

# Фоточувствительность гетерофотоэлементов ZnO / CdS / Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> при $\gamma$ -облучении

© В.В. Емцев, Ю.А. Николаев, Д.С. Полоскин, В.Ю. Рудь\*<sup>¶</sup>, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, М.В. Якушев<sup>+</sup>

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

\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

<sup>+</sup> Strathclyde University,  
G 40 NG, Glasgow, UK

(Получена 6 мая 2005 г. Принята к печати 12 мая 2005 г.)

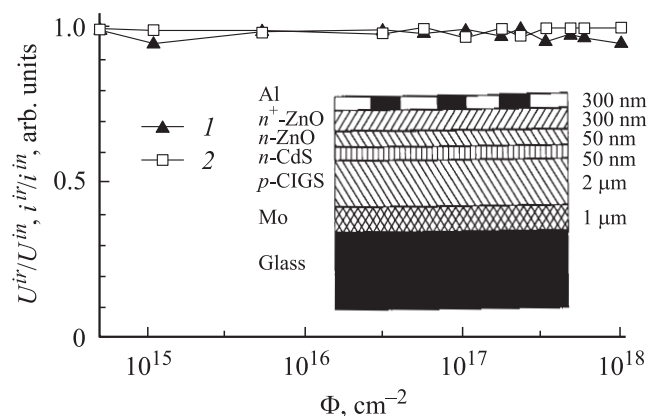
Исследовано влияние  $\gamma$ -облучения ( $\text{Co}^{60}$ ) на фотопреобразование тонкопленочных гетерофотоэлементов ZnO / CdS / Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> в естественном и линейно поляризованном излучении. Показано, что проникающее  $\gamma$ -облучение структур при комнатной температуре практически не оказывает влияния на фотоэлектрические параметры тонкопленочных гетерофотоэлементов вплоть до потоков  $\Phi \approx 1.1 \cdot 10^{18}$  квант/см<sup>2</sup>. Сделан вывод о возможностях использования гетерофотоэлементов ZnO / CdS / Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> в условиях высокого радиационного фона.

Вовлечение электронных аналогов бинарных соединений A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup> — тройных алмазоподобных полупроводников A<sup>IV</sup>B<sup>III</sup>C<sub>2</sub><sup>VI</sup> и их твердых растворов — в исследования и разработки тонкопленочных фотопреобразователей солнечного излучения обеспечило прорыв в этой актуальной области. Действительно, именно на тонкопленочных гетерофотоэлементах ZnO / CdS / Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> были установлены рекордные для этого типа фотопреобразователей значения квантовой эффективности (~ 19.2%) [1] и экстраординарная радиационная стойкость [2–5]. Природа последнего феномена до конца еще не выяснена и предположительно связывается с отжигом образующихся в Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) радиационных дефектов [2]. Поэтому изучение влияния облучения высокоэнергетическими частицами и жестким проникающим излучением на физические свойства полупроводников A<sup>IV</sup>B<sup>III</sup>C<sub>2</sub><sup>VI</sup> и солнечных элементов на их основе в последнее время быстро расширяется. Настоящая работа принадлежит этому актуальному направлению и посвящена изучению влияния  $\gamma$ -облучения на фотоэлектрические свойства тонкопленочных структур ZnO / CdS / CIGS как в естественном, так и в линейно поляризованном излучении.

Исследованные тонкопленочные солнечные элементы ZnO / CdS / CIGS площадью ~ 0.5 мм<sup>2</sup>, схематическое изображение которых дано на рис. 1, были выращены в IPE (Stuttgart, Germany).<sup>1</sup> В исходном (до облучения) состоянии структуры ZnO / CdS / CIGS характеризовались квантовой эффективностью фотопреобразования  $\eta^{in} \approx 13\text{--}14\%$  (AM 1.5) и напряжением холостого хода  $U^{in} \approx 620$  мВ при  $T = 300$  К.  $\gamma$ -облучение осуществлялось от источника  $\text{Co}^{60}$  с интенсивностью ~  $3.2 \cdot 10^{11}$  фотон/см<sup>2</sup> · с, причем во время облучения структуры находились в нормальной среде, а их температура не превышала ~ 30°С. После облучения структур

в течение заданного времени производились измерения фотонапряжения холостого хода  $U^{ir}$  и тока короткого замыкания  $i^{ir}$ , спектров относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta^{ir}(\hbar\omega)$  в естественном и линейно поляризованном излучении (ЛПИ), а также зависимости коэффициента наведенного фотолюминесценции  $P_I$ , от угла падения  $\theta$  и энергии падающих фотонов  $\hbar\omega$ .

На рис. 1 приведены типичные зависимости фотонапряжения холостого хода и тока короткого замыкания одного из солнечных элементов ZnO / CdS / CIGS от плотности потока  $\Phi$  падающих на него  $\gamma$ -квантов. Видно, что в широком диапазоне изменения  $\Phi$  вплоть до ~  $1.1 \cdot 10^{18}$  квант/см<sup>2</sup> фотонапряжение холостого хода и ток короткого замыкания остаются практически неизменными. Это обстоятельство дает основания сделать вывод о том, что тонкопленочные солнечные гетерофотоэлементы ZnO / CdS / CIGS могут эксплуатироваться в условиях высоких потоков  $\gamma$ -излучения, когда в фото-



**Рис. 1.** Зависимости фотонапряжения холостого хода (1) и фототока короткого замыкания (2) гетерофотоэлемента ZnO / CdS / CIGS от дозы облучения  $\gamma$ -квантами при  $T = 300$  К. На вставке — схематическое изображение структуры ZnO / CdS / CIGS.

<sup>¶</sup> E-mail: rudvas@spbstu.ru

<sup>1</sup> Авторы признательны проф. Н.В. Шокк за предоставление структур ZnO / CdS / CIGS для исследований.

Фотоэлектрические свойства гетерофотоэлементов ZnO/CdS/CIGS при  $\gamma$ -облучении

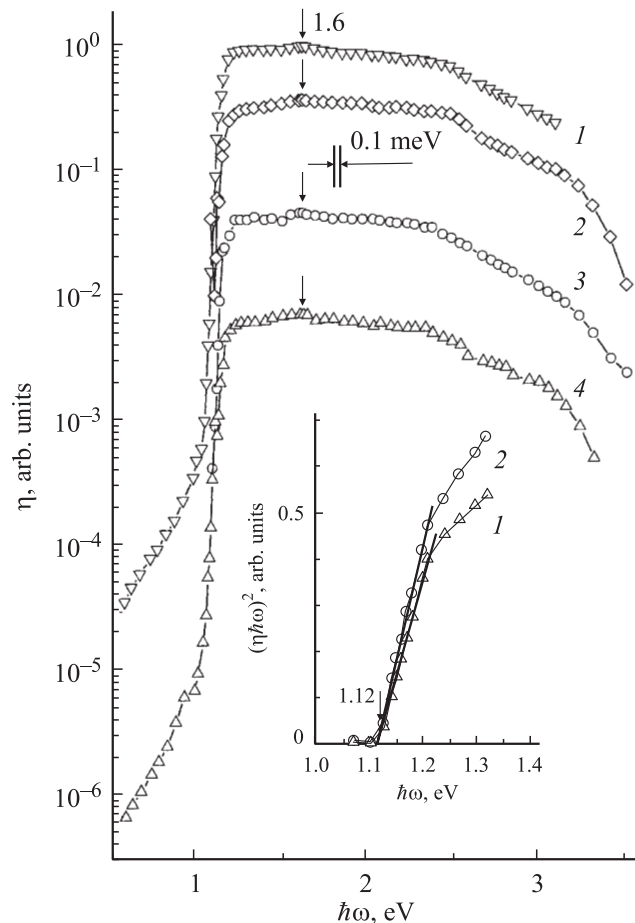
$D$ , квант/см <sup>2</sup>	$\hbar\omega^m$ , эВ	$\delta$ , эВ	$S^*$ , эВ <sup>-1</sup>	$E_G$ , эВ	$P_I$ , % ( $\theta = 70^\circ$ )
0	1.6	1.46	58	1.12	10
$1.8 \cdot 10^{17}$	1.6	1.44	77	1.12	9
$2.45 \cdot 10^{17}$	1.6	1.43	58	1.12	9
$1.1 \cdot 10^{18}$	1.6	1.44	46	1.12	6

преобразователях на основе широко используемых в полупроводниковой электронике Si и GaAs под влиянием проникающей радиации возникают необратимые изменения физических свойств и, как следствие, приборы на основе элементарных и бинарных полупроводников выходят из строя [6–8].

Слабое влияние облучения  $\gamma$ -квантами на свойства гетерофотоэлементов ZnO/CdS/CIGS позволило провести детальные измерения спектров относительной квантовой эффективности фотообразования  $\eta(\hbar\omega)$  в широкой области потоков  $\gamma$ -квантов (рис. 2). Видно, что вплоть до потоков  $\Phi = 1.1 \cdot 10^{18}$  квант/см<sup>2</sup> спектральный контур не только не претерпевает существенных изменений, но и сохраняет все его детали. Действительно, независимо от величины  $\Phi$  рост  $\eta$  начинается с  $\hbar\omega \geq 0.5$  эВ. Этот рост fotocувствительности до энергии фотонов  $\hbar\omega \approx 1$  эВ происходит сравнительно медленно, и ему можно сопоставить крутизну  $(\delta \ln \eta)/(\delta \hbar\omega) \approx 4\text{--}5$  эВ<sup>-1</sup>, причем уровень fotocувствительности при  $\hbar\omega < 1$  эВ слабо зависит от величины  $\Phi$ . При  $\hbar\omega > 1.04$  эВ в спектрах  $\eta(\hbar\omega)$  наступает быстрый экспоненциальный рост fotocувствительности, которому можно сопоставить более высокую крутизну  $S^* = 50\text{--}80$  эВ<sup>-1</sup> (см. таблицу), что характерно для прямых межзонных переходов в энергетическом спектре твердого раствора CuIn<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.1</sub>Se<sub>2</sub>. Из таблицы видно, что значения  $S^*$  обнаруживают сложную зависимость от  $\Phi$  и это может свидетельствовать о влиянии  $\gamma$ -облучения на размытие краев свободных зон электрическими полями заряженных дефектов, которые определяют влияние переходов с участием хвостов плотности состояний.

Длинноволновый край  $\eta(\hbar\omega)$  гетерофотоэлементов до и после облучения спрямляется в координатах  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$  (рис. 2), что соответствует прямым межзонным оптическим переходам в четверных твердых растворах. Экстраполяция  $(\eta\hbar\omega)^2 \rightarrow 0$  в соответствии с теорией межзонного поглощения [9] дает возможность определить ширину запрещенной зоны использованных при получении гетерофотоэлементов ZnO/CdS/CIGS твердых растворов CIGS  $E_G = 1.12$  эВ при  $T = 300$  К. Из таблицы видно, что значение  $E_G = 1.12$  эВ при  $T = 300$  К, определенное из спектров фотоактивного поглощения в гетерофотоэлементах, оказалось нечувствительным к потоку  $\gamma$ -облучения  $\Phi$  (см. таблицу) и всецело определяется атомным составом твердого раствора. Следовательно, можно предположить, что  $\gamma$ -облучение не вызывает распада твердого раствора.

Из спектров  $\eta(\hbar\omega)$  (рис. 2) хорошо видно, что в достаточно широком диапазоне энергий фотонов от 1.2 до 2.2 эВ величина fotocувствительности гетерофотоэлементов ZnO/CdS/CIGS сохраняется на высоком уровне и не зависит от потока  $\gamma$ -квантов. Из спектров fotocувствительности (рис. 2) и таблицы также следует, что энергетическое положение абсолютного максимума fotocувствительности  $\hbar\omega^m = 1.6$  эВ не зависит от потока  $\gamma$ -излучения. Еще необходимо подчеркнуть, что отношение величины максимальной fotocувствительности в глубине фундаментального поглощения CIGS к fotocувствительности гетерофотоэлементов в области поглощения на точечных дефектах решетки в пленке CIGS оказалось очень высоким  $(1\text{--}2) \cdot 10^4$  и, что особенно важно, это отношение практически не зависит от величины  $\Phi$  вплоть до  $1.1 \cdot 10^{18}$  квант/см<sup>2</sup>. Это обстоятельство позволяет высказать мнение о том, что в результате облучения гетерофотоэлементов уровень фотоактивного поглощения в CIGS с участием глубоких акцепторных центров с энергией активации  $E_a \approx 0.5\text{--}0.6$  эВ и соот-



**Рис. 2.** Спектры относительной квантовой эффективности фотообразования гетерофотоэлемента ZnO/CdS/CIGS в зависимости от дозы облучения при  $T = 300$  К ( $\Phi$ , квант/см<sup>2</sup>: 1 — 0, 2 —  $1.8 \cdot 10^{17}$ , 3 —  $2.45 \cdot 10^{17}$ , 4 —  $1.1 \cdot 10^{18}$ ). Для исключения наложения спектры  $\eta(\hbar\omega)$  смещены параллельно оси ординат. На вставке — зависимости  $(\eta\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$ . Обозначения у кривых те же, что и на основном рисунке.

ветственно их концентрация слабо зависят от потока  $\gamma$ -излучения. Подчеркнем, что это предположение согласуется с экспериментальными зависимостями  $U^{ir}$  и  $i^{ir}$  от  $\Phi$  (рис. 1, кривые 1 и 2).

На коротковолновой части спектров  $\eta(\hbar\omega)$  как необлученных (рис. 2, кривая 1), так и  $\gamma$ -облученных (рис. 2, кривые 2–4) гетерофотоэлементов ZnO/CdS/CIGS, можно выделить также перегибы при  $\hbar\omega_1 = 2.5$  эВ и  $\hbar\omega_2 = 3.1$  эВ, энергетическое положение которых по шкале энергий согласуется с шириной запрещенной зоны широкозонных пленок CdS и ZnO [10]. Это обстоятельство дает основание сопоставить указанные спектральные особенности с межзонным поглощением в указанных соединениях A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>. В таблице приведены также значения полной ширины спектров  $\eta(\hbar\omega)$  на их полувысоте  $\delta$ , которые достаточно высокие и практически не зависят от величины использованных потоков  $\gamma$ -облучения. Тот факт, что высокая величина  $\delta \approx 1.44$  эВ в исследованных гетерофотоэлементах практически нечувствительна к  $\gamma$ -облучению, позволяет высказать также предположение относительно достаточно высокого качества интерфейса в исследованных гетерофотоэлементах.

При освещении гетерофотоэлементов ZnO/CdS/CIGS линейно поляризованным излучением во всей области их фоточувствительности в зависимостях квантовой эффективности фотопреобразования от угла падения  $\theta$  в поляризациях, когда вектор электрического поля световой волны **E** параллелен ( $\eta^p$ ) или перпендикулярен плоскости падения ЛПИ ( $\eta^s$ ), обнаруживается максимум для обеих поляризаций при  $\theta \neq 0$  (рис. 3, кривые 1 и 2). Согласно [11–13], эта особенность позволяет сделать вывод о том, что в тонкопленочном гетерофотоэлементе для излучений *s*- и *p*-поляризаций в результате интерференционного просветления достигается снижение потерь на отражение и по этой причине происходит одновременный рост  $\eta^s$  и  $\eta^p$  в окрестности псевдобрюстеровского угла (рис. 3, кривые 1 и 2). Угловая зависимость коэффициента наведенного фотополюхроизма, как видно из рис. 3 (кривые 3 и 4), подчиняется квадратичному закону  $P_I \propto \theta^2$  во всем спектральном диапазоне фоточувствительности структур ZnO/CdS/CIGS. При этом, как видно из рис. 3, экспериментальные зависимости  $P_I$  от энергии фотонов как до, так и после  $\gamma$ -облучения структур ZnO/CdS/CIGS  $\gamma$ -квантами (рис. 4, кривые 1–3) расположились значительно ниже, чем расчетная зависимость  $P_I(\hbar\omega)$  (рис. 3, кривая 4). Обнаруженное понижение  $P_I$  относительно расчетной зависимости  $P_I(\hbar\omega)$  свидетельствует о влиянии интерференционного просветления пленкой ZnO во всем диапазоне высокой фоточувствительности структур ZnO/CdS/CIGS. Критерием полного широкополосного просветления, согласно [13], является условие  $P_I \equiv 0$ . Следовательно, согласно данным исследований спектров  $P_I(\hbar\omega)$ , для дальнейшего повышения эффективности фотопреобразования необходимо разработать методику создания просветляющих пленок, при которых будет

выполнено условие  $P_I \equiv 0$ . Кроме этого, из рис. 4 следует важный вывод о том, что сильное облучение этих структур  $\gamma$ -квантами до потоков  $\Phi \approx 1.1 \cdot 10^{18}$  квант/см<sup>2</sup> не только не повышает, но, напротив, даже смещает экспериментальный спектр  $P_I(\hbar\omega)$  в направлении  $P_I \rightarrow 0$ , что не противоречит зависимостям параметров  $U^{ir}$  и  $i^{ir}$  от  $\Phi$  (рис. 1).

Таким образом, обнаружено, что фотонапряжение, фототок короткого замыкания и коэффициент наведенного фотополюхроизма гетерофотоэлементов ZnO/CdS/CIGS при  $\gamma$ -облучении, вплоть до потоков  $\Phi \approx 1.1 \cdot 10^{18}$  квант/см<sup>2</sup>, сохраняются практически неизменными, что свидетельствует о высокой радиационной стойкости таких фотопреобразователей и демонстрирует возможность их использования в условиях жесткого проникающего излучения.

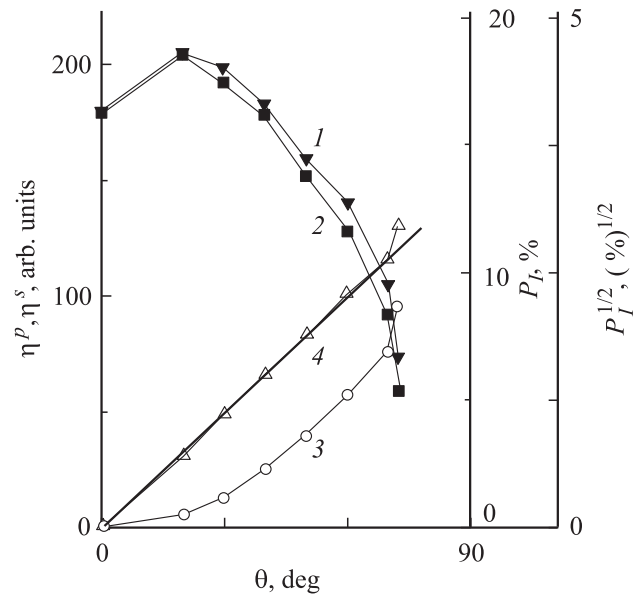


Рис. 3. Зависимости квантовой эффективности фотопреобразования (1 —  $\eta^p$ , 2 —  $\eta^s$ ) и коэффициента наведенного фотополюхроизма 3 —  $P_I$ , 4 —  $(P_I)^{1/2}$  от угла падения линейно поляризованного излучения на приемную плоскость ZnO гетерофотоэлемента ZnO/CdS/CIGS при  $T = 300$  К.  $\hbar\omega = 2.07$  эВ.

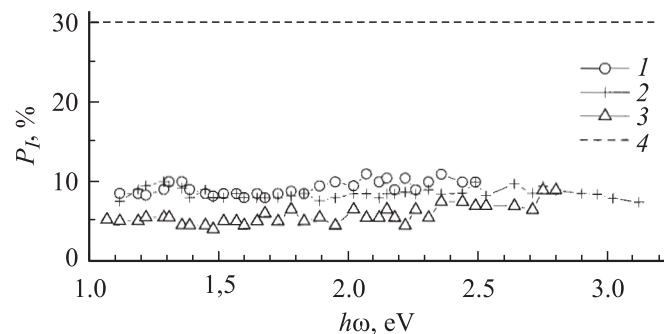


Рис. 4. Спектры коэффициента наведенного фотополюхроизма гетерофотоэлемента ZnO/CdS/CIGS в зависимости от потока облучения  $\gamma$ -квантами при  $T = 300$  К. ( $\Phi$ , квант/см<sup>2</sup>: 1 — 0, 2 —  $2.45 \cdot 10^{17}$ , 3 —  $1.1 \cdot 10^{18}$ , 4 — расчет [13].  $\theta = 70^\circ$ ).

Работа поддержана грантом INTAS (проект № 2001-283) и программой ОФН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“.

## Список литературы

- [1] O. Landberg, M. Edoff, L. Stolt. ISES 2003. *Abstract Book. Solar World Congress*. June 14–19, 2003 (Göteborg, Sweden, 2003) p. 57.
- [2] A. Jasenek, U. Rau, K. Weinert, I.M. Kotschau, G. Hanna, G. Voorwinden, M. Powalla, H.W. Shock, J.H. Werner. *Thin Sol. Films*, **287**, 228 (2001).
- [3] A. Jasenek, U. Rau. *J. Appl. Phys.*, **90**, 650 (2001).
- [4] K.S. Ramajah, V.S. Raju, A.K. Bhatnagar, F.Sh. Juang, Y.K. Su. *Mater. Lett.*, **45**, 251 (2000).
- [5] T. Tanaka, T. Ohshima, S. Okada, A. Wakahara, A. Yoshida. *J. Appl. Phys.*, **39**, 192 (2000).
- [6] В.С. Вавилов, Н.П. Кекелидзе, Л.С. Смирнов. *Действие излучений на полупроводники* (М., Наука, 1988).
- [7] *Физические процессы в облученных полупроводниках*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1977).
- [8] *Вопросы радиационной технологии полупроводников*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1980).
- [9] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).
- [10] *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник, под ред. А.В. Новоселовой (М., Наука, 1977).
- [11] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', T. Walter, H.W. Shock. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, № 152, 971 (1998).
- [12] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', H.W. Shock. *Inst. Phys. Sol. St. Phenomena*, **67–68**, 971 (1998).
- [13] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **33**, 513 (1998).

Редактор Л.В. Беляков

## Photosensitivity of ZnO / CdS / Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterophotoelements at $\gamma$ -irradiation

V.V. Emtsev, Yu.A. Nikolaev, D.S. Poloskin, V.Yu. Rud'\*,  
Yu.V. Rud', E.I. Terukov, M.V. Yakushev<sup>+</sup>

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* St. Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

<sup>+</sup> Strathclyde University,  
G 40 NG, Glasgow, UK

**Abstract** Photosensitivity of ZnO / CdS / Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film heterophotoelement in native and linearly polarized light were investigated at  $\gamma$ -irradiation <sup>60</sup>Co at first time. It is shown that  $\gamma$ -irradiation at  $T = 300$  K practically is not influence on the photoelectrical parameters of these thin film heterojunctions up to the dose  $\Phi \approx 1.1 \cdot 10^{18}$  quant/cm<sup>2</sup>. One can conclude about the possibilities of use ZnO / CdS / CIGS thin-film heterophotoelements at high radiation phone.