

Термоэлектрические и фотоэлектрические свойства $p-n$ -гетероструктур $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$, полученных методом квазиравновесного осаждения

© М.-Р.А. Магомедов, Ш.М. Исмаилов, Дж.Х. Магомедова, П.П. Хохлачев

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук, 367003 Махачкала, Россия

(Получена 18 марта 1999 г. Принята к печати 18 августа 1999 г.)

Осаждением пленок CuInSe_2 на подложки CdS в квазизамкнутом реакторе с "горячими стенками" получены $p-n$ -гетероструктуры $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$. Исследованы термоэдс, вольт-амперные характеристики и спектры фоточувствительности гетероструктур.

Солнечные фотоэлементы и оптоэлектронные приборы на основе CuInSe_2 конкурируют с лучшими приборами из кремния и арсенида галлия [1]. Полупроводниковые гетероструктуры $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ имеют соответствующие приборным требованиям электрические характеристики [2,3]. В литературе отсутствуют сведения о гетероструктурах, представляющих собой пленку CuInSe_2 на объемном кристалле CdS . В данной работе впервые описан метод получения таких структур, их электрические и спектральные характеристики. В работах [4,5] сообщалось об особенностях получения фоточувствительных однофазных пленок CuInSe_2 с подвижностями 50 и 6 $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ для электронов и дырок соответственно.

Для получения гетероструктур использовали объемные кристаллы $n\text{-CdS}$, выращенные из расплава. Пластины сульфида кадмия со средними размерами $8 \times 5 \times 0.4 \text{ мм}^3$ с удельным сопротивлением $10^2\text{--}10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при 290 К полировались механически и травились в 1%-м растворе брома в метаноле в течение 20 с и в хромовом травителе в течение 5 мин. Подложки CdS помещали в квазизамкнутый реактор с "горячими стенками", размещенный в рабочем объеме вакуумной установки для напыления пленок CuInSe_2 . Структуры получались распылением мелкого порошка CuInSe_2 из поликристаллов и монокристаллов, выращенных вертикальным методом Бриджмена [6] в вакууме при остаточном давлении 10^{-4} Па. Температуры испарителя и подложки были 1450–1650 и 550–650 К соответственно. Применение метода "горячей стенки" с автономно регулируемой до 800 К температурой экрана приближало процесс к квазиравновесному, уменьшало диффузию на гетерогранице, а низкие скорости напыления, 1–5 нм/с , способствовали хорошей адгезии.

Омические контакты к CdS изготавливались путем напыления индия при 500 К, на поверхность пленки CuInSe_2 напылялись тонкие слои золота. Омичность контактов проверялась по вольт-амперным характеристикам (ВАХ). Электропроводность и эффект Холла измерялись четырехзондовым методом. Концентрация носителей заряда при 300 К составляла $10^{15}\text{--}10^{16}$ и $4 \cdot 10^{17}\text{--}1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для CdS и CuInSe_2 соответственно.

Пленки CuInSe_2 толщиной 4–5 $\mu\text{м}$ напылялись на объемные кристаллы CdS с сопротивлением $10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}$

и подвижностью $70 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Стационарная термоэдс, измеренная перпендикулярно слоям, соответствовала n -типу проводимости и составляла 150 $\mu\text{В/К}$, а термоэдс CdS и CuInSe_2 – 230 и 450 $\mu\text{В/К}$ при 300 К. Измерения вентильной термоэдс проводились в планарной геометрии [7] методом тепловых импульсов от лампы-вспышки с энергией 0.05 Дж длительностью 2 мс. Температура измерялась на поверхности образца, помещенного в ячейку с диафрагмой. Значения эдс при большом градиенте температуры ($\sim 2 \cdot 10^2 \text{ К/см}$) более чем на порядок превышали эдс в образцах, не содержащих барьеры.

На рис. 1 показаны типичные темновые и световые ВАХ гетероструктуры $p\text{-CuInSe}_2/n\text{-CdS}$ при 290 К. В области малых смещений темновые ВАХ симметричны и совпадают со световыми, т.е. плотность тока определяется не инжекцией, а равновесной проводимостью. При прямом смещении ВАХ при освещении практически не изменяется, а при обратных смещениях уменьшается сопротивление CdS и возрастает наклон ВАХ. Омический участок ВАХ определяется температурной зависимостью электропроводности (рис. 1, вставка). Экспоненциальный участок ВАХ в области смещений до 0.7 В достаточно хорошо описывается диодным уравнением $I = I_s \exp(eV/nkT)$, где $n = 1.1\text{--}2.6$, что указывает на генерационно-рекомбинационные процессы в области пространственного заряда. Расчетная величина барьера 0.97 эВ, полученная в энергетической модели идеального гетероперехода, близка к данным авторов [8], тогда как экспериментальная величина барьера из оценки напряжения отсечки составляет 0.65 эВ.

Значения тока насыщения для несимметричного $p-n$ -перехода, вычисленные с помощью диодного уравнения

$$I_s = eN_d \frac{D_n}{L_n} \exp\left(-\frac{V_d - \Delta E_c}{kT}\right), \quad (1)$$

составили $\leq 10^{-7} \text{ А/см}^2$ ($\Delta E \rightarrow 0$ при равенстве электронного сродства составляющих компонент, для CuInSe_2 и CdS электронное сродство $\sim 4.5 \text{ эВ}$). Коэффициент и длина диффузии электронов в CuInSe_2 , $D_n = 4.2 \text{ см}^2/\text{с}$ и $L_n = 0.6 \mu\text{м}$, получены из измерений вольт-фарадных характеристик и фотоэдс. Так

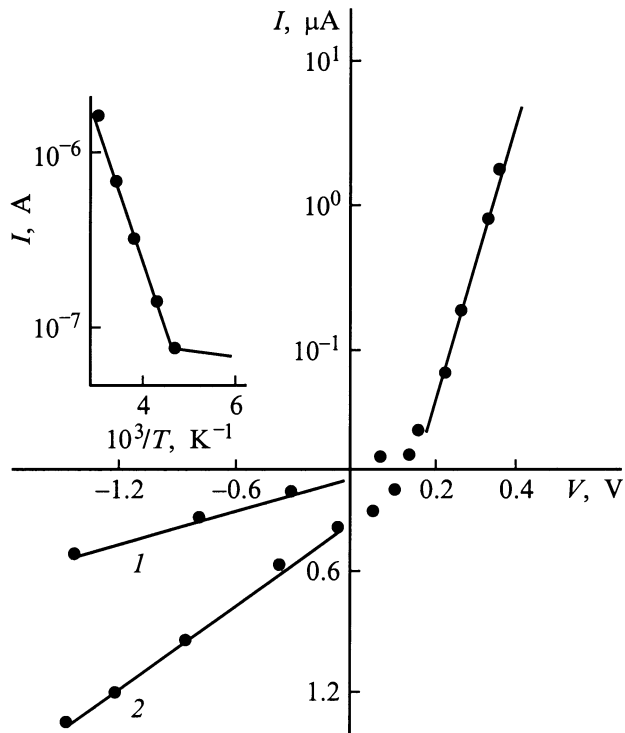


Рис. 1. Типичные ВАХ p - n -гетероструктуры $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ при $T = 290$ К в темноте (1) и при освещении с интенсивностью 20 мВт/см^2 (2). На вставке — температурная зависимость прямого тока при постоянном напряжении.

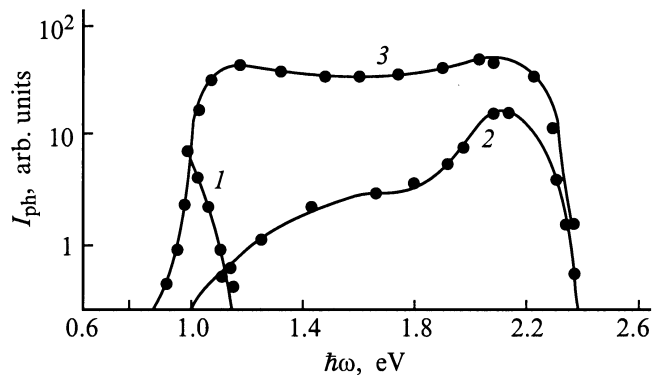


Рис. 2. Спектральная зависимость тока короткого замыкания i в структуре $p\text{-CuInSe}_2/n\text{-CdS}$ при освещении со стороны пленки CuInSe_2 (1), со стороны кристалла CdS (2), в параллельной геометрии (3).

как концентрация основных носителей заряда в области CuInSe_2 на 2 порядка превосходит концентрацию основных носителей в области CdS , в уравнение (1) включены параметры p -материала.

В эксперименте темновой ток насыщения, определенный по линейным зависимостям ВАХ в пропускном направлении в области нулевого смещения, не превосходит 10^{-6} А/см^2 , что говорит о малой равновесной

концентрации дырок, участвующих в проводимости на контакте, и разделении электронно-дырочных пар на толщине генерации, когда краевые эффекты незначительны.

При освещении гетероструктуры в области поглощения CdS (длины волн $500\text{--}900 \text{ нм}$) наблюдается фотоэдс. На рис. 2 приведены спектральные зависимости fotocувствительности в режиме тока короткого замыкания $I_{\text{ph}}(\hbar\omega)$ при различных геометриях освещения. Установка для измерения спектральных характеристик была собрана на базе монохроматора МДР-2, источником излучения служила лампа накаливания мощностью 150 Вт . Спектры приводились к постоянному потоку фотонов. На частоте модуляции 400 Гц , когда несущественны генерационные тепловые процессы, фотоответ растет монотонно с ростом интенсивности излучения. Из рис. 2 видно, что при освещении гетероструктуры со стороны CdS , в отличие от чисто пленочных элементов, чувствительность имеет максимум на длине волны 0.6 мкм ($\hbar\omega \approx 2 \text{ эВ}$). При освещении со стороны пленки CuInSe_2 fotocувствительность мала и проявляется только в области малых энергий. При освещении в продольной геометрии (в торец), когда излучение поглощается вблизи активной области гетероперехода, наблюдается плато между энергиями ширины запрещенной зоны соответствующих компонент.

Плотность фототока короткого замыкания I_{ph} зависит от соотношения двух слагаемых [9]:

$$I_{\text{ph}} = e\beta N \left[1 - \exp(-kd) + \exp(-kd) \frac{k'L}{k'L + 1} \right], \quad (2)$$

где β — квантовый выход, $N = N_0 f(k, l, R)$, N_0 — число падающих фотонов, k', k — коэффициенты поглощения, l, d — толщины p -слоя и слоя объемного заряда соответственно, R, L — коэффициент отражения и длина диффузии носителей заряда в p -слое. Наблюдаемое плато на спектральной зависимости фототока обусловлено преобладанием второго слагаемого в формуле (2), когда $l > L$ и собирание фотоносителей мало ослаблено рекомбинацией. При слабом поглощении в n -области и $l > L \exp(-k'l) \sim 1$ наблюдается максимум, зависящий от соотношения k'/l . Селективный характер fotocувствительности при освещении со стороны CuInSe_2 объясняется малой диффузионной длиной неосновных носителей. Максимальная вольтовая чувствительность составляет $5 \cdot 10^2 \text{ В/Вт}$, токовая — 5 мА/Вт .

Таким образом, получена информация о термоэлектрических и фотоэлектрических свойствах структур (пленка $p\text{-CuInSe}_2$)/(объемный кристалл $n\text{-CdS}$), которая свидетельствует о возможности использования гетероструктур для решения прикладных задач.

Список литературы

- [1] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, И.В. Бондарь, В.Ф. Гременюк. ФТП, **32** (4), 32 (1998).
- [2] *Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики*, под ред. Т. Коутса, Дж. Микина (М., Мир, 1988) с. 307.

- [3] М.А. Магомедов, Ю.В. Рудь. ФТП, **27** (2), 245 (1993).
- [4] М.-Р.А. Магомедов, Дж.Х. Амирханова, Ш.М. Исмаилов, П.П. Хохлачев, Р.С. Зубайруев. ЖТФ, **67** (3), 34 (1997).
- [5] M.-R.A. Magomedov, J.Kh. Amirchanova, Sh.M. Ismailov, P.P. Khokhlachev. *ATPC, Proc. 4th Asian Thermophysical Properties Conf.* (Токуо, 1995) A1 d3, p. 55.
- [6] М.А. Абдуллаев, Р.М. Гаджиева, Дж.Х. Магомедова, П.П. Хохлачев. Изв. РАН. Неорг. матер., **33** (3), 411 (1997).
- [7] И.И. Балмуш, З.И. Дашевский, А.И. Касиян. *Термоэлектрические эффекты в многослойных полупроводниковых структурах* (Кишинев, Штиинца, 1992) с. 144.
- [8] S.-H. Wei, A. Zunger. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2549 (1993).
- [9] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).

Редактор Л.В. Шаронова

Thermoelectrical and photoelectrical properties of $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ $p-n$ heterostructures prepared by a quasi-equilibrium deposition method

M.-R.A. Magomedov, Sh.M. Ismailov,
J.Kh. Magomedova, P.P. Khokhlachev

Institute of Physics,
Daghestan Science Center
of Russian Academy of Sciences,
367003 Makhachkala, Russia