

Фоточувствительность структур, созданных термообработкой CuInSe_2 в разных средах

© 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 1 февраля 1999 г. Принята к печати 3 февраля 1999 г.)

Изготовлены фоточувствительные структуры путем термообработки в вакууме и в воздушной среде поликристаллических подложек p - и n - CuInSe_2 при температуре в окрестности 500°C . Исследованы и анализируются спектральные зависимости фоточувствительности двух типов структур в естественном и в линейно поляризованном излучении. Фоточувствительность лучших структур достигает 16 mA/W при $T = 300 \text{ K}$. Обнаружены и обсуждаются закономерности поляризационной фоточувствительности таких структур в связи с условиями их получения. Сделан вывод о новой возможности применения поляризационной фотоэлектрической спектроскопии для диагностики фазовых взаимодействий в сложных полупроводниках и оптимизации технологии создания фотопреобразовательных структур.

Диселенид меди и индия CuInSe_2 вошел в круг наиболее перспективных фотовольтаических материалов благодаря оптимальному сочетанию своих оптических и электрических свойств [1,2]. Технологический процесс позволил поднять коэффициент полезного действия (кпд) тонкопленочных солнечных элементов из CuInSe_2 до 18% [1,3]. Однако поведение точечных дефектов решетки в этом веществе до сих пор остается до конца не выясненным и очевидно, что находки в этом направлении могут вскрыть новые пути подъема кпд структур на основе CuInSe_2 . Не менее важное значение в решении этой проблемы отводится также вопросам взаимодействия CuInSe_2 с различными средами [4]. Данная работа посвящена экспериментальным исследованиям фотоэлектрических свойств структур, возникающих при термообработках объемных кристаллов CuInSe_2 в вакууме и воздушной среде.

Поликристаллические слитки CuInSe_2 выращивались направленной кристаллизацией расплава, близкого к стехиометрии тройного соединения, при вертикальном расположении кварцевого тигля (диаметр $\approx 10 \text{ мм}$). Затем слитки разрезались на шайбы (толщина $\approx 3 \text{ мм}$), поверхность которых полировалась механически, а затем и химически. Выращенные кристаллы n - и p -типа проводимости были электрически однородными и имели концентрацию свободных носителей заряда $\approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ K}$.

С целью формирования фоточувствительных структур шайбы подвергались термообработке при температуре $\approx 500^\circ\text{C}$ в вакуумированных кварцевых ампулах стандартного объема (при давлении $\approx 10^{-4} \text{ мм рт. ст.}$) или непосредственно в воздушной среде. Результаты этих исследований сводятся к следующему.

1. Термообработка (ТО) в вакуумированных ампулах обычно сопровождается конверсией типа проводимости кристаллов p -типа и при временах ТО, равных $t \approx 1 \text{ мин}$,

удаётся получать n - p -переходы. С увеличением времени термообработки до 5–10 мин конверсия становится объемной и из шайб указанного выше размера можно изготовить только изотипные n' - n -переходы. Важно подчеркнуть, что поверхность пластин после такой ТО визуально не отличается от исходного ее состояния, а конверсия типа проводимости при этом обусловлена образованием собственных донорных дефектов решетки — вакансий в подрешетке селена.

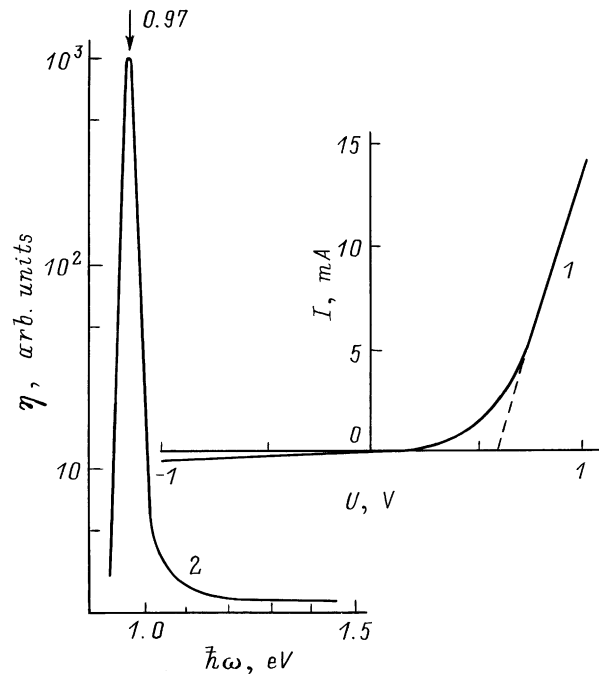


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика структуры n - p - CuInSe_2 (кривая 1, образец 10) и спектр относительной квантовой эффективности фотопреобразования для структуры n' - n - CuInSe_2 (кривая 2, образец 11; освещение со стороны слоя неполяризованным излучением). Стрелкой отмечена величина $\hbar\omega_{\text{max}}$. Измерения выполнены при $T = 300 \text{ K}$.

Фотоэлектрические свойства структур на основе CuInSe_2 при $t = 300 \text{ K}$

№ образца	Среда ТО	t , мин	Тип структуры	S_U^{max} , В/Вт	S_I^{max} , мА/Вт	$\hbar\omega_{\text{max}}$, эВ	S , эВ ⁻¹	δ , мЭВ	η_2/η_{max}	P_I^{max} , %
6	Воздух	1	$n'-n$	0.2	0.04	0.995	46	440	0.34	20
5	»	5	$n'-n$	0.4	16	0.995	46	280	0.21	33
4	»	10	$n'-n$	0.1	1	0.995	50	200	0.12	30
7	»	40	$n'-n$	0.3	10	0.995	50	290	0.15	38
3	»	120	$p'-p$	0.05	0.1	0.89	—	80	0.0003	25
1	»	120	$p'-p$	0.05	0.01	0.90	—	90	0.001	27
2	»	120	$p'-p$	0.03	0.02	0.92	—	80	0.0005	18
10	Вакуум	1	$n-p$	0.2	0.5	0.97	72	40	0.001	52
11	»	8	$n'-n$	0.2	1	0.92	—	—	—	53

Примечание. ТО — термообработка, t — время термообработки.

Типичная стационарная вольт-амперная характеристика (ВАХ) для одной из таких структур приведена на рис. 1 (кривая 1). Начальный участок прямых ВАХ экспоненциальный и ему отвечает фактор неидеальности $\beta = 3.1-4.4$, тогда как в области прямых смещений $U > 0.7 \text{ В}$ характеристики следуют соотношению

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

где для $n-p$ -структур напряжение отсечки $U_0 \approx 0.6 \text{ В}$, а остаточное сопротивление $R_0 \approx 80-100 \text{ Ом}$ при $T = 300 \text{ К}$. В случае $n'-n$ -структур соответствующие параметры равны $U_0 \approx 0.1 \text{ В}$, а $R_0 \approx 20-40 \text{ Ом}$, причем коэффициент выпрямления существенно падает по отношению к $n-p$ -структурам. Обратная ветвь ВАХ для полученных при ТО в вакууме анизо- и изотипных структур имеет вид $I \sim U^n$, где $n \approx 1.1$ вплоть до напряжений $\approx 1 \text{ В}$. Последнее может указывать на влияние токов утечки на процесс протекания обратного тока в таких структурах.

При освещении $n-p$ - и $n'-n$ -структур созданный путем ТО слой всегда заряжается отрицательно, что соответствует направлению выпрямления. Вольтовая (S_U) и токовая (S_I) фоточувствительности в этих структурах (см. таблицу) доминируют при освещении со стороны образующихся при ТО слоев и имеют вид узких полос с полной шириной на полувысоте $\delta \approx 40 \text{ мЭВ}$. Энергетическое положение максимума $\hbar\omega_{\text{max}}$ в спектре относительной квантовой эффективности фотопреобразования η всегда локализовано несколько ниже ширины запрещенной зоны CuInSe_2 , равной $E_G \approx 1.02 \text{ эВ}$ [3-5] (рис. 1, кривая 2). Типичный для таких структур резкий коротковолновый спад η , наблюдаемый в условиях освещения со стороны слоев, полученных ТО в вакууме, обусловлен увеличением влияния поглощения по мере приближения к энергии кванта E_G . При ТО CuInSe_2 на воздухе на поверхности шайб возникли слои, окраска которых изменялась в зависимости от времени выдержки на воздухе, а тип проводимости исходного состояния сохранялся.

На рис. 2 приведена стационарная ВАХ одной из изотипных $p'-p$ -структур. Видно, что использованные

режимы ТО позволяют получить выпрямляющие структуры (рис. 2, кривая 1), пропускное направление которых всегда отвечает положительной полярности внешнего смещения на слое. Типичные параметры ВАХ этих структур следующие: $\beta = 3.0-3.2$, $U_0 \approx 0.5-0.6 \text{ В}$, $R_0 \approx 120-250 \text{ Ом}$, $n \approx 1.1$, что, вообще говоря,

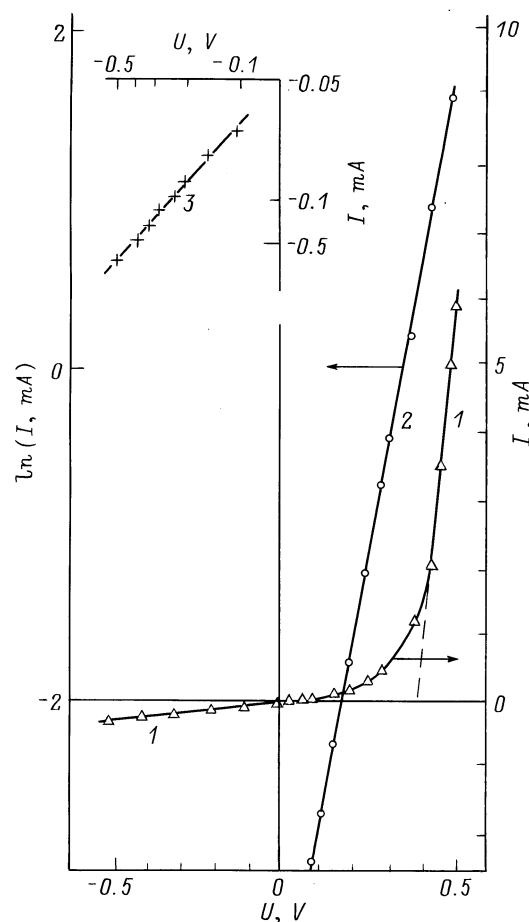


Рис. 2. Стационарная вольт-амперная характеристика структуры $p'-p$ - CuInSe_2 при $T = 300 \text{ К}$ (образец 1, кривая 1). Прямая ветвь ВАХ в логарифмическом масштабе (2), обратная ветвь (3).

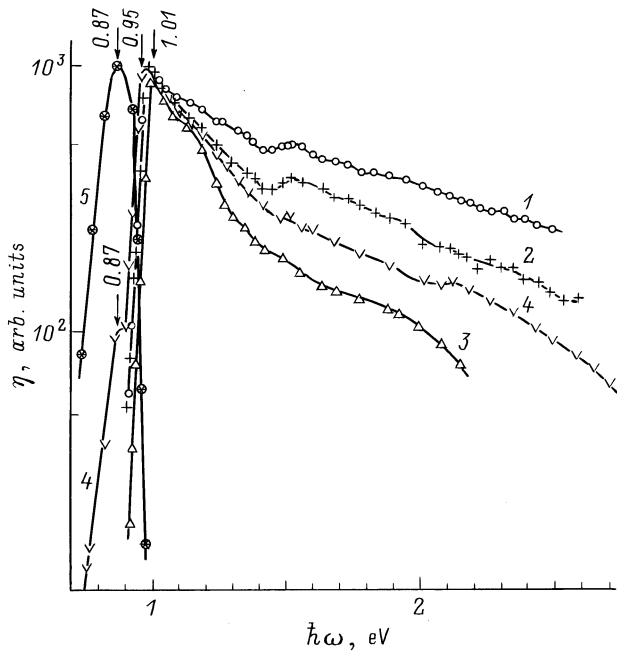


Рис. 3. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структур $n'-n$ -CuInSe₂ (номера образцов: 1 — 6, 2 — 5, 3 — 4, 4 — 7) и структуры $p'-p$ -CuInSe₂ (кривая 5, образец 3). Измерения выполнены при $T = 300$ К в неполяризованном излучении (освещение структур со стороны слоев).

достаточно близко к аналогичным параметрам структур, получаемых термообработкой кристаллов CuInSe₂ в вакууме.

2. При освещении изотипных $p'-p$ - и $n'-n$ -структур, полученных ТО кристаллов CuInSe₂ на воздухе, слои всегда заряжаются положительно, и это соответствует пропускному направлению для таких структур. Максимальные фоточувствительности S_U^{\max} и S_I^{\max} были достигнуты в $n'-n$ -структурах, полученных при ТО в течение $t \approx 5$ мин (см. таблицу). Знак фотовольтаического эффекта оказался независимым ни от места локализации светового зонда (диаметр ≈ 0.2 мм), ни от энергии падающих фотонов и, следовательно, может быть связан с формированием активной области в результате термообработки CuInSe₂ в воздушной среде.

Спектры эффективности преобразования η для ряда изотипных структур, созданных при разных временах ТО, приведены на рис. 3. Главные особенности этих спектров, проявляющиеся по мере роста времени термообработки t , состоят в следующем:

а) усиление коротковолнового спада зависимости $\eta(\hbar\omega)$;

б) смещение длинноволнового края фоточувствительности в примесную область поглощения. Мерой коротковолнового спада фоточувствительности в таблице служит отношение η при $\hbar\omega = 2$ эВ (η_2) к абсолютному максимуму квантовой эффективности фотопреобразования η_{\max} , т.е. отношение η_2/η_{\max} . Длинно-

волновый край фоточувствительности $n'-n$ -структур — экспоненциальный (рис. 3, кривые 1–4), а его крутизна $S = \partial(\ln \eta)/\partial(\hbar\omega)$ сохраняется высокой (см. таблицу) и соответствует прямым межзонным переходам в CuInSe₂ [6]. Наблюдаемое смещение $\hbar\omega_{\max}$ в длинноволновую область с ростом времени ТО t может быть связано с увеличением концентрации соответствующих дефектов решетки в активной области структур. Эти особенности коррелируют с соответствующими уровнями дефектов решетки, которые проявились в фотолюминесценции CuInSe₂ [7]. Из рис. 3 также видно, что возникающая на длинноволновом спаде η четкая особенность в виде максимума при $\hbar\omega \approx 0.87$ эВ с увеличением t до 120 мин преобразуется в абсолютный максимум, тогда как фоточувствительность в области фундаментального поглощения CuInSe₂ становится пренебрежимо малой. В целом наблюдаемая эволюция спектров η свидетельствует о том, что с ростом времени ТО соединения CuInSe₂ на воздухе увеличивается концентрация дефектов решетки и, соответственно, вклад длинноволновой фоточувствительности, а также наблюдается понижение ширины полос и усиление коротковолнового спада η (см. таблицу) вследствие удаления активной области структур в глубь подложки.

Таким образом, исследования фоточувствительности в неполяризованном свете для двух разных типов структур из CuInSe₂ позволяют указать только на возрастание концентрации дефектов решетки в этом тройном полупроводниковом соединении вследствие диффузионного выхода селена в паровую фазу. Можно полагать, что в присутствии воздушной среды этот процесс замедляется вследствие возникновения на поверхности CuInSe₂ слоя окисла. С этим, по-видимому, связано снижение скорости конверсии $p \rightarrow n$ при ТО CuInSe₂ на воздухе.

3. Оба типа полученных структур при освещении линейно поляризованным излучением (ЛПИ) вдоль нормали к освещаемой плоскости (угол падения $\Theta = 0^\circ$) не обнаружили какой-либо зависимости от пространственной ориентации вектора электрического поля световой волны \mathbf{E} . Это определяется преднамеренным выбором для данных исследований образцов с поликристаллической структурой, что дало возможность маскировать естественный фотоплеохроизм CuInSe₂ [6] и по этой причине наблюдать только проявление наведенного фотоплеохроизма [5].

Главные закономерности поляризационных исследований фоточувствительности двух типов структур из CuInSe₂ заключаются в следующем.

Во всех структурах, полученных путем ТО в вакууме, угловые зависимости фототоков короткого замыкания i^P (вектор \mathbf{E} параллелен плоскости падения (ПП) излучения) и i^S (вектор \mathbf{E} перпендикулярен ПП) находятся в соответствии с результатами анализа процессов прохождения световой волной границы раздела двух сред воздух/CuInSe₂ на основании соотношений Френеля [8] (рис. 4, а, кривые 1 и 2). Действительно, во всей области

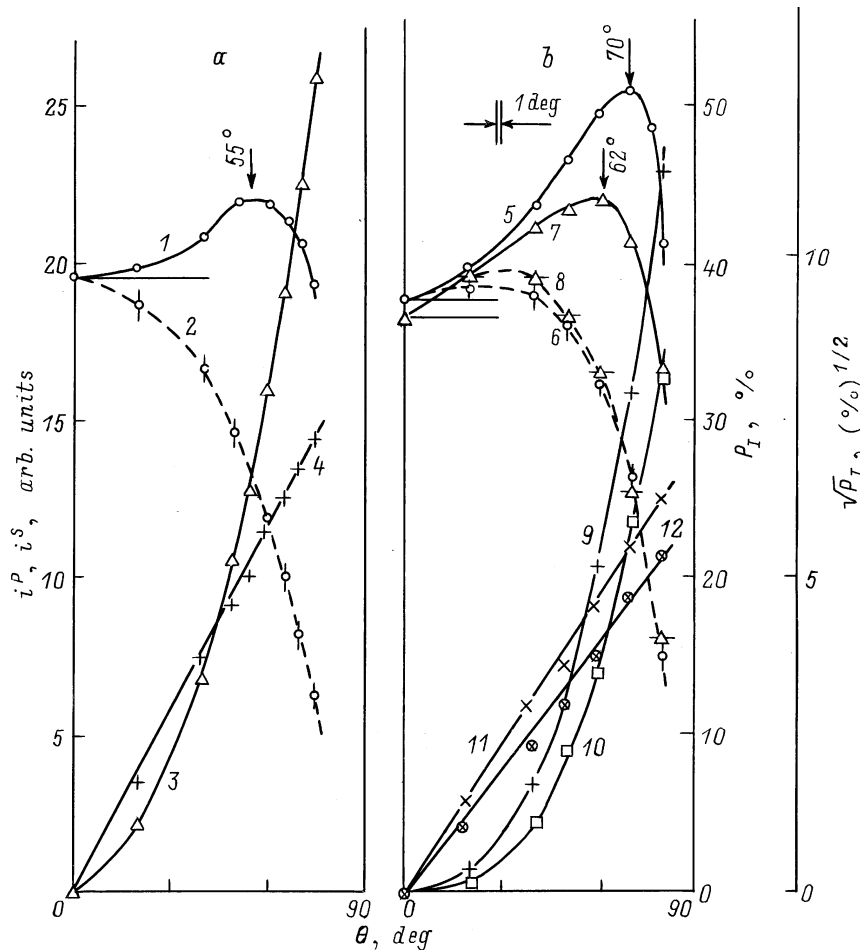


Рис. 4. Угловые зависимости фототоков i^P (1, 5, 7) и i^S (2, 6, 8), а также коэффициента наведенного фотоплекроизма P_I (3, 9, 10) и $\sqrt{P_I}$ (4, 11, 12) для структур на основе CuInSe_2 при $T = 300 \text{ K}$ (а — образец 11; б — образец 5). Освещение производилось линейно поляризованным излучением со стороны слоев; энергия излучения $\hbar\omega$, эВ: 1–4 — 0.92; 5, 6, 9, 11 — 0.955; 7, 8, 10, 12 — 1.08).

фоточувствительности фототок i^P вначале возрастает, достигает максимума в окрестности угла псевдобрюстеровского отражения (отмечены стрелками на рис. 4) и только затем спадает, тогда как ток i^S во всем диапазоне углов Θ только снижается. Угловая зависимость $i^P(\Theta)$ (рис. 4, а, кривая 1) с учетом [9] свидетельствует о достаточно хорошем оптическом качестве фотоприемной плоскости, образовавшейся в результате термообработки CuInSe_2 в вакууме, а возрастание отношения фототоков $i^P(55^\circ)/i^P(0^\circ) \approx 1.12$ в окрестности максимума в спектре η указывает на снижение потерь ЛПИ на отражение.

В случае же структур, полученных термообработкой CuInSe_2 на воздухе (рис. 4, б, кривые 5–8), для фототока i^S , как и для тока i^P , при $\Theta > 0^\circ$ в определенной области изменения Θ обнаруживается возрастание, указывающее на снижение потерь на отражение и в случае s -волны. На основании результатов [10] эту особенность можно связать с интерференцией ЛПИ во входном слое таких структур. Угловые зависимости коэффициента наведен-

ного фотоплекроизма

$$P_I = (i^P - i^S) / (i^P + i^S), \quad (2)$$

как видно из рис. 4 (кривые 3, 9 и 10), подчиняются в обоих типах структур одинаковому квадратичному закону $P_I \sim \Theta^2$, о чем свидетельствуют прямые $P_I^{1/2} = f(\Theta)$, (см. рис. 4, кривые 4, 11 и 12).

На рис. 5 представлены примеры спектральных зависимостей коэффициента наведенного фотоплекроизма для некоторых из полученных структур при $\Theta = 75^\circ$. Максимальное значение $P_I = 53\%$ (см. таблицу) характерно для структур, полученных ТО в вакууме. Это значение P_I соответствует теоретической оценке этого параметра в случае, если ЛПИ преодолевает границу воздух/ CuInSe_2 [11].

В структурах, полученных термообработкой CuInSe_2 на воздухе (рис. 5, кривые 2–7 и в таблице), экспериментальные значения P_I оказываются ниже теоретического значения P_I для границы воздух/ CuInSe_2 [11]. Сам факт изменения величины P_I при переходе от одной структуры

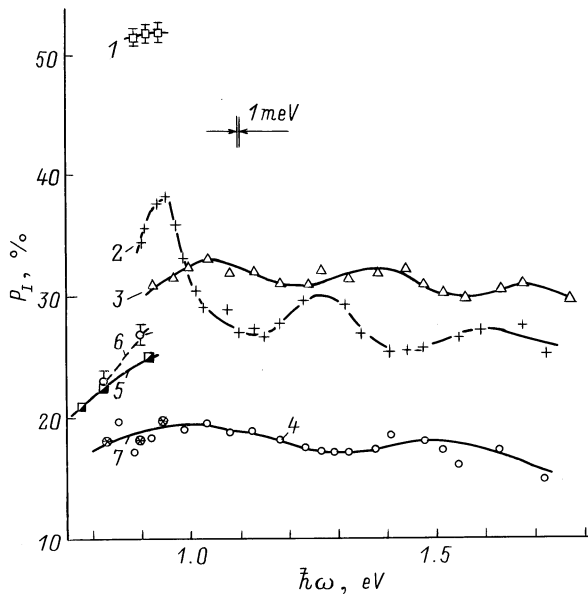


Рис. 5. Спектральные зависимости коэффициента наведенного фотоплекроизма структур на основе CuInSe_2 при $T = 300 \text{ K}$. Кривые соответствуют следующим номерам образцов в таблице: 1 — 11, 2 — 7, 3 — 5, 4 — 6, 5 — 3, 6 — 1, 7 — 2; $\Theta = 75^\circ$.

к другой может быть связан с образованием на поверхности CuInSe_2 окислов сложного состава, что согласуется с известными результатами эллипсометрических исследований [12,13]. В частности, экспериментальные значения P_I для образцов 5 и 7 (рис. 5, кривые 2 и 3) на основании анализа [11] приводят к оценке показателя преломления $n \approx 2.1$, что совпадает с результатами [13]. С другой стороны, характер экспериментальных спектральных зависимостей P_I и проявившаяся чувствительность величины коэффициента наведенного фотоплекроизма к условиям термообработки (среда, время) на основании [10] могут быть следствием интерференции ЛПИ в образующихся на поверхности CuInSe_2 слоях окислов переменного состава.

Таким образом, впервые осуществленное сопоставление результатов экспериментальных исследований фото чувствительности двух различных типов структур, изготовленных на основе CuInSe_2 , открывает новые возможности поляризационной фотоэлектрической спектроскопии в диагностике процессов фазового взаимодействия на поверхности сложных полупроводников и, следовательно, выбора оптимальных технологий создания фото преобразователей оптического излучения.

Список литературы

[1] J.R. Tuttle, E.D. Cole, K.R. Ramanathan, M. Contreras, J. Alleman, J. Keane, R. Noufi. *Proc. 10th Sunshine Workshop on Thin Film Solar Cells* (Tokyo, Japan, Nov. 8–9, 1996) p. 139.

[2] L. Stolt. *Proc. 9th Int. Photovoltaic Science and Engineering Conf.* (Niyazaki, Japan, Nov. 11–15, 1996) p. 139.
 [3] H.W. Schock. *Appl. Surf. Sci.*, **92**, 606 (1996).
 [4] *Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications*, ed. by T.J. Coutts, L.L. Kazmerskii and S. Wagner (Elsevier, Amsterdam, 1986).
 [5] N.N. Konstantinova, M.A. Magomedov, V.Yu. Rud', Yu.V. Rud'. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(3), 106 (1993).
 [6] И.В. Боднар, А.А. Вайполин, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **28**, 1322 (1994).
 [7] A.N.Y. Samaan, R. Waidhyathan, R. Noufi, R.D. Tomlinson. *Solar Cells*, **16**, 181 (1986).
 [8] Г.С. Ландсберг. *Оптика* (М., Высш. шк., 1976).
 [9] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', H.W. Schock. *Abstracts Int. Conf. POLYSE'98* (Schwabisch Gmund, Germany, 1998) p. 37.
 [10] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', T. Walter, H.W. Schock. *Proc. 11th Int. Conf. Ternary and Multinary Semiconductors* (Salford, UK, Sept. 8–12, 1997) [Inst. Phys. Ser., № 152, 971 (1998)].
 [11] G.A. Medvedkin, Yu.V. Rud'. *Phys. St. Sol. (a)*, **67**, 333 (1981).
 [12] Р.Н. Бекимбетов. Автореф. канд. дис. (СПб., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 1987).
 [13] Г.А. Медведкин, Р.Н. Бекимбетов, Т.Л. Макарова, А.Д. Смирнова, В.И. Соколова. *ЖТФ*, **57**, 960 (1987).

Редактор Т.А. Полянская

Photosensitivity of CuInSe_2 structures, obtained by thermal treatment in different atmospheres

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