

ФОТОАКТИВНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ CuInSe<sub>2</sub>

Константина Н. Н., Магомедов М. А., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В.

Тройное соединение CuInSe<sub>2</sub> принадлежит к обширному классу полупроводников I—III—VI<sub>2</sub> и выделяется среди них низким значением тетрагонального растяжения решетки халькопирита [1, 2]. По совокупности главных физических параметров диселенид меди и индия CuInSe<sub>2</sub> вошел в элиту материалов солнечной фотоэнергетики и среди известных классов тройных и более сложных алмазоподобных полупроводников [3], пожалуй, наиболее близко подведен к этапу реального практического применения [4]. В последние годы наступил процесс активного поиска технологических путей создания тонких пленок CuInSe<sub>2</sub> с требуемыми для фотопреобразователей свойствами [4]. Настоящая работа принадлежит указанному направлению и посвящена исследованиям фотоактивного поглощения в пленках CuInSe<sub>2</sub>, полученных методом термического осаждения. Фотоэлектрические свойства пленок диселенида меди и индия практически не изучены, и в литературе этому вопросу посвящено всего несколько публикаций [5–7].

Пленки CuInSe<sub>2</sub> получали методом термического вакуумного испарения предварительно синтезированного порошкообразного вещества, помещенного в графитовый тигель. Осаджение пленок происходило на подложки из стекла, нагретые до температур 300–400 °С. Пленки за счет управления параметрами технологического процесса воспроизводимо могли быть получены *n*- или *p*-типа проводимости с толщинами от 0.5 до 2.5 мкм. Поверхность пленок была зеркально гладкой, а сами пленки обнаружили хорошую адгезию по отношению к поверхности подложек. Данные исследований фотопроводимости позволяют сделать вывод о том, что фоточувствительность пленок *n*-типа проводимости, как правило, на 3–5 порядков выше фоточувствительности пленок *p*-типа. К тому же важно отметить, что при освещении пленок перемещаемым вдоль их поверхности световым зондом зарегистрировать фотонапряжение не удавалось, что указывает на высокую однородность вещества, получаемого методом термического осаждения. Для лучших пленок удельная фоточувствительность достигает  $S_{\text{уд}} = 2 \text{ см}/\text{В} \cdot \text{м} \cdot \text{Вт}$  ( $T=300 \text{ K}$ ,  $\lambda=1.2 \text{ мкм}$ ), что характерно для объемных образцов соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> [8], которые являются бинарными аналогами тройного полупроводника CuInSe<sub>2</sub>.

На рис. 1, *a* приведены типичные спектральные зависимости стационарной фотопроводимости одной из пленок *n*-CuInSe<sub>2</sub> (кривые 2–5) при разных температурах в сопоставлении со спектром полного поглощения этой же пленки (кривая 1). Пленки обнаруживают высокую фоточувствительность в широком спектральном диапазоне при  $\hbar\omega > 1 \text{ эВ}$ . Длинноволновый край фотопроводимости в области температур 80–330 K экспоненциальный, как и спектр полного поглощения пленок CuInSe<sub>2</sub> при энергии фотонов  $\hbar\omega < 1 \text{ эВ}$ . Отклонения от экспоненциального закона, наблюдаемые в спектрах фотопроводимости при  $\hbar\omega < 0.95 \text{ эВ}$ , могут быть связаны с фотоактивным поглощением на уровнях дефектов. Как видно из рис. 1, *a*, коэффициент полного поглощения пленок *n*-CuInSe<sub>2</sub> в глубине фундаментального поглощения при  $\hbar\omega > E_g = 1.04 \text{ эВ}$  ( $T=300 \text{ K}$ ) продолжает увеличиваться, тогда как фотопроводимость падает или остается неизменной. Это отличие свидетельствует о возрастании влияния поверхностной рекомбинации на величину и спектральный контур коротковолновой фотопроводимости с ростом температуры (кривые 2 и 3). С учетом результатов [9] относительная скорость поверхностной рекомбинации в таких пленках оказывается невысокой  $\simeq 2/3$  (при  $T=300 \text{ K}$ ). Оцененное из величины стационарной ФП значение времени жизни электронов для полученных пленок  $\tau_e \simeq 10^{-5}–10^{-7} \text{ с}$  при 300 K. Следует отметить соответствие спектров полного поглощения исследованных пленок с результатами [10] для монокристаллов CuInSe<sub>2</sub>. Что касается спектров фотопроводимости этих пленок, то они в деталях согласуются с приведенными в [11] спектрами фоточувствительности.

ствительности  $n$  —  $p$ -переходов на основе монокристаллов  $n\text{-CuInSe}_2$ . Это обстоятельство дает основание считать, что использованный метод получения позволяет воспроизводить в пленках свойства исходных объемных кристаллов.

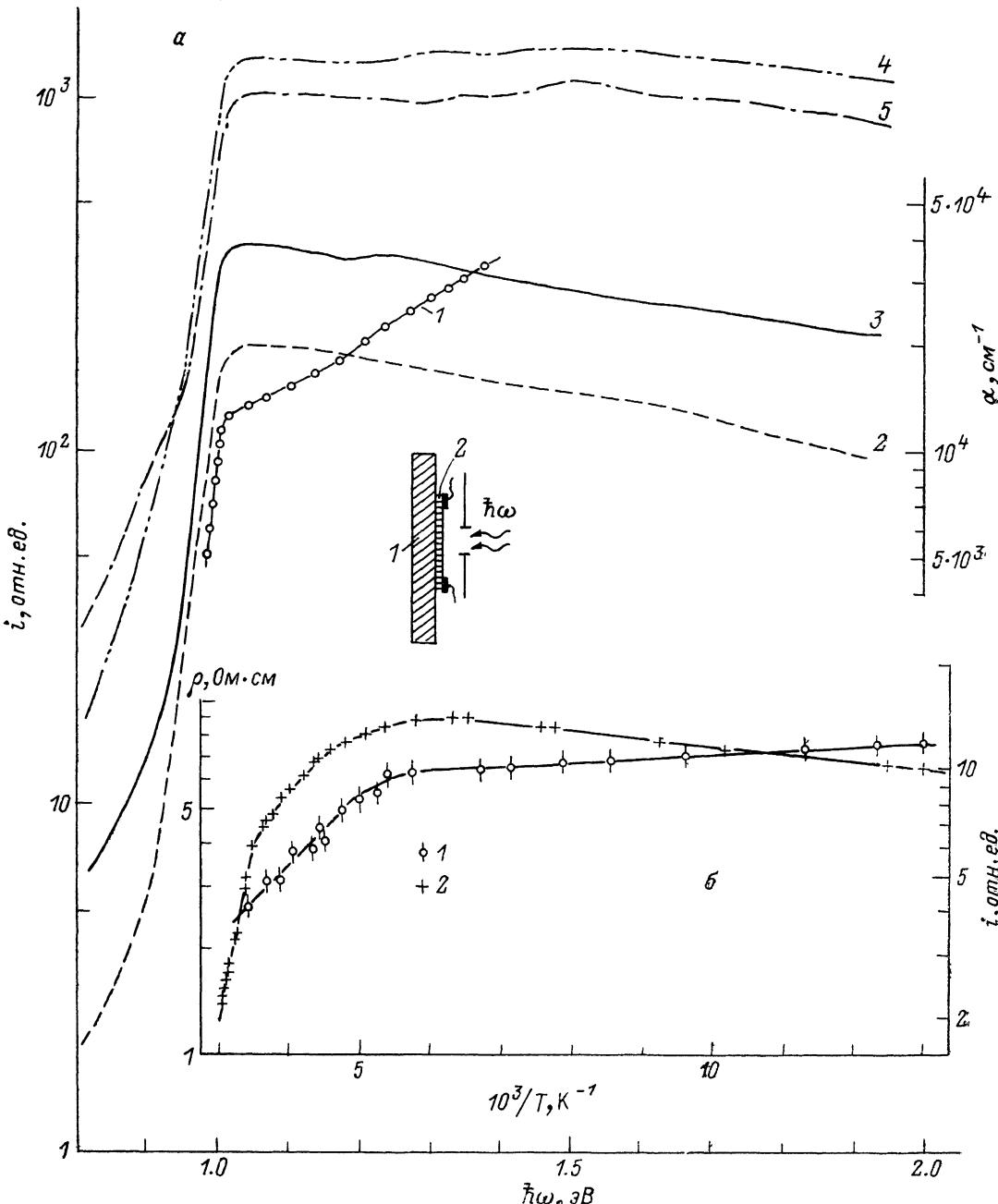


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения (1) и фотопроводимости пленок  $n\text{-CuInSe}_2$  (а); температурные зависимости удельного сопротивления (1) и фотопроводимости ( $2 - \lambda \approx 1.2$  мкм) пленок  $n\text{-CuInSe}_2$  (б).

Образец А5. а)  $d=2$  мкм;  $T$ , К: 1, 3 — 295, 2 — 326, 4 — 200, 5 — 80; на вставке — схема измерения фотопроводимости пленки (2), нанесенной на подложку (1) из стекла.

Типичная температурная зависимость фотопроводимости пленок  $n$ -типа представлена на рис. 1, б. Из нее следует, что ниже 150 К фотопроводимость слабо зависит от температуры, тогда как при  $T > 200$  К наступает ее температурное тушение с энергиями активации  $E_1 \approx 50$  мэВ (220—270 К) и  $E_2 \approx$

$\simeq 200$  мэВ (280—330 К). Удельное сопротивление пленок в низкотемпературной области, как и фотопроводимость, слабо зависит от температуры, а выше 180 К падает по экспоненциальному закону с энергией активации, близкой к  $E_1$  (рис. 1, б). Следовательно, есть основания предположить, что температурная зависимость стационарной фотопроводимости пленочных образцов  $n\text{-CuInSe}_2$  в основном определяется температурным ходом их удельного сопротивления.

На рис. 2, а приводится температурная зависимость ширины запрещенной зоны  $E_g$ , определенной из спектров стационарной фотопроводимости. В интервале температур 80—330 К эта зависимость следует линейному закону с тем-

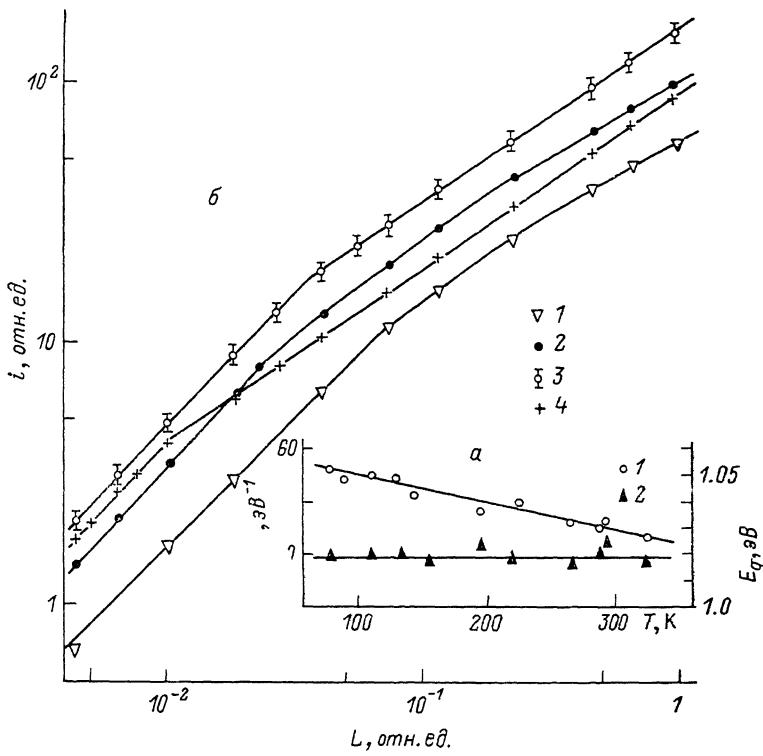


Рис. 2. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны (1) и крутизны длинноволнового края фотопроводимости (2) пленок  $n\text{-CuInSe}_2$  (а); люкс-амперные характеристики пленок  $n\text{-CuInSe}_2$  в зависимости от температуры (б).

Образец А5. б)  $T, \text{К: } 1 - 295, 2 - 250, 3 - 200, 4 - 80 \text{ К; } \lambda = 1.2 \text{ мкм.}$

пературным коэффициентом  $\beta \simeq -1.2 \cdot 10^{-4}$  эВ/К, что согласуется с данными исследований объемных кристаллов [4]. Крутизна длинноволнового края спектров фотоактивного поглощения пленок (рис. 2, а, кривая 2) практически не зависит от температуры, а ее значение находится на характерном для монокристаллов уровне [9] и соответствует прямым межзонным оптическим переходам.

В исследованной области температур люкс-амперные характеристики пленок подчиняются степенному закону  $i \sim L^n$  (рис. 2, б), причем в области низких плотностей потока падающего излучения  $L$  показатель  $n \simeq 1$ , тогда как с ростом  $L$  происходит его падение до значений 0.6—0.7. С понижением температуры наблюдается расширение интервала  $L$ , в пределах которого  $n < 1$ . Эти результаты свидетельствуют о том, что с ростом  $L$  в диапазоне температур 80—330 К происходит переход от мономолекулярного механизма рекомбинации ( $n \simeq 1$ ) к бимолекулярному.

Таким образом, показана возможность получения методом термического испарения тонких пленок  $n\text{-CuInSe}_2$  с фоточувствительностью, характерной для бинарных аналогов  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ .

- [1] Горюнова Н. А. Химия алмазоподобных полупроводников. Л., 1963. 222 с.
- [2] Shay J. L., Wernick J. H. Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties and applications. Oxford, 1975. 244 p.
- [3] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М., 1979. 340 с.
- [4] Copper indium diselenide for photovoltaic applications / Ed. by T. J. Contts, L. L. Kazmerski, S. Wagner. Amsterdam, 1986. 640 p.
- [5] Kazmerski L. L., Shien C. C. // Thin Sol. Films. 1977. V. 41. N 1. P. 35—39.
- [6] Isomura S., Nagamatsu A., Shinohara K., Aono T. // Solar Cells. 1986. V. 16. N 1. P. 143—153.
- [7] Trykozko R., Bacewicz R., Filipowicz J. // Solar Cells. 1986. V. 16. N 2. P. 351—356.
- [8] Соболева Н. А., Берковский А. Г., Чечик Н. О., Елисеев Р. Е. Фотоэлектронные приборы. М., 1965. 592 с.
- [9] Devore H. B. // Phys. Rev. 1956. V. 102. N 1. P. 86—91.
- [10] Neumann H., Horig W., Schumann B., Hobler H.-J. // Verbindungshalbleiter Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Phusikalischen Eigenschaften. Freiberg / Sa., 1977. P. 38—44.
- [11] Medwedkin G. A., Rud Y. Yu., Yakushev M. V. // Cryst. Res. Techn. 1990. V. 25. N 11. P. 1299—1302.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Санкт-Петербург

Получено 10.06.1991  
Принято к печати 19.06.1991

*ФТП, том 25, вып. 11, 1991*

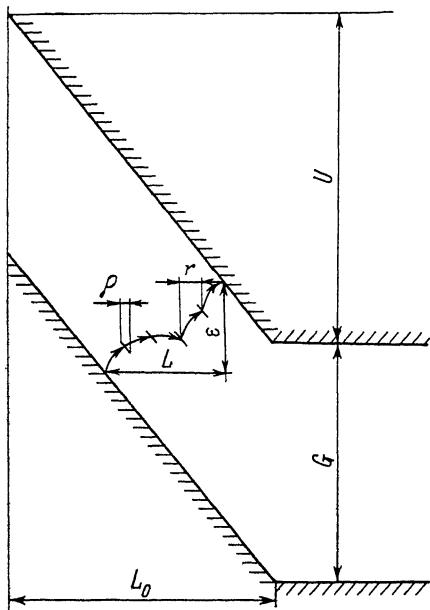
## МЕХАНИЗМ ГЕНЕРАЦИИ ЗАРЯДА В МДП СТРУКТУРАХ ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Якименко А. Н.

Известно, что генерация носителей в МДП структуре может проходить через поверхность состояния [1]. Эффективность этого процесса обычно рассматривают аналогично генерации через дискретные энергетические уровни в запрещенной зоне полупроводника [2, 3]. Однако учет квазинепрерывного характера спектра поверхностных состояний существенно меняет представления о физическом механизме поверхностной генерации.

Настоящая работа посвящена исследованию механизма поверхностной генерации через квазинепрерывный спектр в запрещенной зоне полупроводника.

Энергетическая зонная диаграмма полупроводника в плоскости его раздела с диэлектриком изображена на рисунке. Там же показан рассматриваемый механизм генерации. Он включает в себя серию последовательных подбарьерных



Механизм генерации заряда по цепочке поверхностных состояний.

Околозадородный изгиб зон  $U$  в полупроводнике показан в плоскости его раздела с диэлектриком;  $\rho$  — характерный пространственный разброс поверхностных центров относительно среднего расстояния  $r$  между ними;  $G$  — ширина запрещенной зоны полупроводника.

прыжков электронов вдоль поверхности. Каждый прыжок представляет собой туннельный переход между двумя уровнями поверхностных состояний, различающимися по энергии. Возможность такого механизма обусловлена квази-