

© 2001 р. В.Є. Баранюк, М.В. Демич, В.П. Махній, П.М. Горлей,
К.С. Уляницький, О.В. Стець, Р. Цях*, О.Ю. Салюк**

Чернівецький національний університет імені Ю. Федьковича, Чернівці

*Інститут металургії та матеріалознавства Польської АН, Краків

**НТУУ "Київський політехнічний інститут", Київ

ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОНТАКТІВ ІТО-*p*CdTe

Виготовлені контакти ІТО-*p*CdTe і досліджені їх основні фотоелектричні властивості. Показано, що світлові інтегральні характеристики інтерпретуються у рамках надбар'єрного проходження носіїв заряду при монополярній генерації фотоносіїв. Обговорюються причини відхилення дослідних спектрів fotocутливості від теоретичних.

The contacts ІТО-*p*CdTe are made and their basic photoelectric properties are explored. It is shown, that the light integrated performances are interpreted in frameworks of overbarrier charge carriers crossing at monopolar oscillation of photocarriers. The reasons of a diversion of explored spectrums of a photosensitivity from theoretical are discussed.

Поверхнево-бар'єрні діоди на основі телуриду кадмію можуть успішно використовуватися для перетворення сонячної енергії в електричну. Так, зокрема, на контактах Au-*n*CdTe<O> при 300 К в умовах освітлення АМ2 досягнуто ККД \approx 13% [1]. Разом з тим, такі структури мають ряд недоліків, головними з яких є висока вартість та низька прозорість золотої плівки. Ці фактори можуть бути усунуті шляхом використання як випрямляючого контакту широкозонних провідних оксидів типу SnO₂, In₂O₃ або їх суміші (ІТО). Їм притаманні висока прозорість у широкому спектральному діапазоні та відносно низький питомий опір [2]. Крім того, теоретичні оцінки показують, що ККД фотоперетворення контактів ІТО-*p*CdTe може досягати 21% [3]. Однак експериментальні дослідження присвячені здебільшого подібним структурам на основі тонких полікристалічних плівок телуриду кадмію, а їх ККД (~7% [4]) далекий від розрахункового. У даній роботі вивчаються можливості створення кристалічних діодів ІТО-*p*CdTe та механізми формування основних фотоелектричних характеристик.

Зразки і методики досліджень

Кристали телуриду кадмію вирощені методом Бріджмена і у процесі росту спеціально не легувалися. В області кімнатних температур вони мали слабку діркову провідність, для підвищення якої підкладинки розміром 4×4×1 мм³ відпалювалися у парі літію. Питомий опір зразків після

проведення легування складав при 300 К величину 1-10 Ом·см. Випрямляючий контакт ІТО створювався методом пульверизації на одну з більших сторін підкладинок, підігрітих до 400-550 °С і хімічно полірованих. Перед виготовленням омичних контактів бокові грані зішліфувалися, а зразок піддавався додатковому хімічному травленню. Ці операції сприяють різкому зменшенню втрат поверхневих струмів, які до їх проведення є досить суттєвими. Омичним контактом до *p*-CdTe служила плівка міді, яка була хімічно осаджена на протилежному від випрямляючого контакту сторону.

Вимірювання фотоелектричних характеристик діодів здійснювалося при опроміненні лампою розжарювання з вольфрамовою ниткою і кольоровою температурою 2850 К. Потужність випромінювання змінювалася шляхом його послаблення за допомогою набору каліброваних нейтральних світлофільтрів. Для дослідження спектрального розподілу fotocутливості використовувався монохроматор ДМР-4 з лінійною дисперсією у діапазоні 0,5-6 еВ не гірше за 0,025 еВ/мм. Еталонним приймачем служив Si-фотодіод із відомим спектральним розподілом абсолютної струмової чутливості.

Результати та їх обговорення

Відомо, що вольт-амперна характеристика (ВАХ) освітленого діода може бути описана виразом [3]

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_p, \quad (1)$$

де I_p – фотострум, I_0 – темновий струм відсічки при $V=0$, n – коефіцієнт ідеальності ВАХ, який визначається механізмом проходження струму.

Отже, аналіз інтегральних світлових характеристик може дати відповідь на питання про можливі механізми їх формування. Для цього вираз (1) зручно перетворити у інший, перейшовши до напруги холостого ходу V_{oc} (при $I=0$) і струму короткого замикання I_{sc} (поклавши $V=0$). Тоді

$$I_p = I_{sc} = I_{sc}^0 \left(\frac{eV_{oc}}{nkT} \right). \quad (2)$$

Тут під I_{sc}^0 слід розуміти світловий струм відсічки при $V_{oc}=0$, який може збігатися з I_0 тільки у випадку однакових механізмів формування темнового та світлового струмів. Отже, вивчення світлових ВАХ дозволяє не тільки встановити механізми їх формування, але й визначити спільні та відмінні риси між ними та темновими ВАХ.

Дослідження показують, що для структур ІТО-*p*CdTe вираз (2) добре виконується, причому $n=1$, рис.1. Це свідчить на користь надбар'єрного проходження генерованих світлом носіїв заряду. У цьому випадку згідно з теорією [3] температурна залежність струму відсічки повинна визначатися висотою потенціального бар'єра ϕ_0 , тобто

$$I_{sc}^0 \approx \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right). \quad (3)$$

Залежність (3) виконується на досліді (врізка на рис.1), а величина енергії активації, яка визначена з температурної залежності темнового надбар'єрного струму насичення, узгоджується зі значенням ϕ_0 . Зауважимо, що ϕ_0 при кімнатних температурах не перевищує 0,8 еВ, тобто виконується нерівність $\phi_0 \leq E_g/2$ [5]. У зв'язку з цим генераційно-рекомбінаційні процеси у контактах ІТО-*p*CdTe несуттєві і струм – надбар'єрний.

При лінійній генерації фотоносіїв струм короткого замикання пропорційний рівню освітленості L [3, 5]

$$I_{sc} = \beta \cdot L, \quad (4)$$

де β – коефіцієнт пропорційності, який не залежить від L . З іншого боку, використавши вираз

(2), легко отримати

$$V_{oc} = nkT \ln\left(\frac{I_{sc}}{I_{sc}^0}\right) = nkT \ln\left(\frac{\beta L}{I_{sc}^0}\right). \quad (5)$$

Отже, при зазначених умовах для досліджуваних діодів повинні спостерігатися такі залежності: лінійна $I_{sc}(L)$ та логарифмічна $V_{oc}(L)$. Як видно з рис.2, вирази (4) і (5) виконуються в експерименті в широкому діапазоні зміни L . Тенденція до насичення залежності $V_{oc}(L)$ при великих рівнях освітлення зумовлена компенсацією потенціального бар'єра. Невелике відхилення $V_{oc} \sim \ln(L)$ від прямої в області низьких L викликано слабкою фотопровідністю високоомних шарів, що примикають до області просторового заряду діода [5].

Підвищення температури вимірів приводить до росту струму короткого замикання, що зумовлено зменшенням послідовного опору діода.

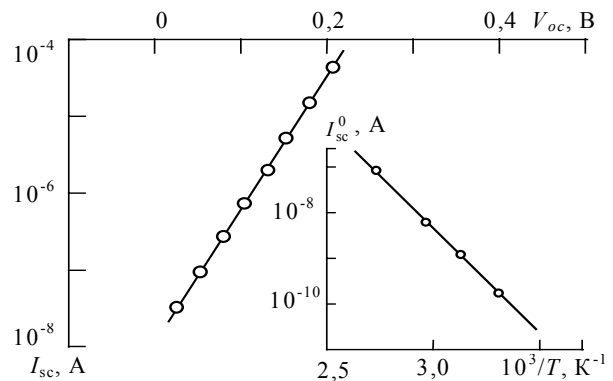


Рис.1. Залежність струму короткого замикання від напруги холостого ходу для контакту ІТО-*p*CdTe при 300 К. На врізці - температурна залежність струму відсічки I_{sc}^0 .

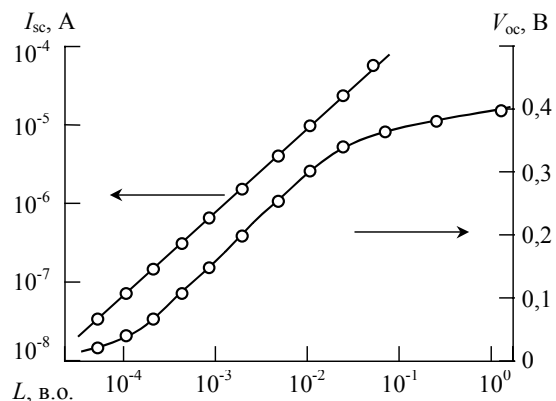


Рис.2. Залежності струму короткого замикання та напруги холостого ходу контакту ІТО-*p*CdTe від рівня освітленості при 300 К.

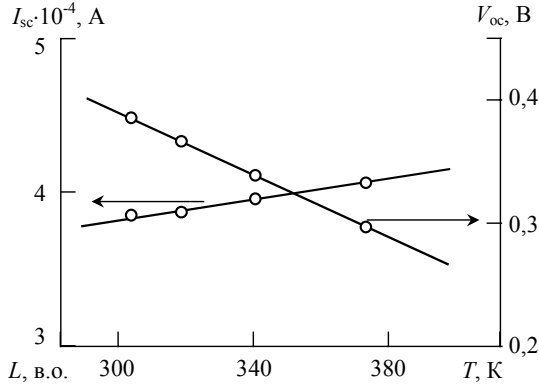


Рис.3. Температурні залежності струму короткого замикання та напруги холостого ходу контакта ІТО-рCdTe.

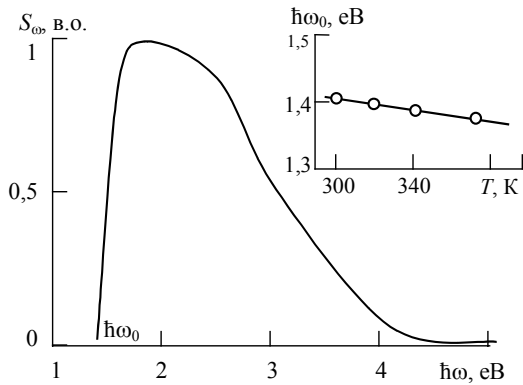


Рис.4. Спектр fotocутливості контакта ІТО-рCdTe при 300 К. На врізці – температурна залежність енергії відсічки $\hbar\omega_0$.

Оскільки збільшення струму відсічки I_{sc}^0 (рис.1) значно перевищує зростання I_{sc} (рис.3), то слід очікувати зменшення напруги холостого ходу з ростом T . Роль множника kT у виразі (5) при цьому несуттєва через те, що $I_{sc} \approx \exp\left(\frac{-\Phi_0}{kT}\right)$. Отже, при інших рівних умовах, V_{oc} повинно зменшуватися з ростом T , причому температурний коефіцієнт його зміни $\gamma_{V_{oc}}$ має бути близьким до аналогічного коефіцієнта зміни висоти бар'єра γ_{Φ_0} . Це дійсно спостерігається на досліді, а $\gamma_{V_{oc}} \sim \gamma_{\Phi_0} = 1,4 \cdot 10^{-3}$ eV/K.

Спектральний розподіл fotocутливості S_{ω} досліджуваних контактів відрізняється від теоретичного для ідеального діода, який описується виразом [3]

$$S_{\omega} = \text{const} / \hbar\omega. \quad (6)$$

У зв'язку з цим виваємо найбільш суттєві причини, які зумовлюють спостережувані відмінності. Зауважимо, що освітлення проводилося че-

рез шар ІТО, а спектр fotocутливості охоплює інтервал енергій між E_g телуриду кадмію та ІТО, рис.4. В області фундаментальних переходів (коли $\hbar\omega > E_g$ підкладинки) із врахуванням прямої структури зон CdTe, коефіцієнт поглинання α_{ω} швидко зростає аж до 10^5 см^{-1} [6]. Це приводить до різкого зменшення ефективної глибини проникнення світла, тобто $\alpha_{\omega}^{-1} \leq 0,1 \text{ мкм}$. Отже, більша частина квантів поглинається в поверхнево-му шарі, де домінують процеси поверхневої рекомбінації. Швидкість останньої залежить від параметрів поверхневих центрів та їх концентрації, яка більша від 10^{13} см^{-2} навіть для ідеальних діодів Шоткі на CdTe [5]. Дослідження показали, що високоенергетичне "крило" кривої S_{ω} для контактів ІТО-рCdTe більш полого, ніж для бар'єрів ІТО-пCdTe. Одне з найбільш вірогідних пояснень цієї відмінності може бути таким. Оскільки нанесення ІТО відбувається при відносно високих температурах, то не виключається можливість процесів дифузії його компонент. При цьому слід враховувати, що в CdTe кисень є акцептором, індій – донором, а олово – амфотерною домішкою. У рCdTe індій утворює тонкий компенсований n-шар. У результаті чого межа поділу віддаляється від поверхні, а вплив останньої зменшується. Товщина n-шару напевно мала, оскільки чутливість структур ІТО-рCdTe при $\hbar\omega \geq 1,8 \text{ eV}$ досить велика, рис.4. Низька чутливість у цій області енергій фотонів контактів ІТО-пCdTe, мабуть, викликана високою концентрацією поверхневих дефектів, які генеруються при нанесенні оксидної плівки. Побічним підтвердженням цього є помітно вищі значення S_{ω} при цих самих $\hbar\omega$ у діодів Au-пCdTe, які попередньо не проходять стадію окислення [5]. Для остаточного вирішення цього питання необхідні дослідження, які виходять за рамки даної роботи.

Наявність чутливості в області $\hbar\omega < E_g$ телуриду кадмію зумовлена поглинанням фотонів поверхневими та (або) об'ємними центрами. Вплив перших підтверджується результатами порівняння спектрів контактів ІТО на базі p- та nCdTe. Зауважимо, що підкладинки мають низькоенергетичний звал кривої S_{ω} діодів ІТО-рCdTe значно крутіший, ніж для ІТО-пCdTe, і обривається при більших $\hbar\omega$. Даний факт у поєднанні з більш високою короткохвильовою чутливістю є свідченням меншої концентрації поверхневих рівнів у матеріалі p-типу. Дослідження температурних

залежностей $S_{\omega}(\hbar\omega)$ показує, що T головним чином впливає на низькоенергетичне "крило". Залежність відсічки $\hbar\omega_0(T)$ практично відслідковує залежність $E_g(T)$, оскільки температурні коефіцієнти $\gamma_{\hbar\omega_0}$ та γ_{E_g} близькі між собою. При великих $\hbar\omega$ фоточутливість практично не залежить від T , що свідчить про слабкий вплив температури на параметри поверхні, зокрема, на концентрацію та енергетичний розподіл поверхневих дефектів.

Висновки

Отже, показана можливість створення випрямляючих структур ІТО-*p*CdTe, які володіють низкою цінних для практики фотоелектричних властивостей. Разом з тим, низький ККД фотоперетворення (~5% при 300 К) обмежує їх використання як сонячних елементів. Це зумовлено, головним чином, низькими напругою холостого ходу та коефіцієнтом заповнення навантажувальної характеристики. Тому подальші дослідження повинні бути спрямовані на пошук технологій поліпшення саме цих параметрів. Найбільш перспективними для розв'язання даної задачі на наш погляд, можуть бути такі методи. Перший з них полягає у модифікації поверхні підкладинки, яка приводила б до утворення тонкого *i*-шару, що у свою чергу сприяє значному поліпшенню експлуатаційних параметрів фотоперетворювачів [1]. Другий метод вимагає вибору оптимальних умов відпалу готової структури для отримання низькоомного приповерхневого *n*-шару. Зауважимо, що розглянуті вище шляхи зовсім не виключають використання просвітлюючого покриття, пасивації поверхні, типу конструкції приладу та інших відомих способів підвищення ККД фотоперетворення [2, 3].

Робота виконана у рамках українсько-польського співробітництва при частковій підтримці Міністерства освіти і науки України (проект 2М/233-99).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Горлей П.М., Демич М.В., Махній В.П., Свянтєк З., Уляницький К.С., Цях Р. Фотоелектричні властивості контактів метал - телурид кадмію з модифікованою поверхнею // Науковий вісник ЧДУ: Фізика. Електроніка - ЧДУ, 1999. - **63**. - С. 82-84.
2. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы / Под ред. М.М. Колтуна. - М.: Мир, 1986.
3. Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: Теория и эксперимент / Под ред. Колтуна М.М. - М.: Энергоатомиздат, 1987.
4. Yi X., Liu Q., Zhao X., Wong G.K. The effect of surface preparation on properties of cadmium telluride thin film heterojunctions // J. Phys. D Appl. Phys. - 1990. - **23**, № 7. - P. 912-915.
5. В.П. Махній. Физические процессы в диодных структурах на основе широкозонных полупроводников A^2B^6 : Дис... докт. физ.-мат. наук: 01.04.10. - Черновцы, 1992.
6. Физика и химия соединений A^2B^6 . - М.: Мир, 1970.