

УДК 54.01

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ
CUINGASE₂-CDZN(SN)S, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ РАСТВОРА**

Джафаров М.А., Насиров Е.Ф., Джахангирова С.А.

Бакинский государственный университет, Баку, e-mail: maarif.jafarov@mail.ru

Абстракт – созданы и исследованы некоторые свойства пленочных фотоэлементов с ГП CuInGaSe₂-CdZn(Sn)S, полученных методом осаждения из раствора в едином технологическом цикле. Проведенные исследования подтвердили предположение о сильной зависимости состава и свойств пленок CdZn(Sn)S от условий осаждения. Установлено, что для получения пленочных фотоэлементов с ГП CuInGaSe₂-CdZn(Sn)S необходим выбор стабильного раствора и дополнительный отжиг в атмосфере.

Ключевые слова: химическое осаждение, пленки CdZn(Sn)S, гетеропереходы, фотоэлементы

**PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF CUINGASE₂-CDZN(SN)S
HETEROJUNCTIONS, PRECIPITATION FROM SOLUTION**

Jafarov M.A., Nasirov E.F., Jahangirova S.A.

Baku State University, Baku, e-mail: maarif.jafarov@mail.ru

Abstract – created and investigated some properties of thin film solar cells with CuInGaSe₂-CdZn(Sn)S heterojunction, obtained by precipitation from solution in a single technological cycle. Studies have confirmed the strong dependence of the composition and properties of the CdZn(Sn)S films, on the conditions of deposition. It was found that for film solar cells with CuInGaSe₂-CdZn(Sn)S heterojunction necessary to choose a stable solution and optional annealing atmosphere.

Keywords: chemical deposition, CdZn(Sn)S thin film, heterojunction, photo cells

В последние годы возобновились интенсивные исследования ГП CuInGaSe₂-CdZn(Sn)S в связи с возможностью создания на их основе наиболее экономических и относительно эффективных ФП [1–4]. При этом экономичность структуры определяется технологией изготовления и стоимостью исходного материала.

Электрооптические свойства гетеропереходов нашли практическое применение в фототранзисторах и в солнечных элементах. Однако, физика и техника гетеропереходов имеют и большие перспективы в другом важном аспекте. Они очень интересны для создания, исследования и практического применения неидеальных гетеропереходов. Такие структуры образованы поликристаллическими полупроводниками с несовпадающими константами кристаллических решеток, зачастую и различных решеточных симметрий. В неидеальных гетеропереходах наблюдается большой набор различных эффектов и явлений, связанных с различными свойствами полупроводников по обе стороны границы, а также с появлением большого количества электрически активных дефектов на гетерогранице, принимающих участие в токопереносе, поглощении и излучении световых квантов. Перспективность практического применения неидеальных гетеропереходов связана, в первую очередь, с более экономичной технологией создания поликристаллических

гетероструктур в сравнении с монокристаллическими. Одним из направлений в изучении неидеальных гетеропереходов является возможность применения критериев, разработанных в классической фотографической сенситометрии, к преобразователям оптического изображения в электрический сигнал на основе гетероперехода CuInGaSe₂-CdZn(Sn)S.

Система CuInGaSe₂-CdZn(Sn)S представляет собой неидеальный анизотипный гетеропереход, у которого различие постоянных кристаллических решеток контактирующих полупроводников CdZn(Sn)S (5.832 Е) и CuInGaSe₂ (5.601 Е) составляет 4%. Столь значительное различие периодов решеток при формировании гетероперехода создает высокую плотность дислокаций несоответствия на поверхности раздела. Оборванные связи в дислокациях приводят к появлению энергетических уровней в запрещенной зоне, ответственных за захват носителей или за их рекомбинацию и оказывают существенное влияние на перенос заряда через обедненную область. Типичные кривые спектрального распределения тока короткого замыкания гетеропереходов с различным химическим составом базового слоя обусловлены разделением носителей заряда потенциальным барьером.

Нами созданы и исследованы некоторые свойства пленочных фотоэлементов с ГП CuInGaSe₂-CdZn(Sn)S. При этом изучаемые

гетеропереходы получены методом осаждения из раствора в едином технологическом цикле. В результате проведенных исследований было установлено, что оптимальные концентрации составляют для CdCl_2 1,8 г/л, для тиомочевины – 15,2 г/л и для гидроксида натрия – 1,8 г/л, которые позволили получить пленку CdS толщиной 700–900 Å. При исследовании процесса осаждения CdZn(Sn)S в виде тонкой пленки на стеклянную подложку с покрытием пленкой ИТО (indium tin oxide) было установлено, что при однократном нанесении на подложку CdZn(Sn)S из водного раствора, частичным замещением хлорида кадмия хлоридом цинка, покрытие имело вид тонкой ровной пленки с зернами размером 0,5–1 мкм.

Установлено, что с увеличением содержания Zn в базовом материале напряжение холостого хода U_{xx} фотоэлемента увеличивается, а ток короткого замыкания уменьшается. Использование в качестве базового материала твердых растворов CdZn(Sn)S обуславливает увеличение потенциального барьера на контакте. С другой стороны, уменьшается несоответствие постоянных решеток контактирующих материалов, что приводит к уменьшению плотности состояний на границе раздела ГП, а также скорости деградации [9]. Основными причинами относительно низких значений КПД изучаемых фотоэлементов скорее всего, являются невысокое напряжение холостого хода и большое последовательное сопротивление образца, что обусловлено технологическими особен-

ностями получения гетеропереходов. Ток короткого замыкания $J_{\text{к.з.}}$ при этом ограничивается последовательным сопротивлением, а его зависимость от интенсивности падающего на изучаемую структуру света является суперлинейной, а зависимость $U_{\text{х.х.}}$ от интенсивности света отличается от логарифмической. Поэтому с увеличением интенсивности освещения КПД ГП $\text{CuInGaSe}_2\text{-dZn(Sn)S}$ увеличивается.

Проведенные нами исследования показывают, что физические свойства изучаемых ГП, как продукты реакции замещения, являются функцией свойств базового материала.

При химическом формировании ГП могут возникать микроучастки скопления меди, которые заметно ухудшают свойства ГП. Проведенное при этом ТО приводит к диффузии атомов меди из этих микрообластей и соответственно к разрыву шунтирующих каналов линии. В результате чего шунтирующее сопротивление возрастает, а также повышается коэффициент выпрямления изучаемых структур. Повышение фотоответа в длинноволновой области спектрального распределения фоточувствительности указывает на тот факт, что диффундирующие атомы меди в приповерхностном слое создают уровни акцепторного типа.

На рис. 1 изображена детальная зонная диаграмма гетеропереходов. Значения основных параметров перехода, использованные в этой диаграмме, были определены экспериментально.

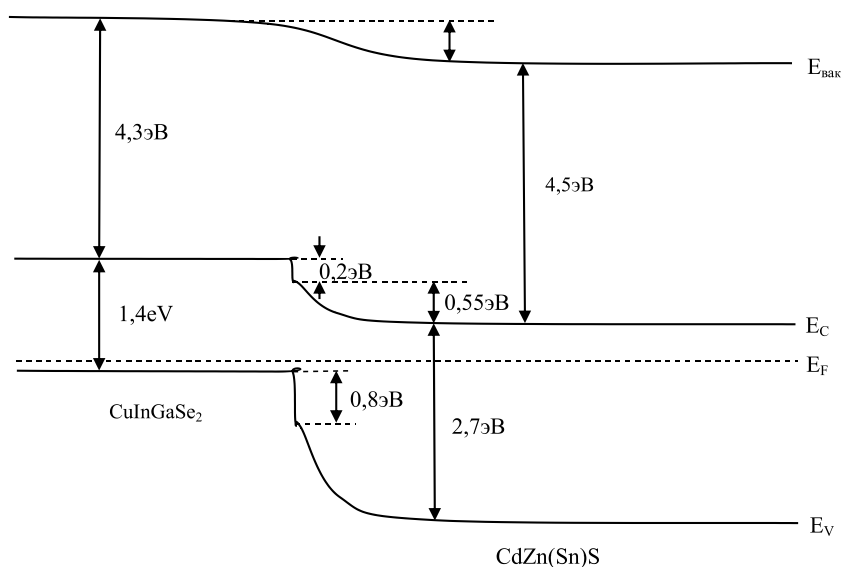


Рис. 1. Энергетическая зонная диаграмма гетероперехода $\text{CuInGaSe}_2\text{-CdZn(Sn)S}$. $X = 0,25$

Установлено, что выпрямляющие свойства, созданных нами на основе CdZn(Sn)S гетеропереходов улучшаются с повышением температуры ТО. Темновые ВАХ обоих типов гетеропереходов в зависимости от режима ТО приведены на рис. 2. Установлено, что для изотипных структур максимальное значение коэффициента выпрямления ($\kappa = 700$) наблюдается после ТО на открытом воздухе при 350 °С в течение $\tau = 7$ мин, а для анизотипных структур ($\kappa = 1300$) при 380 °С в течение $\tau = 8$ мин (рис. 2). При этом значение шунтирующего сопротивления изучаемых гетеропереходов резко уменьшается, что указывает на интенсивную кристаллизацию пленок CdZn(Sn)S и формирование перехода. Однако слишком длительная ТО при относительно высоких температурах ($t > 380$ °С, $\tau > 10$ мин) приводит к уменьшению значения коэффициента выпрямления.

При относительно малых значениях приложенного к структурам внешнего напряжения в пропускном направлении экспоненциальный участок ВАХ гетеропереходов в области напряжений вплоть до 0,6 В достаточно хорошо описывается уравнением

$$I = I_0 \exp(eV / \beta kT)$$

при $\beta = 1,2 \div 3$, что указывает на осуществление генерационно-рекомбинационных процессов в области пространственного заряда. При $U \geq (0,68 \div 0,8)$ В в ВАХ наблюдается линейный участок, что позволяет определить токовое напряжение отсечки (U_d). Установлено, что для гетеропереходов с $x = 0,7$, величина U_d составляет 0,5 В и 0,63 В, соответственно. ВАХ изучаемых структур подчиняется степенному закону $I \sim U^m$ (где $m \geq 2$), что может объясняться инжекцией носителей тока в объем CuInGaSe₂.

В обратном направлении при относительно малых значениях приложенного напряжения ВАХ подчиняется линейному ($I \sim U$), а при более высоких напряжениях – степенному ($I \sim U^m$) закону. В обратном направлении ВАХ изучаемых структур при относительно низких напряжениях ($V \leq 1 \div 3$ В) подчиняется линейному, а при более больших – экспоненциальному закону:

$$I \cong (V_d - V) \exp[A / \sqrt{V_d - V}],$$

где A – некоторая константа, зависящая от параметров полупроводникового материала.

Для обеспечения возможности детального анализа механизма токопрохождения в исследуемых гетеропереходах нами были

измерены также их темновые и световые ВАХ при различных температурах.

Характерные кривые вольтфарадных характеристик (ВФХ) не подвергнутых ТО структур при 300 К приведены на рис. 3. Для изотипных структур CuInGaSe₂/CdZn(Sn)S с $x = 0,6$ прямая, экстраполированная до $C^{-2} = 0$, отсекает от оси напряжения (оси «U») отрезок, равный $\sim 0,49$ В, а для анизотипных структур с тем же составом составляет $\sim 0,62$ В. Для сравнения следует отметить, что в гетеропереходах CuInSe₂/Cd_{1-x}Zn_xS величина U_d , определенная из ВФХ, приблизительно равняется 0,5 В. Наблюдаемый в проведенных нами измерениях рост величины U_d со значением x , может быть объяснен увеличением ширины запрещенной зоны пленок CdZn(Sn)S в зависимости от процентного состава.

Как видно из рис. 3, значения U_d , определенные из ВФХ и ВАХ, не совпадают. По нашему мнению, это может быть объяснено как неоптимальностью технологического режима, так и несоответствием постоянных кристаллической решетки контактирующих материалов (CuInGaSe₂ и твердых растворов CdZn(Sn)S). Дело в том, что электрохимический способ изготовления гетеропереходов приводит к образованию большого количества поверхностных состояний на границе раздела, связанных с неоднородностями поликристаллических пленок. Предполагается, что увеличение процентного содержания цинка в составе пленок, приводит, во-первых, к росту потенциального барьера, и, во-вторых, к уменьшению несоответствия между постоянными решеток контактирующих материалов.

Типичные темновые ВАХ тонкопленочных структур CuInGaSe₂-CdZn(Sn)S до (1) и после (2) ТО при 200 °С представлены на рис. 2. Как видно из этого рисунка, изучаемые гетеропереходы проявляют четкий выпрямляющий характер. При этом пропускное направление структур соответствует отрицательной полярности внешнего напряжения на пленке CdZn(Sn)S. На свежизготовленных (не подвергавшихся ТО) структурах CuInGaSe₂-CdZn(Sn)S отношение прямого и обратного токов ($I_{np}/I_{обр}$) при $T = 300$ К и $U = 1$ В достигает почти 500 и немонотонно уменьшается с увеличением содержания цинка в четырехкомпонентных пленках. Из линейной части полученных ВАХ нами определена величина напряжения отсечки (V_d) для гетеропереходов CuInGaSe₂-CdZn(Sn)S составляет 0,63 В.

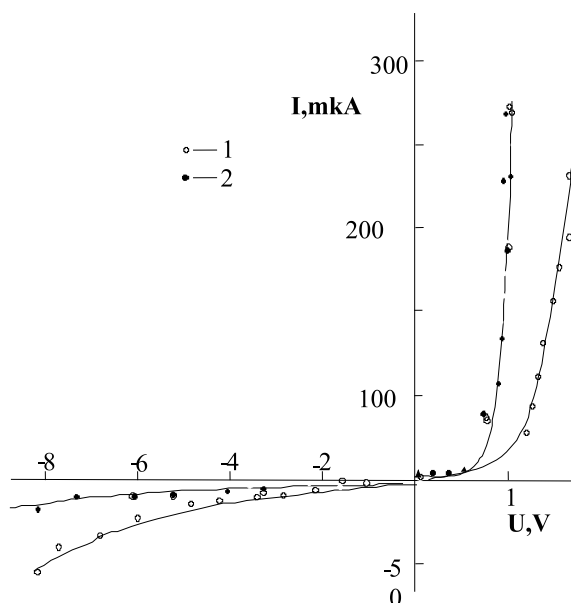


Рис. 2. ВАХ структуры $\text{CuInGaSe}_2\text{-CdZn(Sn)S-In}$ до (1) и после (2) ТО при 200°C $t = 10$ мин

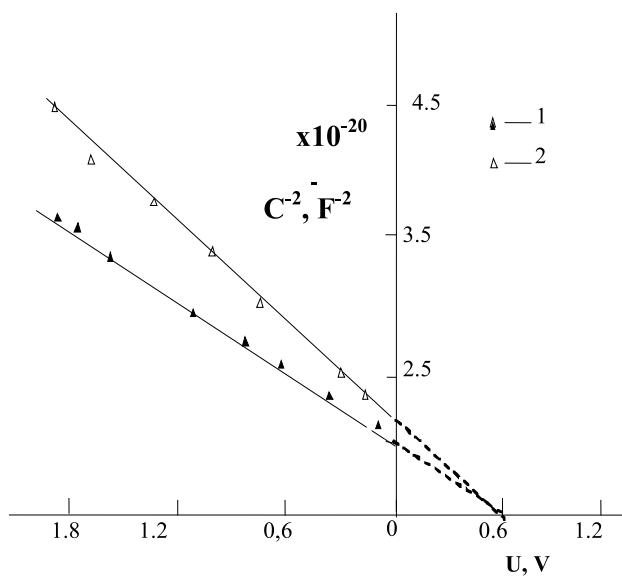


Рис. 3. ВФХ гетероструктуры $\text{CuInGaSe}_2\text{-CdZn(Sn)S}$ при $T = 300\text{ K}$

В результате проведенных нами исследований установлено, что характер и величина прямого тока в указанных гетеропереходах сильно зависят от режима термической обработки. Причем максимальное значение коэффициента выпрямления ($\kappa = 2000$) для структур наблюдается после ТО на воздухе при 360°C в течение $\tau = 10$ мин. Оказалось, что при этом вследствие ТО величина шунтирующего сопротивления гетеропереходов и обратный ток насыщения резко уменьша-

ются, что указывает на интенсивную кристаллизацию пленок и благополучное формирование перехода на гетерогранице. При этом наблюдается значительное увеличение прямого тока. Однако слишком длительная ТО структур при относительно высоких температурах ($t \geq 450^\circ\text{C}$, $\tau \geq 15$ мин) приводит к уменьшению значения коэффициента выпрямления.

В ходе проведенных измерений оказалось, что не подвергнутые ТО гетеропере-

ходы $\text{CuInGaSe}_2\text{-CdZn(Sn)S}$ в области длин волн $0,4\div 1,25$ мкм обладают высокой фоточувствительностью. При освещении этих структур со стороны широкозонного полупроводника (CdZn(Sn)S) возникает фотоэдс, знак которого не изменяется во всей области фоточувствительности. При освещении структур с имитатором солнца $W = 100$ мВт/см² оценены основные параметры ($V_{\text{хх}}$ – напряжение холостого хода и $J_{\text{кз}}$ – тока короткого замыкания) исследуемых структур. Установлено, что значения этих параметров помимо других факторов, зависят также от состава (значения x) пленки.

Типичные кривые спектральной зависимости фототока в структурах, не подвергнутых ТО, при различных содержаниях цинка в растворе представлены на рис. 4.

Как видно из этого рисунка, при освещении изучаемых гетеропереходов со стороны CuInGaSe_2 , на спектре фототока проявляется только один – более интенсивный длинноволновый пик, при $1,125$ мкм, связанный с прямыми межзонными переходами (рис. 4, кривая 1). Освещение гетеропереходов со стороны широкозонного полупроводника (пленки $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$) приводит к изменению картины спектральной зависимости фототока. Более ярко выраженный коротковолновый пик для гетеропереходов с $x = 0$ наблюдается при $0,656$ мкм. С увеличением x наблюдается смещение этого пика в более коротковолновую часть спектра, что связывается нами с изменением ширины запрещенной зоны пленок CdZn(Sn)S .

Для гетеропереходов $\text{CuInGaSe}_2\text{-CdZn(Sn)S}$ этот пик соответствует $0,595$ мкм. Предполагается, что обнаруженное нами при измерениях изменение фоточувствительности гетеропереходов в зависимости от геометрии освещения, прежде всего, связано с особенностями оптического поглощения в контактирующих материалах CuInGaSe_2 и CdZn(Sn)S .

С целью получения фоточувствительных образцов нами в представленной работе изучены также влияния ТО на фотоэлектрические свойства исследуемых гетеропереходов. При этом термическая обработка проводилась на открытом воздухе при $t = 100\div 450$ °С, а длительность процедуры – составляла $\tau = 2\div 12$ мин.

На рис. 5 представлены характерные кривые спектрального распределения фототока в гетеропереходах $\text{CuInGaSe}_2\text{-CdZn(Sn)S}$, полученные нами до и после ТО.

Как видно из этого рисунка, при освещении изучаемых гетеропереходов со стороны

CuInGaSe_2 длинноволновой край фоточувствительности определяется межзонным переходом в них (рис. 5, кривая 1).

Освещение изучаемых гетеропереходов со стороны пленок CdZn(Sn)S приводит к росту полной ширины спектрального распределения тока короткого замыкания (рис. 5, кривая 2). Следует отметить, что наиболее широкополосная фоточувствительность достигается в гетеропереходах, полученных при контакте пленок CdZn(Sn)S , с толщиной $d = 0,5\text{--}1$ мкм. При фотовозбуждении квантами из области собственного поглощения CdZn(Sn)S появляются неравновесные электроны и дырки. Электроны удаляются полем барьера в объем базовой области, а дырки захватываются вблизи границы раздела на ловушки и центры рекомбинации. Наличие таких компенсирующих центров с большой концентрацией фактически является одним из основных свойств рассматриваемого гетероперехода. Поле барьера способствует накоплению дырок в ОПЗ, поэтому даже при незначительном уровне фотовозбуждения распределение положительного заряда в CdZn(Sn)S значительно изменяется, что приводит к росту емкости перехода. Кроме того, распределение энергии электрона от координаты изменяется с квадратичного на экспоненциальное. При этом резко возрастает напряженность электрического поля у границы раздела гетероперехода.

На кривых спектрального распределения фоточувствительности ГП $\text{CuInGaSe}_2\text{-CdZn(Sn)S}$ наблюдаются пики при $\lambda_m = 0,48\text{--}0,49$ мкм и при $\lambda_m = 0,62\text{--}0,65$ мкм. Фотоответ в длинноволновой области спектра объясняется наличием высокоомного слоя на границе приповерхностной области пленок CdZn(Sn)S . В частности, предполагается, что пик при $\lambda_m = 0,65$ мкм обусловлен возбуждением уровня меди в высокоомном слое. Пики на кривых спектрального распределения фоточувствительности при $\lambda_m = 0,5$ мкм и $0,9$ мкм соответствуют границе собственного поглощения в CdZn(Sn)S и примесному поглощению. В работе [10] высказано предположение о том, что примесная фото э.д.с. обусловлена S и Cu центрами, а также вакансиями серы в ZnS. Показано, что при комнатной температуре преобладающим механизмом генерации дырок является одноступенчатый оптический переход. Таким образом, для возникновения заметной примесной фото э.д.с. в CdZn(Sn)S необходимо, чтобы на примесных центрах была достаточная концентрация дырок.

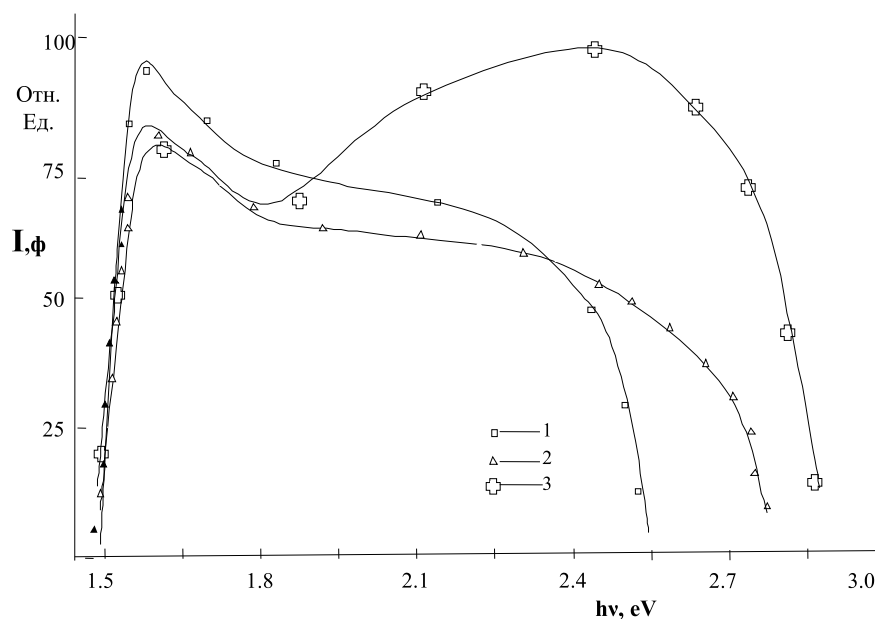


Рис. 4. Спектр фототока гетероструктуры $\text{CuInGaSe}_2\text{-CdZn(Sn)S}$ при $T = 300\text{ K}$, $x = 1-0,1, 2-0,3, 3-0,5$

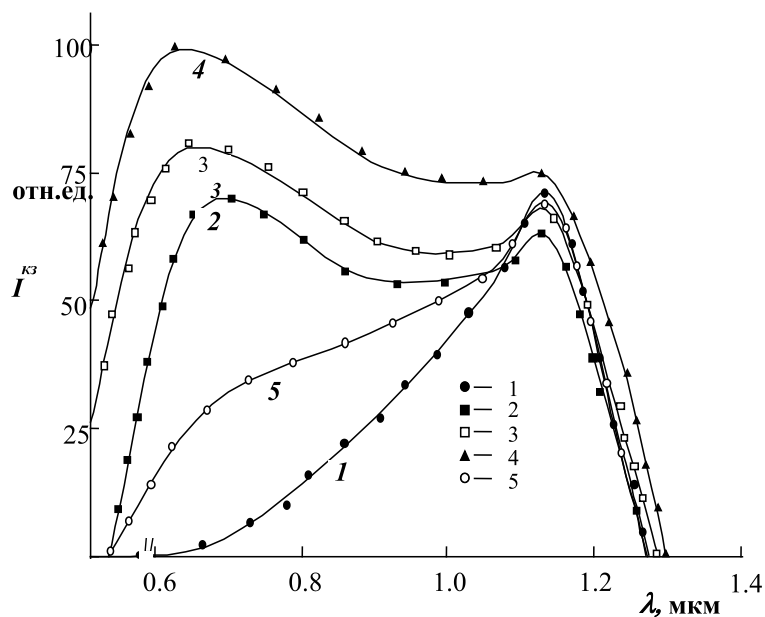


Рис. 5. Спектр фототока гетероструктуры $\text{CuInGaSe}_2\text{-CdZn(Sn)S}$ при $T = 300\text{ K}$, $x = 1-0,1, 2-0,3, 3-0,5$

Нами исследована также зависимость характера спектрального распределения фототока от режима получения ГП $\text{CuInGaSe}_2\text{-CdZn(Sn)S}$. Как известно, чувствительность фотоэлементов за краем собственного поглощения широкозонно-

го материала может быть связана с примесным поглощением света в CdZn(Sn)S , а также с генерацией фотоносителей в CuInGaSe_2 . Поэтому исследованы особенности спектрального распределения тока ГП $\text{CuInGaSe}_2\text{-CdZn(Sn)S}$ при генера-

ции носителей в CuInGaSe_2 . С увеличением времени обработки наблюдается уменьшение фототока во всей области спектральной чувствительности, преимущественным уменьшением фототока в длинноволновой области спектра ($0,6 \div 1,1$ мкм). С увеличением содержания серы в CuInGaSe_2 еще до начала сужения области спектральной чувствительности наблюдается уменьшение абсолютных значений фото э.д.с. С увеличением содержания серы смещается лишь длинноволновый край спектральной чувствительности. Полученные закономерности объясняются увеличением содержания серы в CuInGaSe_2 , приводящим к сильному возрастанию концентрации основных носителей тока. С увеличением содержания галлия поглощение света свободными носителями растет с увеличением длины волны, что приводит к смещению максимума в коротковолновую часть спектра до длин волн, соответствующих началу прямых внутризонных переходов в CdZn(Sn)S .

Проведенные исследования показывают, что при ТО происходят существенные изменения в гетеропереходах CuInGaSe_2 - CdZn(Sn)S . Характер изменения электрических и фотоэлектрических свойств ГП свидетельствует о том, что диффундирующая медь в приповерхностном слое не остается в нейтральном состоянии. Из-за наличия акцепторных уровней меди в приповерхностном слое p-CdZn(Sn)S происходит расширение слоя объемного заряда. Поэтому уменьшается емкость р-п ГП. Повышение фотоответа по всему спектру указывает на тот факт, что за счет компенсации естественных дефектов донорного типа акцепторными уровнями в приповерхностном слое образуется высокоомный слой. Поглощение света становится более эффективным за счет высокоомного слоя, т.е. повышается полезность поглощаемого луча и собирание носителей р-п ГП-ом.

При химическом способе получения ГП CuInGaSe_2 - CdZn(Sn)S даже при максимально высоких температурах (до 420 К) преобладают туннельные токи. Изменяя технологию получения ГП, можно значительно уменьшить туннельный ток, во-первых, за счет увеличения потенциального барьера, через который туннелируют электроны, и, во-вторых, за счет уменьшения на границе раздела концентрации центров, участвующих в ТР процессе. В ТР механизме либо электроны туннелируют из зоны проводимости широкозонного материала на узкозонный.

Ток короткого замыкания находится в прямой зависимости от пространственного распределения электрического потенциала, а это распределение непосредственно связано с концентрацией дырок, локализованных на ловушках.

При хранении образца при температуре 80 К считывание информации возможно в течение нескольких дней. Повышение температуры хранения приводит к более быстрому термическому высвобождению дырок в валентную зону. Гетеропереход может находиться в двух различных состояниях. Одно из них – равновесное – обладает низкой чувствительностью к инфракрасному свету и позволяет получить невысокое значение тока $I_{кз}$. Другое состояние – неравновесное – высокочувствительно к ИК-свету и дает значительно большую величину тока короткого замыкания. Переход из равновесного состояния в неравновесное осуществляется при действии коротковолнового света за счет описанного выше эффекта захвата и накопления неравновесных дырок на ловушках в ОПЗ CdZn(Sn)S . Время сохранения структурой неравновесного состояния определяется величиной рекомбинационного барьера и процессом выброса дырок из ловушек, идущего наряду с накоплением. После прекращения действия коротковолновой подсветки выброс начинает играть решающую роль в токопереносе, так как освобождение захваченного заряда обуславливает обратные изменения параметров барьера и переход структуры из неравновесного состояния в равновесное.

Интенсивность выброса определяет величину и скорость этого изменения параметров барьера, а значит и $I_{кз}$. Поэтому представляется важным знать, как именно выброс влияет на параметры барьера после прекращения фотовозбуждения коротковолновым светом, как быстро они изменяются со временем.

Рассмотрим возможности такой системы применительно к регистрации оптического изображения различного спектрального состава. Максимальный эффект достигается при 520 нм (край собственного поглощения сульфида кадмия). Более коротковолновый свет сильно поглощается в базовом слое CdZn(Sn)S , поэтому концентрация фотовозбужденных дырок в окрестностях ОПЗ определяется толщиной слоя CdZn(Sn)S (W) и диффузионной длиной дырок в этом материале L_p . ОПЗ достигают не все фотогенерирован-

ные дырки, что приводит к уменьшению величины коротковолновой стимуляции. Резкий спад чувствительности образца в коротковолновой области спектра обусловлен тем, что генерированные носители заряда рекомбинируют в объеме слоя CdZn(Sn)S, не успевая достигнуть области пространственного заряда, т.е. происходит поглощение света в поверхностном слое CdZn(Sn)S.

Список литературы

1. Abdinov A.Sh., Jafarov M.A., Proc.of SPIE, 6636, (2007), 68–71.
2. Abdinov A.Sh., Jafarov M.A., Nasirov E.F., Proc.SPIE, 4467, (2003), 186–194.
3. Ates A., Saglam M., Güzeldir B., Yıldırım M.A., J. Opt. Adv. Mater. 12, (2010), 1466.
4. Cortes A. et al. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2, № 1–2, (2004), 21.
5. Dumbrava A., Chalcogenide Letters, 6, 9, (2009), 437.
6. Izaki M., Shinagawa T., Mizuno K., Inaba M., Tasaka A., J. Phys. D 40, (2007), 3326.
7. Khomane A.S., Hankare P.P., J. Alloys Comp. 489, (2010), 605.
8. Kokate U.A., Suryavanshi V.B., Bhosale C.H., Sol. Energy 80, (2006), 156.
9. P. Kumar et al. Optical Materials, №27, (2004), 261.
10. Yang R.L., Zhang T., Zhang L., Wang S., Yang Z., Ding B., Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 296, 1–3, (2007), 37.