# Бескадмиевые тонкопленочные гетерофотоэлементы Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/(In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>): создание и свойства

© В.Б. Залесский, В.Ю. Рудь<sup>\*¶</sup>, В.Ф. Гременок<sup>+</sup>, Ю.В. Рудь<sup>°</sup>, Т.Р. Леонова, А.В. Кравченко, Е.П. Зарецкая<sup>+</sup>, М.С. Тиванов<sup>+</sup>

Институт электроники Национальной академии наук Беларуси,

220090 Минск, Беларусь

\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>+</sup> Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси, 220072 Минск, Беларусь

<sup>о</sup> Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 29 ноября 2006 г. Принята к печати 15 декабря 2006 г.)

Методом термообработки металлических слоев Cu–In–Ga в инертной атмосфере N<sub>2</sub> в присутствии паров селена и серы выращены однородные пленки твердых растворов Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>, на которые были нанесены пленки CdS или In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и на их основе созданы тонкопленочные фотоэлементы: стекло/Мо/ *p*-Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>/*n*-(In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,CdS)/*n*-ZnO/Ni-Al. Обсуждаются механизм токопереноса и процессы фоточувствительности в полученных структурах при их освещении естественным и линейно поляризованным излучением. Обнаружены широкополосная фоточувствительность тонкопленочных гетерофотоэлементов и наведенный фотоплеохроизм, свидетельствующие об интерференционном просветлении полученных структур. Сделан вывод о возможности применения экологически безопасных бескадмиевых тонкопленочных гетероструктур в качестве высокоэффективных фотопреобразователей солнечного излучения.

PACS: 78.20.-e, 81.15.-z, 85.30.Hi

#### 1. Введение

Фундаментальные исследования алмазоподобных полупроводниковых соединений в направлении усложнения их атомного состава обеспечили прорыв в физике и технике полупроводников и привели, в частности, к созданию лабораторных тонкопленочных гетерофотоэлементов (ТГФ) стекло/Mo/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/ZnO/Ni-Al с рекордной квантовой эффективностью (~ 19.8%) и экстраординарной радиационной стойкостью [1-4]. Однако сложность метода одновременного вакуумного соиспарения всех элементов твердого раствора Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (ClGSe) и высокая токсичность используемых при создании ТГФ компонент (H<sub>2</sub>Se и CdS) все еще сдерживают уже относительно давно назревшую необходимость в промышленном производстве этих солнечных элементов [3,5,6]. Альтернативная технология тонких пленок CIGSe (~2 мкм) требуемого состава для эффективного преобразования солнечной энергии основывается на термообработке базовых слоев Си-In-Ga в парах Se, поступающих в зону реакции с потоком газа H<sub>2</sub>Se, что ограничивает применение такой технологии в массовом производстве фотопреобразователей [6]. Сейчас наступил этап активного поиска промышленной экологически безопасной технологии выращивания пленок СІGSе больших площадей и получения на их основе ТГФ. Данная работа является дальнейшим развитием этого актуального направления современной фотоэнергетики и посвящена разработке технологии бескадми-

### 2. Результаты и обсуждение

2.1. Получение однородных пленок CIGSe осуществлялось посредством процесса термообработки базовых слоев Cu-In-Ga, полученных в соответствии с необходимым для синтеза требуемого твердого раствора составом компонент. Пленки Cu-In-Ga наносились ионноплазменным испарением мишени из этих металлов в вакууме ( $\sim 6 \cdot 10^{-4} \, \Pi a$ ) на стеклянные подложки как со специально подготовленной поверхностью, так и с подслоем молибдена, температура которых была ~ 100°С. Термообработка исходных пленок Cu-In-Ga проводилась в инертной атмосфере азота в присутствии паров селена в температурном интервале 250-520°С. Как показали физико-химические исследования, такой режим термообработки обеспечил синтез четверного твердого раствора с халькопиритной структурой [7]. Время процесса выбиралось исходя из требований обеспечения полноты реакции образования гомогенных пленок четверного твердого раствора необходимого состава.

Исследования пленок методом рентгеновского анализа на  $CuK_{\alpha}$ -излучении с Ni-фильтром показали, что разработанный технологический процесс приводит к образованию равновесного твердого раствора с решеткой

евых ТГФ  $Cu(In,Ga)Se_2/In_2S_3$ , а также первым исследованиям их фотоэлектрических свойств в сравнении с известными ранее фотопреобразователями на основе  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2/CdS.$ 

<sup>¶</sup> E-mail: rudvas@spbstu.ru

Таблица 1. Атомный состав пленок Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> и Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>, полученных термообработкой слоев Cu-In-Ga в атмосфере Se, S, N<sub>2</sub>

No ofinasua	Атомный состав, ат%								
The oopusidu	Cu	In	Ga	Se	S				
1MX178S 1MX200	28.14 27.55	22.37 23.36	4.24 1.37	36.68 47.72	8.57 —				

халькопирита, параметры которой находятся в соответствии с правилом Вегарда.

Анализ элементного состава выращенных пленок выполнялся на сканирующем оже-микрозонде PHI-660 с локальностью  $\sim 0.1$  мкм и чувствительностью  $\sim 0.1$  ат %. Результаты этих исследований для типичных пленок приведены в табл. 1. Следует подчркнуть, что полученные пленки CIGSе имели высокую локальную однородность по поверхности.

Совокупность выполненных исследований однородных пленок *p*-Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> подтвердила также обеспечение возможностей управления их атомным составом и распределением компонент по толщине [7]. Концентрация свободных дырок при T = 300 К в таких пленках была  $\sim 2 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> при холловской подвижности порядка 70 см<sup>2</sup>/(B · c).

Для получения ТГФ на наружную поверхность пленок *p*-CIGSe методом вакуумного термического напыления наносились пленки In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> толщиной ~ 40 нм [8]. На поверхность этих пленок методом магнетронного осаждения наносилась вначале высокоомная пленка ZnO ( $d_l \approx 20-40$  нм,  $R \approx 2.0 \cdot 10^7$  Ом · см), а затем легированная алюминием низкоомная пленка *n*-ZnO ( $d_l \approx 0.5$  нм,  $R = 3 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-4}$  Ом · см,  $\mu = 18 \text{ см}^2/(\text{B} \cdot \text{c}), n = 1.4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  при T = 300 K). В завершение процесса на поверхность пленки *n*-ZnO методом вакуумного термического напыления через маску наносились токосъемные Ni-Al-контакты.

Тонкопленочные фотопреобразователи стекло /Мо/ *p*-Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO/Ni-Al создавались на подложках с размерами ~  $2 \times 25 \times 75$  мм, а затем методом механического скрайбирования формировался ряд элементов площадью ~  $5 \times 10$  мм<sup>2</sup>, каждый из которых был снабжен токосъемным контактом, тогда как общим контактом для всех ТГФ служила нанесенная на стекло пленка из Мо толщиной 0.5–0.8 мкм. На рис. 1 приведен внешний вид такого фотоэлемента.

Аналогичным образом были получены также  $T\Gamma\Phi$  стекло /Mo/*p*-Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>/CdS/*n*-ZnO/Ni-Al. Концентрация серы в пленках *p*-Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> (CIGSSe) устанавливалась параметрами процесса сульфиризирования и приведена в табл. 1. Барьерные пленки *n*-CdS толщиной 40–50 нм осаждались на поверхность CIGSSe химическим методом [9].

**2.2.** Исследования стационарных вольт-амперных характеристик (BAX) показали, что полученные ТГФ Mo/*p*-CIGSe/*n*-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> обнаруживают четкое выпрямление, причем пропускное направление всегда реализуется при отрицательной полярности внешнего смещения на пленке *n*-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Коэффициент выпрямления в полученных ТГФ составлял  $K \approx 3-25$  при напряжениях смещения  $|U| \approx 1$  В. Типичная ВАХ одного из элементов



**Рис. 1.** Внешний вид тонкопленочного гетерофотоэлемента стекло /Mo/*p*-Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/*n*-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/*n*-ZnO/Ni-Al на подложке размером  $25 \times 75$  мм.



Рис. 2. Стационарные вольт-амперные характеристики (T = 300 K) гетерофотоэлементов стекло/Мо/*p*-Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/ *n*-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/*n*-ZnO/Ni-Al (образец 1MX201-2, кривые *I* и *I'*) и стекло/Мо/*p*-Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>/*n*-CdS/*n*-ZnO/Ni-Al (образец 1MX178S, кривые *2* и *2'*) в координатах: a - I = f(U),  $b - \ln |I| = f(U)$ ,  $c - \lg |I| = f(\lg U)$ .

№ образца	Тип структуры	β	<i>R</i> <sub>0</sub> , Ом	<i>U</i> <sub>0</sub> , B	K, (U = 1  B)	$J_{\rm sc}^{\rm m}$ , MA/cm <sup>2</sup>	$U_{\infty}, \mathbf{B}$	η,%	ħω <sup>m</sup> , <b>э</b> Β	$\delta_{1/2},$ əB	<i>S</i> <sup>m</sup> <sub><i>U</i></sub> , В/Вт	$E_{\mathrm{G}}^{\mathrm{d}},$ ə $\mathrm{B}$	$\begin{array}{c} P_{I},\%\\ (\Theta\approx70^{\circ},\\ \hbar\omega\approx1.5\mathrm{sB}) \end{array}$
1MX178S	CIGSSe/CdS	4.25	125	0.30	12	24	0.35	2.4	1.6-1.8	1.9	25	1.06	12
1MX187	CIGSe/In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	_	94	0.26	3	29	0.25	3.2	1.2 - 1.7	1.8	15	0.98	5
1MX200	CIGSe/In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	_	200	0.40	12	28	0.33	3.9	1.2 - 2.1	1.95	125	0.95	4
1MX201-2	CIGSe/In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1.93	170	0.38	25	35	0.38	4.7	1.3 - 1.9	1.95	400	0.95	7

Таблица 2. Фотоэлектрические свойства тонкопленочных гетерофотоэлементов Cu $(In,Ga)(S,Se)_2/CdS(In_2S_3)$  при T = 300 K

СІGSе/Іп<sub>2</sub>S<sub>3</sub> приведена на рис. 2. Начальная часть прямой ветви ВАХ таких структур (U < 0.5 В) следует известному диодному уравнению (рис. 2, b, кривая I) с диодным фактором  $\beta \approx 1.93$  (табл. 2). Такое значение величины  $\beta$  указывает на то, что прямой ток обусловлен рекомбинацией носителей заряда в активной области таких ТГФ. В то же время для ТГФ CIGSSe/CdS фактор  $\beta \approx 4.25$  (табл. 2), что существенно выше, чем в случае барьеров CIGSe/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Это обстоятельство обычно связывается с изменениями в токопереносе из-за снижения совершенства гетерограницы раздела и соответственно указывает на то, что прямой ток определяется туннельно-рекомбинационным механизмом [10].

При напряжениях прямого смещения U > 0.5 B (рис. 2, *a*) ВАХ структур на основе  $\ln_2 S_3$  и CdS начинает следовать линейному закону

$$I = \frac{U - U_0}{R_0},\tag{1}$$

где напряжение отсечки составляет  $U_0 = 0.3 - 0.4$  В (табл. 2), а остаточное сопротивление  $R_0$  для разных структур изменяется в пределах 100-200 Ом при T = 300 К.

Обратные ветви ВАХ сравниваемых типов ТГФ обычно описываются степенной зависимостью  $|I| \propto |U|^m$ , причем показатель степени *m* при  $|U| \leq 0.3$  В оказался близким к 1 (рис. 2, *c*), что может свидетельствовать о туннелировании носителей или ограничении тока пространственным зарядом в режиме насыщения [11]. С ростом величины напряжения обратного смещения |U| > 0.4 В значение показателя степени достигает величины  $m \approx 1.6$ , что соответствует закону Чайлда–Ленгмюра и обычно связывается с токами, ограниченными пространственным зарядом в баллистическом режиме [12,13].

Таким образом, замена в полученных  $T\Gamma\Phi$  барьерного слоя CdS на  $In_2S_3$  не приводит к существенным изменениям в их электрических свойствах, но обеспечивает исключение из их состава высокотоксичного кадмия.

**2.3.** При освещении ТГФ из пленок CIGSe, выращенных селенизацией базовых слоев Cu–In–Ga в атмосфере N<sub>2</sub>, воспроизводимо проявляется фотовольтаический эффект, вызванный разделением фотогенерированных пар в активной области структур CIGSe/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Фотонапряжение холостого хода  $U_{\rm oc}$  и ток короткого замыка-

ния J<sub>sc</sub> в соответствии с [10] в зависимости от мощности светового потока подчиняются логарифмическому и линейному законам соответственно. В табл. 2 даны значения  $J_{\rm sc}$  и фотонапряжения насыщения  $U_\infty$  типичных ТГФ с барьерами In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и CdS. Видно, что при плотности мощности падающего излучения  $L \approx 100 \,\mathrm{mBt/cm^2}$  максимальное значение  $J_{\rm sc}^{\rm m} \approx 35\,{\rm mA/cm^2}$  достигается в ТГФ с активной областью CIGSe/In2S3, что близко к аналогичному параметру в традиционно используемой активной области CIGSSe/CdS (табл. 2). Аналогичная ситуация для сравниваемых ТГФ имеет место и в отношении  $U_{\infty}$ (табл. 2), которое близко к напряжению отсечки U<sub>0</sub> в этих же структурах и может быть принято за высоту энергетического барьера, которая для использованных материалов барьера (CdS и In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) оказалась практически одинаковой.

Обращает на себя внимание тот факт, что в ТГФ на основе пленок CIGSe, полученных селенизацией, фотонапряжение насыщения  $U_{\infty}$  оказалось почти вдвое ниже, чем для ТГФ с использованием тонких пленок аналогичного состава, выращенных методом соиспарения компонент твердого раствора [3,13]. В то же время из анализа табл. 2 вытекает важное заключение, что в ТГФ с использованием слоев CIGSe, полученных селенизацией, более высокая квантовая эффективность фотопреобразования достигается при создании барьеров из пленок In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

2.4. На рис. 3 представлены типичные спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(\hbar\omega)$  ТГФ, полученных осаждением барьерных пленок  $In_2S_3$  (кривые 1, 1') и CdS (кривые 2, 2') на поверхность пленок Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> и Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> соответственно. Из рисунка видно, что высокая фоточувствительность наблюдается в широкой спектральной области от 1 до 3.8 эВ. Резкий длинноволновый рост фоточувствительности проявляется при  $\hbar \omega > 0.95$  эВ (рис. 3, кривые 1 и 2). Для обоих типов барьеров зависимости  $\eta(\hbar\omega)$  спрямляются в координатах  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ (рис. 3, кривые 1' и 2'). Экстраполяция  $(\eta \hbar \omega)^2 \rightarrow 0$ на основании теории межзонного поглощения в полупроводниках [10] дала возможность определить ширину запрещенной зоны для прямых межзонных переходов E<sub>G</sub><sup>d</sup> (табл. 2), которая удовлетворительно согласуется с оценкой величины E<sub>G</sub> из данных по оптическому пропусканию этих же пленок. Важно указать, что спектральный



Рис. 3. Спектры относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta$  (кривые I, 2) и зависимости  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$  (кривые I', 2') гетерофотоэлементов стекло/Mo/*p*-Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/*n*-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/*n*-ZnO/Ni-Al (образец 1MX201-2, кривые I, I') и стекло/Mo/*p*-Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>/ *n*-CdS/*n*-ZnO/Ni-Al (образец 1MX178S, кривые 2, 2') в неполяризованном излучении. Освещение со стороны *n*-ZnO, T = 300 К. Кривые I и 2 смещены вдоль оси ординат.

контур  $\eta(\hbar\omega)$  и величина  $E_{\rm G}^{\rm d}$ , определенные из измерений фоточувствительности исследуемых барьеров, оказались хорошо воспроизводимыми по всей площади пленок. Это соответствует также полученному из микроскопических исследований выводу о высокой локальной однородности пленок, выращенных в процессах селенизации и сульфиризации металлических слоев Cu–In–Ga.

Из рис. 3 (кривые 1 и 2) также вытекает вывод о том, что с ростом энергии падающих фотонов  $\hbar \omega > E_{\rm G}^{\rm d}$  в спектрах  $\eta(\hbar \omega)$  фотоэлементов на основе разных барьерных материалов (CdS и In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) фоточувствительность продолжает увеличиваться и только при  $\hbar \omega > 1.6$  эВ наступает плавный спад  $\eta$ . В результате полная ширина спектров  $\eta(\hbar \omega)$  на их полувысоте в лучших структурах на основе пленок In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и CdS оказалась близкой и высокой, достигая  $\delta_{1/2} \approx 1.95$  эВ (табл. 2). Это свидетельствует о достаточно хорошем качестве границы раздела, которое практически не падает при замене CdS  $\rightarrow$  In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, что подтверждается также близкими величинами фототока  $J_{\rm sc}$  в сравниваемых ТГФ (табл. 2). Максимальная вольтовая фоточувствительность  $S_U^m \approx 400$  в/Вт наблюдается для ТГФ на основе барьера CIGSe/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, обеспечивающего и максимальную квантовую эффективность (табл. 2).

**2.5.** С переходом к освещению ТГФ линейнополяризованным излучением (ЛПИ) было установлено, что естественный фотоплеохроизм в них отсутствует [13–15]. Это связано с поликристалличностью всех слоев таких ТГФ. В условиях наклонного падения ЛПИ на приемную плоскость ZnO, как только угол падения  $\Theta$ становится отличным от нуля, ТГФ начинают проявлять наведенный фотоплеохроизм  $P_I > 0$  [15]. На рис. 4 приведена типичная зависимость коэффициента наведенного



**Рис. 4.** Зависимости коэффициента наведенного фотоплеохроизма  $P_I$  (кривая 1) и  $P_I^{1/2}$  (кривая 2) при T = 300 K от угла падения  $\Theta$  линейно поляризованного излучения на приемную плоскость гетерофотоэлемента стекло /Mo/*p*-Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/ *n*-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/*n*-ZnO/Ni-Al (образец 1MX201-1,  $\hbar \omega = 2$  эB).



Рис. 5. Спектры  $P_1(\hbar\omega)$  гетерофотоэлементов стекло/Мо/ *p*-Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/*n*-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/*n*-ZnO/Ni-Al (образец 1MX201-2, кривая *I*) и стекло/Мо/*p*-Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>/CdS/*n*-ZnO/Ni-Al (образец 1MX178S, кривая 2) при *T* = 300 K.

фотоплеохроизма от угла падения ЛПИ. Эта зависимость, как следует из рис. 4, находится в соответствии с теорией и описывается квадратичным законом [14,15]

$$P_I \propto \Theta^2$$
 (2)

для обоих типов ТГФ (кривые 1 и 2). Однако величина коэффициента наведенного фотоплеохроизма оказалась существенно ниже оцененной из теории величины  $P_1 \approx 30\%$  с учетом показателя преломления ZnO [15,16].

Типичные спектры  $P_I(\hbar\omega)$  при фиксированном угле падения ЛПИ  $\Theta = 70^{\circ}$  для ТГФ с различными барьерными пленками In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и CdS приведены на рис. 5. Во всей области фоточувствительности коэффициент наведенного фотоплеохроизма оказался слабо зависящим от энергии фотонов и необычайно низким. Его величина оказалась в ~ 2 раза ниже ожидаемой из теории [15]. Можно считать, что установленная закономерность наведенного фотоплеохроизма в полученных ТГФ свидетельствует о влиянии процессов их интерференционного просветления во всем спектральном диапазоне фотопреобразования за счет нанесения на наружную плоскость барьерных слоев CdS и In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> тонких пленок ZnO [14,15]. Очевидно, что оптимизация процесса магнетронного осаждения пленок ZnO открывает возможности повышения квантовой эффективности фотопреобразования ТГФ, а применение поляризационной фотоэлектрической спектроскопии обеспечивает экспрессный мониторинг процессов создания антиотражающих однослойных покрытий из тонких пленок ZnO.

# 3. Заключение

Методом термообработки базовых слоев Cu-In-Ga в инертной атмосфере N<sub>2</sub> в присутствии паров селена и серы синтезированы однородные пленки твердых растворов Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>, на которые были нанесены пленки CdS или  $In_2S_3$  и на их основе созданы гетерофотоэлементы стекло/Mo/p-Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>/n-(In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,CdS)/n-ZnO/Ni-Al. Анализ механизма токопереноса показал, что замена в полученных ТГФ барьерного слоя CdS на  $In_2S_3$ не приводит к существенным изменениям в их электрических свойствах. Обнаруженные широкополосная фоточувствительность тонкопленочных гетерофотоэлементов и наведенный фотоплеохроизм свидетельствуют об интерференционном просветлении полученных структур. Установлено, что в гетерофотоэлементах с использованием слоев Cu(In,Ga)(S,Se)2 более высокая квантовая эффективность фотопреобразования обеспечивается при использовании в качестве барьера тонких пленок In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Таким образом, в итоге выполненного физико-технологического исследования установлено, что в состав ТГФ в качестве барьерного материала могут быть введены пленки In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Такая технология может найти применение при создании высокоэффективных экологически безопасных бескадмиевых ТГФ нового поколения, а применение поляризационной фотоэлектрической спектроскопии обеспечит мониторинг их широкодиапазонного просветления.

Работа профинансирована МНТЦ, проект В-1029 и поддержана программой ОФН РАН "Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах".

## Список литературы

- [1] Н.А. Горюнова. Химия алмазоподобных полупроводников (Л., ЛГУ, 1963).
- [2] Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications, ed. by T.J. Coutts, L.L. Kazmerski and S. Wagner (Amsterdam, Elsevier, 1986).
- [3] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, D. Young, M. Romero, R. Noufi, J. Ward, A. Duda. Prog. Photovolt. Res. Appl., 11, 225 (2003).
- [4] A. Goetzberger, C. Hebling, H.W. Schock. MSE, R40, 1 (2003).
- [5] I.M. Kotschau, M. Turcu, U. Rau, H.W. Schock. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 668, H4.5.1 (2001).
- [6] V. Alberts, J. Titus, R.W. Birkmire. Thin Sol. Films, 451–452, 207 (2004).
- [7] V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya, V.B. Zalesski, K. Bente, W. Schmitz, R.W. Martin, H.J. Möller. Sol. Energy Mater. and Solar Cells, 89, 129 (2005).
- [8] И.В. Боднарь, В.А. Полубок, В.Ф. Гременок, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, 41, 48 (2007).
- [9] А.М. Поликанин, О.В. Гончарова, С.А. Сергиеня, В.Ф. Гременок, В.Б. Залесский. ЖПС, 71, 683 (2004).
- [10] С. Зн. Физика полупроводниковых приборов (М., Мир, 1984).
- [11] Г. Ламперт, П. Марк. Инжекционные токи в твердых телах (М., Мир, 1973).
- [12] E. Hernandes. Crys. Res. Technol., 33, 285 (1988).
- [13] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', H.-W. Schock. Sol. St. Phenomena, 67–68, 421 (1999).
- [14] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, 33, 513 (1999).
- [15] В.Ю. Рудь. Автореф. докт. дис. (УлГУ, 2005).
- [16] Е.М. Воронкова, Б.П. Гречушников, Г.И. Дистлер, И.П. Петров. Оптические материалы для инфракрасной техники (М., Наука, 1965).

Редактор Т.А. Полянская

# Cd-free Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film heterophotoelements: preparation and properties

V.B. Zalesski, V.Yu. Rud'\*, V.F. Gremenok+, Yu.V. Rud'°, T.R. Leonova, A.V. Kravchenko, E.P. Zaretskaya+, M.S. Tivanov+

Institute of Electronics, National Academy of Sciences of Belarus, 220090 Minsk, Belarus \* St. Petersburg State Politechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia + Joint Institute of Solid State and Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 220072 Minsk, Belarus ° Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Homogeneous thin films of  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  solid solutions were grown by treatment of metallic Cu-In-Galayers in Se and S vapour under N<sub>2</sub> inert atmosphere. CdS,  $In_2S_3$  films were deposited into  $Cu(In,Ga)Se_2$  films and glass/Mo/*p*-Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>/*n*-(In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,CdS)/*n*-ZnO/Ni-Al solar cells were formed. The current transfer mechanism and photosensitivity process in the obtained structures at illumination by the natural and linearly polarized radiation is discussed. The wide-band photosensivity and induced photopleochroism due to interference enlighten of the prepared structures were found. The conclusion on the possibility of the application these ecologically safe Cd-free thin film heterostructures in high efficiency photovoltaic devices was made.