

Получение и фотоэлектрические свойства гетеропереходов ZnO–Cu(In,Ga)Se₂

© В.Ф. Гременок⁺, Г.А. Ильчук*, С.Е. Никитин, В.Ю. Рудь^{†¶}, Ю.В. Рудь

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

⁺ Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук,
20072 Минск, Белоруссия

* Национальный университет „Львовська политехника“,
79013 Львов, Украина

[†] Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 14 апреля 2004 г. Принята к печати 28 апреля 2004 г.)

Методом магнетронного распыления мишени из ZnO с последующим осаждением на поверхность пленок Cu(In,Ga)Se₂ получены тонкопленочные гетеропереходы *n*-ZnO(Al)/*p*-Cu(In,Ga)Se₂. Исследованы фотоэлектрические свойства полученных гетеропереходов в естественном и линейно поляризованном излучении. Сделан вывод о возможностях применения бескадмиевых экологически безопасных гетероструктур в качестве высокоэффективных широкополосных фотопреобразователей естественного и линейно поляризованного излучения.

Физико-технологические исследования сложных алмазоподобных халькогенидов с решеткой халькопирита Cu(In,Ga)Se₂ привели к созданию солнечных элементов с рекордной для известных тонкопленочных фотопреобразователей квантовой эффективностью ($\eta \approx 19.2\%$) и экстраординарной радиационной стойкостью [1–3]. Активная область таких структур, как правило, включала гетероконтакты Cu(In,Ga)Se₂ с CdS [4,5]. Однако с учетом современных экологических норм возникает необходимость исключения из состава солнечных элементов высокотоксичного кадмия, и при этом, если отказаться от CdS, появляется возможность увеличения оптического пропускания в активную область структуры коротковолнового излучения. В этой связи, на наш взгляд, представляется интересным в широко используемых тонкопленочных солнечных элементах Cu(In,Ga)Se₂/CdS/ZnO исключить барьер Cu(In,Ga)Se₂/CdS, оставив в качестве преобразователя структуру Cu(In,Ga)Se₂/ZnO. Настоящая работа нацелена на решение этой проблемы и посвящена исследованию фотоэлектрических явлений в гетероконтактах *n*-ZnO(Al)/*p*-Cu(In,Ga)Se₂, полученных магнетронным осаждением тонких пленок ZnO(Al) на поверхность пленок твердого раствора Cu(In,Ga)Se₂.

1. При получении тонкопленочных гетеропереходов в качестве подложек использовались зеркальные пленки молибдена толщиной 1 мкм, осажденные на поверхность натрийсодержащего стекла. Выращивание пленок твердого раствора Cu(In,Ga)Se₂ (толщиной 2 мкм) осуществлялось методом молекулярных пучков каждого из входящих в его состав элементов (Cu, In, Ga и Se). Во время осаждения контролировалась плотность пучков каждого из элементов, температура подложки поддерживалась в диапазоне 540–550°C, а суммарное давление паров в реакторном объеме составляло $\sim (5-10) \cdot 10^{-6}$ мбар.

[¶] E-mail: rudvas@spbstu.ru

Микрозондовый рентгеноспектральный анализ полученных пленок Cu(In,Ga)Se₂ показал достаточно высокую однородность распределения каждого из элементов по поверхности и объему. Типичные экспериментальные данные по составу пленок приведены в таблице. Рентгеновские исследования показали, что выращенные мелкокристаллические пленки Cu(In,Ga)Se₂ — однофазные, имеют структуру халькопирита и текстурированы в кристаллографическом направлении [112]. На дифрактограммах этих пленок наряду с характерной для решетки халькопирита серией линий 112, 220/204, 312/116 и т. д. разрешаются также рефлексы сверхструктуры 101, 113, 211 и наблюдается тетрагональное расщепление дублета 116/312, что обычно соответствует образованию упорядоченной структуры халькопирита. Микроскопические исследования пленок Cu(In,Ga)Se₂ на растровом микроскопе Stereoscan-360 показали, что их поверхность является зеркально-гладкой и имеет плотно упакованную структуру. Последнее свидетельствует о получении однофазного вещества, что согласуется с данными рентгеновской дифракции. Из таблицы можно видеть, что концентрации образующих твердые растворы элементов в разных пленках, полученных методом молекулярных пучков, вообще говоря, различаются. Это свидетельствует о возможности в использованном методе выращивания пленок Cu(In,Ga)Se₂ контролировать атомарный состав по четырем элементам. Все полученные пленки Cu(In,Ga)Se₂ имеют проводимость *p*-типа.

Гетеропереходы ZnO(Al)/*p*-Cu(In,Ga)Se₂ получены методом магнетронного распыления в атмосфере аргона прессованной мишени из ZnO с добавкой 2.5% чистого алюминия [6]. Температура подложки в ходе осаждения пленок ZnO(Al) не превышала $\sim 50^\circ\text{C}$ при давлении в системе ~ 0.5 Па. Длительность процесса осаждения пленок ZnO(Al) на поверхность подложки *p*-Cu(In,Ga)Se₂ обычно составляла 2–4 ч. За счет изме-

Элементный состав пленок Cu(In,Ga)Se₂ и фотоэлектрические свойства гетеропереходов *n*-ZnO(Al)/*p*-Cu(In,Ga)Se₂ при *T* = 300 К

Номера структур	Концентрация, ат%				<i>R</i> ₀ , Ом	<i>S</i> _U ^m , В/Вт	<i>S</i> _T ^m , мА/Вт	$\Delta\hbar\omega$, эВ	δ , эВ	<i>E</i> _G , эВ	<i>P</i> _I , % ($\theta \approx 70^\circ$)
	Cu	In	Ga	Se							
B1	18.26	23.34	9.94	48.05	10 ³ –10 ⁵	30	0.04	1.6–1.9	1.17	1.17	5
B2	25.64	20.73	7.68	49.95	25–60	–	–	–	–	–	–
B3	12.03	32.55	4.81	50.61	10 ⁴ –10 ⁵	200	3	1.55	1.23	1.23	8
B4	19.27	21.61	10.50	42.60	10 ⁴	50	0.15	1.60	1.17	1.17	10

Примечание. Все пленки имеют проводимость *p*-типа.

нения давления аргона в процессе осаждения пленок *n*-ZnO достигался контроль концентрации свободных электронов, которая возрастала с увеличением давления аргона, и ее максимальное значение составляло $\sim 10^{20}$ см⁻³ при температуре *T* = 300 К. Пленки ZnO обычно проявляют хорошую адгезию в отношении поверхности Cu(In,Ga)Se₂, имеют зеркальную наружную поверхность и однородны по цвету, обусловленному интерференцией.

2. Согласно измерениям стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) все полученные гетеропереходы *n*-ZnO(Al)/*p*-Cu(In,Ga)Se₂ обнаруживают выпрямление. На рис. 1 представлена типичная ВАХ одного из полученных гетеропереходов, а в таблице приведены их некоторые фотоэлектрические параметры. Пропускное направление в полученных гетеропереходах отвечает положительной полярности внешнего смещения на пленке *p*-Cu(In,Ga)Se₂, что согласуется с приближенной зонной моделью гетероперехода. При напряжениях *U* ≈ 5 В в лучших гетеропереходах прямой ток превышает обратный в 40–50 раз (при *T* = 300 К).

При прямых смещениях *U* ≲ 0.5 В темновой ток гетеропереходов подчиняется известному диодному уравнению [7]

$$I = I_s(eU/e^{\beta kT} - 1), \quad (1)$$

где ток насыщения *I*_s ≈ 5 · 10⁻⁷ А при *T* = 300 К, а диодный коэффициент β ≈ 6–10, что позволяет высказать предположение о туннельно-рекомбинационной природе прямого тока.

С увеличением напряжения прямого смещения, *U* > 2 В, темновой ток при прямом смещении начинает следовать линейному закону

$$I = \frac{U - U_0}{R_0}, \quad (2)$$

где напряжение отсечки *U*₀ ≈ 1.8 В, а остаточное сопротивление *R*₀, как видно из таблицы, в полученных гетеропереходах занимает достаточно широкий диапазон, 25–10⁵ Ом, что предположительно следует приписать изменениям в составе пленок Cu(In,Ga)Se₂. Следует указать, что наиболее низкие значения *R*₀ соответствуют избытку меди в пленках Cu(In,Ga)Se₂ (таблица, образец В2), тогда как наиболее высокое сопротивление *R*₀ ≈ 10⁵ Ом наблюдается в гетеропереходах с высоким содержанием индия (таблица, образцы В1 и В3).

В диапазоне обратных смещений 0.1–0.5 В обратный ток изученных гетеропереходов описывается степенной зависимостью $I \propto U^m$, где показатель степени *m* ≈ 0.84 в интервале напряжений 0.1–0.5 В, а при *U* > 0.5 В несколько возрастает — до *m* ≈ 1.2. Близость показателя к единице может отвечать туннелированию носителей заряда или проявлению токов, ограниченных пространственным зарядом в режиме насыщения скорости [8,9].

3. Освещение полученных гетеропереходов приводит к возникновению фотонапряжения, знак которого всегда отвечает минусу на пленке *n*-ZnO(Al), что совпадает с направлением выпрямления. Знак фотонапряжения гетеропереходов не зависит от энергии падающих фотонов, координаты светового зонда (диаметр 0.2 мм) на поверхности, а также интенсивности излучения. Отмеченные выше свойства позволяют связать наблюдаемый фотовольтаический эффект с единственной активной областью, возникающей в результате контакта пленок

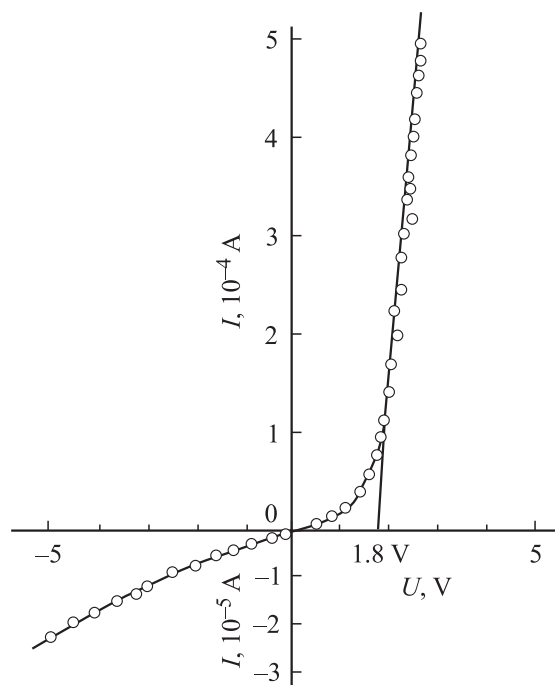


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика гетероперехода *n*-ZnO(Al)/*p*-Cu(In,Ga)Se₂ при *T* = 300 К. Образец В1. Пропускное направление соответствует положительной полярности внешнего смещения на пленке *p*-Cu(In,Ga)Se₂.

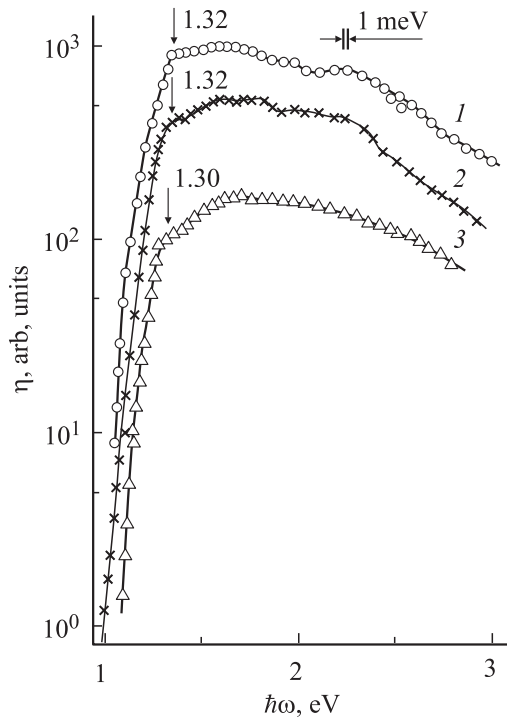


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования гетеропереходов $n\text{-ZnO(Al)}/p\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$ при $T = 300\text{ K}$ в неполяризованном излучении. Освещение со стороны пленки $n\text{-ZnO: Al}$. Номера образцов: 1 — В3, 2 — В4, 3 — В1. Для исключения наложения спектры смещены вдоль оси η .

ZnO и Cu(In,Ga)Se_2 . Максимальные вольтовая ($S_{U_i}^m$) и токовая (S_i^m) фоточувствительности полученных гетеропереходов приведены в таблице и всегда реализуются при освещении со стороны пленки $n\text{-ZnO}$. Наблюдаемые изменения значений максимальной фоточувствительности гетеропереходов, по-видимому, следует в первую очередь связывать со свойствами пленок Cu(In,Ga)Se_2 , которые определяются отклонениями от стехиометрии, а следовательно, параметрами технологического процесса.

Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η гетеропереходов $\text{ZnO(Al)}/\text{Cu(In,Ga)Se}_2$, определенной как отношение тока короткого замыкания к числу падающих фотонов, представлены на рис. 2. Из рисунка, в частности, видно, что спектры η полученных гетеропереходов при их освещении со стороны пленки ZnO(Al) оказались весьма схожими. Действительно, резкий длинноволновый рост фоточувствительности во всех гетеропереходах начинается при энергиях фотонов $\hbar\omega \geq 1\text{ эВ}$. В координатах $(\eta\hbar\omega)^2 - \hbar\omega$ длинноволновой рост фоточувствительности линеаризуется, что, согласно теории фундаментального поглощения в полупроводниках [7], позволяет сделать вывод о прямых межзонных оптических переходах в твердых растворах Cu(In,Ga)Se_2 и согласуется с результатом анализа спектров оптического поглощения в этих веществах [10]. Путем экстраполяции зависимо-

сти $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$ для полученных гетеропереходов были определены значения ширины запрещенной зоны E_G пленок Cu(In,Ga)Se_2 , которые приведены в таблице. Рост ширины запрещенной зоны пленок четверных твердых растворов относительно тройного соединения CuInSe_2 [10,11] связан с увеличением концентрации атомов Ga, тогда как наблюдаемые изменения E_G в различных пленках Cu(In,Ga)Se_2 (таблица) могут быть связаны с колебаниями в отклонении состава четверных фаз от стехиометрии. Эти колебания отражают влияние технологических параметров процессов выращивания на физические свойства четверных твердых растворов.

Из рис. 2 следует, что высокая фоточувствительность в полученных гетеропереходах проявляется в глубине фундаментального поглощения Cu(In,Ga)Se_2 . В таблице указан спектральный диапазон высокой фоточувствительности $\Delta\hbar\omega$ нескольких структур при освещении со стороны ZnO . Видно, что в некоторых гетеропереходах высокая фоточувствительность наблюдается в достаточно протяженной области энергии фотонов, как, например, в образце В1 (таблица). Иногда максимум фоточувствительности достигается при определенной для конкретного гетероперехода энергии фотонов; такая особенность реализуется в спектрах фоточувствительности гетеропереходов В3 и В4 (таблица).

Широкополосный характер спектров $\eta(\hbar\omega)$ в полученных тонкопленочных гетеропереходах свидетельствует о высоком качестве их гетерограницы. Из таблицы также видно, что полная ширина спектров фоточувствительности на полувысоте (δ) гетеропереходов $n\text{-ZnO(Al)}/p\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$ достигает высоких значений, 1.15–1.47 эВ, которые необходимы для создания высокоэффективных фотопреобразователей.

При освещении гетеропереходов линейно поляризованным излучением вдоль нормали к приемной поверхности $n\text{-ZnO(Al)}$ было показано, что изменения пространственной ориентации вектора электрического поля световой волны не сказываются на величине фоточувствительности гетеропереходов $n\text{-ZnO(Al)}/p\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$. Это свидетельствует об отсутствии естественного фотоплекроизма из-за изотропного характера фотоактивного поглощения в компонентах структуры и, в первую очередь, по причине мелкокристалличе-

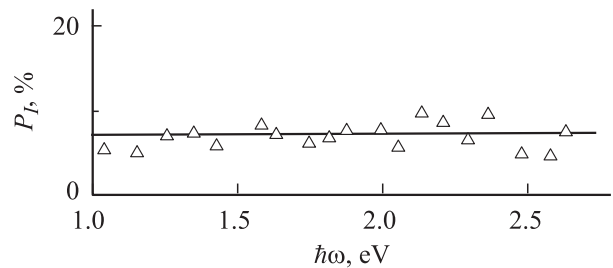


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента наведенного фотоплекроизма гетероперехода $n\text{-ZnO(Al)}/p\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$ при $T = 300\text{ K}$. Образец В3. $\theta \approx 70^\circ$, освещение со стороны пленки ZnO .

ского строения тонких пленок Cu(In,Ga)Se₂ и ZnO. Фотоплеохроизм в таких объектах обычно возникает при наклонном падении линейно поляризованного излучения на их приемную поверхность [12]. На рис. 3 приведена типичная спектральная зависимость коэффициента наведенного фотоплеохроизма P_I одного из полученных гетеропереходов при освещении со стороны пленки ZnO(Al) и угле падения $\theta = 70^\circ$. Видно, что во всей области fotocувствительности гетероперехода коэффициент наведенного фотоплеохроизма практически постоянный, а его величина оказалась существенно ниже теоретической оценки ($P_I \approx 30\%$ при $\theta = 70^\circ$ согласно [12]), полученной при использовании показателя преломления для ZnO из работы [11]. Сам по себе факт значительного понижения коэффициента P_I по отношению к теоретическому значению во всей области fotocувствительности свидетельствует о достижении в полученных гетеропереходах n -ZnO(Al)/ p -Cu(In,Ga)Se₂ достаточно высокого уровня просветления, необходимого для обеспечения высокой эффективности фотопреобразования.

Таким образом, получены бескадмиевые fotocувствительные гетеропереходы ZnO/Cu(In,Ga)Se₂, в которых пленка ZnO одновременно выполняет роль барьера и просветляющего покрытия, что представляет интерес для создания экологически безопасных тонкопленочных фотопреобразователей на основе халькопиритных материалов A^IB^{III}C₂^{VI}.

Работа поддержана грантом ИНТАС 2001-283 и Программой фундаментальных исследований ОФН РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“.

Список литературы

- [1] V. Nadenau, D. Braunder, D. Hariskos, M. Keiser, Ch. Köble, A. Oberacker, M. Ruckh, U. Ruhle, R. Schaffler, D. Schmid, T. Walter, S. Zweigart, H.W. Schock. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **3**, 363 (1995).
- [2] U. Rau, H.W. Schock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **1**, 277 (2001).
- [3] A. Jasenek, U. Rau. *J. Appl. Phys.*, **90**, 650 (2001).
- [4] D. Hariscos, M. Ruckh, U. Ruhle, T. Walter, H.W. Schock, J. Hedstrom, L. Stolt. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **41/42**, 345 (1996).
- [5] D. Braunder, D. Hariskos, T. Walter, H.W. Schock. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **40**, 97 (1996).
- [6] С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев, И.К. Полушина, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков. *ФТП*, **37**, 1329 (2003).
- [7] S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley-Interscience Publ., N.Y., 1981).
- [8] E. Hernandez. *Crest. Res. Technol.*, **13**, 385 (1998).
- [9] Г. Ламперт, П. Марк. *Инжекционные токи в твердых телах* (М., Мир, 1973).
- [10] T.J. Coutts, L.L. Kazmerski, S. Wagner. *Copper Indium Diselenide for Photovoltaic Applications* (Amsterdam, Pergamon Press, 1986).
- [11] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой (М., Наука, 1979).
- [12] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **33**, 513 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

Fabrication and photovoltaic properties of heterojunctions ZnO–Cu(In,Ga)Se₂

V.F. Gremenok⁺, G.A. Il'chuk*, S.E. Nikitin, V.Yu. Rud'[†], Yu.V. Rud'

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
⁺ Institute of Solid State Physics
and Physics of Semiconductors,
National Academy of Sciences of Belarus
^{*} National University „Lviv's'ka Politehnika“,
79013 Lvov, Ukraine
[†] St. Petersburg State Polytechnical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Thin film heterojunctions n -ZnO(Al)/ p -Cu(In,Ga)Se₂ have been obtained by the method of the magnetron sputtering. Photovoltaic properties of the heterojunctions obtained in unpolarized and linearly polarized light have been studied. Conclusion on a cadmium-free ecologically safe photoconverter application is drawn.