновый спад  $\eta$  с преимущественной локализацией активной области ГС в  $\text{CuInSe}_2$  вследствие различий в уровнях легирования подложек и слоев  $\text{CdS}(\text{In})$ . Для приведенных на рис. 2 спектров  $\eta$  как раз и наблюдается ослабление коротковолнового спада

фоточувствительности по мере снижения концентрации электронов в слоях  $\text{CdS}(\text{In})$ .

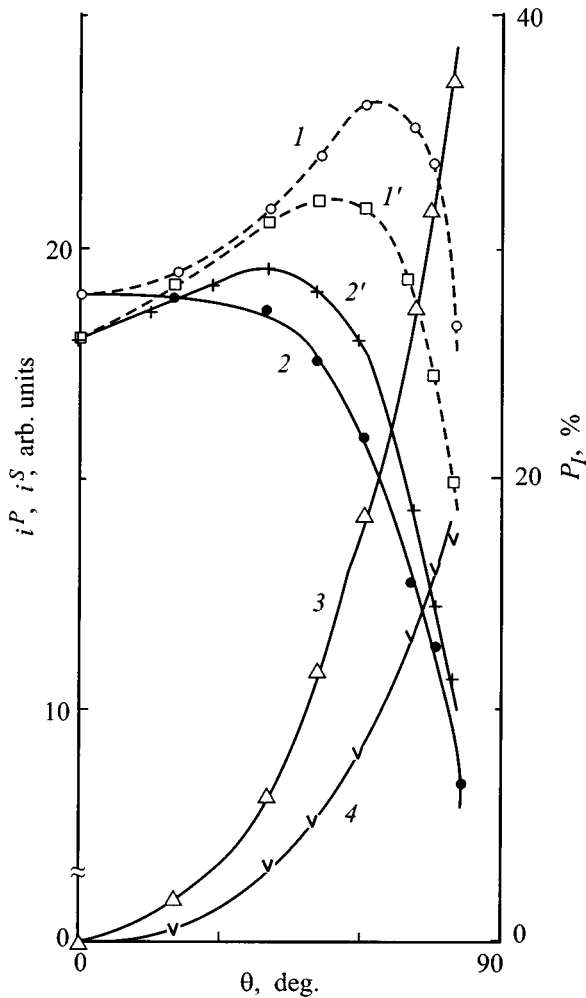
При освещении линейно поляризованным излучением вдоль нормали к фронтальной плоскости ГС  $\text{In}_2\text{O}_3$  (угол падения  $\Theta = 0^\circ$ ) ФЧ всех полученных ГС не зависит от положения вектора электрического поля световой волны относительно плоскости падения излучения во всей области фоточувствительности (рис. 3). Это обстоятельство определяется поликристаллическостью подложек и слоев  $n\text{-CdS}$ , которая замывает естественный фотоэффект полупроводников [5]. В условиях  $\Theta > 0^\circ$  возникает различие в значениях фототоков для  $p$  и  $s$ -поляризаций  $i^p > i^s$  (рис. 3, кривые 1, 1' и 2, 2'). Вследствие этого во всей области ФЧ коэффициент наведенного фотоэффекта

$$P_I = (i^p - i^s)/(i^p + i^s) \quad (2)$$

становится отличным от нуля. Зависимость  $P_I$  от угла падения  $\Theta$  в исследованных гетероструктурах характе-



**Рис. 2.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования гетероструктур  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$  при  $T = 300$  К. Номера образцов: 1 — 6, 2 — 1, 3 — 7, 4 — 10–1. Освещение неполяризованным излучением со стороны  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Концентрация электронов в слоях  $\text{CdS}$  при  $T = 300$  К  $n \cdot 10^{-19}, \text{см}^{-3}$ : 1 — 2, 2 — 0.8, 3 — 0.5, 4 — 0.15.



**Рис. 3.** Зависимости фототоков ( $1, 1' - i^p$ ,  $2, 2' - i^s$ ) и коэффициента наведенного фотополюхроизма ( $3, 4$ ) от угла падения линейно поляризованного излучения для гетероструктуры  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$  при  $T = 300\text{ K}$ . (Образец 7.  $\lambda, \text{ мкм}$ :  $1, 2, 3 - 1.160$ ,  $1', 2', 4 - 0.994$ ).

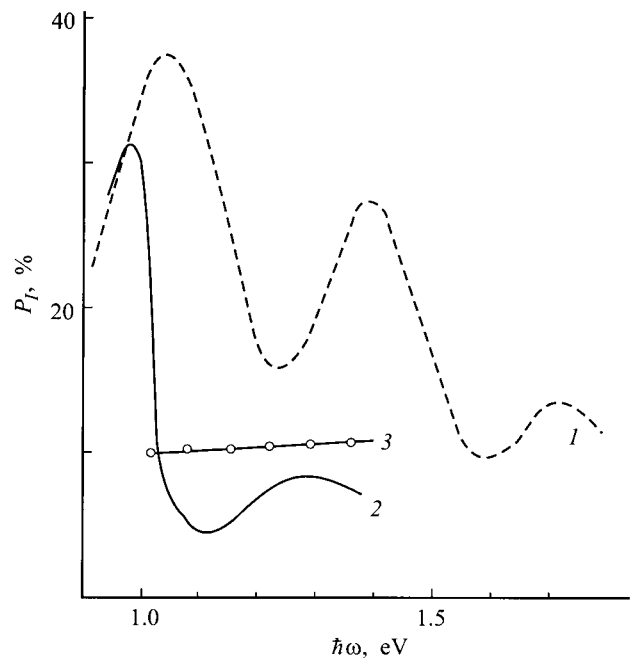
ризуется квадратичным законом  $P_I \sim \Theta^2$  во всей области ФЧ (рис. 3, кривые 3 и 4), что соответствует [7] и позволяет плавно контролировать величину  $P_I$  посредством изменения  $\Theta$ .

На рис. 4 приведены типичные спектральные зависимости коэффициента наведенного фотополюхроизма для нескольких ГС. Как следует из этого рисунка, коэффициент наведенного фотополюхроизма в таких структурах может обнаруживать осцилляции или оставаться постоянным. Сам факт наличия осцилляций и изменений величины  $P_I$  среди исследованных ГС с одной и той же границей воздух/ $\text{In}_2\text{O}_3$ , через которую излучение поступает в активную область ГС, находится в противоречии с анализом [7]. Оценка коэффициента наведенного фотополюхроизма на основании [7] и показателя преломления  $n = 2.14$  для  $\text{In}_2\text{O}_3$  [8] в таких структурах приводит к величине 36–38% ( $\Theta = 75^\circ$ ). Экспериментальные

значения  $P_I$  приближаются к этому пределу только в длинноволновой области и для некоторых из полученных структур (рис. 4). Аналогичные особенности наблюдались ранее в других типах ГС и объяснены интерференционными явлениями [3,9–12]. По-видимому, и для исследованных в данной работе ГС естественно связать возникновение осцилляций фотополюхроизма с интерференцией излучения в слоях  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Различия в амплитуде осцилляций и энергетическом положении экстремумов  $P_I$  (рис. 4) в таком случае указывают на колебания в параметрах просветляющих слоев в таких ГС.

Важно подчеркнуть, что только в области энергий, отвечающих максимумам  $P_I$ , угловые зависимости фототоков находятся в качественном соответствии с результатами анализа процесса прохождения световой волны границы раздела двух сред на основании соотношений Френеля [13,14]. В этом случае фототок  $i^p$  с ростом  $\Theta$  вначале возрастает, проходит через максимум в окрестности псевдобрюстеровского угла и только затем спадает, тогда как  $i^s$  монотонно падает с увеличением угла падения (рис. 3, кривые 1 и 1'). Проявляющееся увеличение  $i^p$  характеризует слой  $\text{In}_2\text{O}_3$  как достаточно совершенные и свидетельствует о снижении потерь на отражение  $p$ -волны. Обнаруженные различия в угловых зависимостях фототоков приводят к тому, что их поляризационная разность  $\Delta i = i^p - i^s$ , а следовательно, и сам коэффициент  $P_I$  достигают своего максимального значения.

С удалением энергии падающих фотонов от точки, отвечающей максимуму в спектрах  $P_I$  (рис. 4, кри-



**Рис. 4.** Спектральные зависимости коэффициента наведенного фотополюхроизма гетероструктур  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$  при  $T = 300\text{ K}$ . Номера образцов: 1 — 7, 2 — 3, 3 — 10–1.  $\Theta = 75^\circ$ .

вые 1 и 2), в угловой зависимости  $i^s$  возникает принципиальное отличие от предсказываемого из соотношений Френеля понижения  $i^s$  (рис. 3, кривая 2). Эти отличия максимальны в окрестности энергии минимума в спектре  $P_I$  и заключаются в том, что фототок  $i^s$ , максимально сближаясь с  $i^p$ , обнаруживает аналогичную  $i^p$  угловую зависимость с максимумом. Сам факт проявления минимумов  $P_I$  свидетельствует о снижении потерь на отражение не только для  $p$ -, но и для  $s$ -волны. Такое сближение значений  $i^p$  и  $i^s$  (рис. 3, кривые 2 и 2'), естественно, приводит к тому, что коэффициент наведенного фотоэффекта, как и  $\Delta i$ , достигает своего минимума.

Для ГС с практически постоянным значением  $P_I$  в области их ФЧ (рис. 4, кривая 3) угловые зависимости фототоков  $i^p$  и  $i^s$  были такими же, как в области энергии минимума  $P_I$  для рассмотренного выше случая. Это означает, что в таких ГС условия просветления в отличие от рассмотренных выше структур удается удовлетворить в достаточно широкой спектральной области.

В заключение отметим, что максимальная азимутальная ФЧ в полученных структурах достигает 60 мА/(Вт · град) при  $T = 300$  К, что на порядок выше известного для такого типа барьеров значения в отсутствие просветляющего покрытия [15]. К тому же в полученных ГС нанесение просветляющего покрытия позволяет реализовать узкоселективный режим фоторегистрации ( $\delta_{1/2} = 20\text{--}40$  мэВ), причем ширина полосы и ее энергетическое положение контролируются параметрами ГС. Также следует указать на возможности использования поляризационной фотоэлектрической спектроскопии для диагностики готовых ГС и, соответственно, выбора необходимых технологических режимов их создания.

## Список литературы

- [1] A.M. Gabor, J.R. Tuttle, D.S. Albin, M.A. Contreras, R. Noufi, A.M. Herman. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 198 (1994).
- [2] H.W. Schock. *Appl. Surf. Sci.*, **92**, 606 (1996).
- [3] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', T. Walter, H.W. Schock. *Inst. Phys. Ser.*, No 152 (ICTMC-11, Salford Sep., 8–12, 1997; IO Publ. Ltd., 1998) p. 971.
- [4] L.Stolt, J. Hodstrom, J. Kessler, M. Ruch, K.-O. Velthaus, H.W. Schock. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 597 (1993).
- [5] J.L. Shay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications* (Oxford, Pergamon Press, 1975).
- [6] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **30**, 1921 (1996).
- [7] G.A. Medvedkin, Yu.V. Rud'. *Phys. St. Sol. (a)*, **67**, 333 (1981).
- [8] *Актуальные проблемы материаловедения*, Под ред. Э. Калдиса. (М., ИИЛ, 1982) с. 76.
- [9] V. Rud', Yu. Rud', T. Walter, H.W. Schock. *Abstracts IC POLYSE'98*, 13–18.09.1998 (Schwabisch Gmünd, Germany, 1998) P. 37.
- [10] В.М. Ботнарюк, Л.В. Горчак, С.Д. Раевский, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Д.А. Щербань. *ЖТФ*, **68**, 72 (1998).
- [11] В.М. Ботнарюк, В.В. Бельков, Ю.В. Жилияев, С.Д. Раевский, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Л.М. Федоров. *ФТП*, **32**, 1206 (1998).
- [12] В.Ю. Рудь. *Тез. Третьей Санкт-Петербургской Ассамблеи молодых ученых и специалистов* (СПБ., 1998) с. 76.
- [13] Г.С. Ландсберг. *Оптика* (М., Высш. шк., 1976).
- [14] И.С. Горбань. *Оптика* (Київ, Вища шк., 1979).
- [15] N.N. Konstantinova, M.A. Magomedov, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32-3**, 106 (1993).

Редактор В.В. Чалдышев

## Creation and properties of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ heterostructures

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

St. Petersburg State Technical University,  
195251 St. Petersburg, Russia  
\*A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

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