

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, Чернівці

¹Дослідницький центр "Енергія-UNAM" Національного університету Мексико, Морелос, Мексика

СПЕКТРАЛЬНА ФОТОЧУТЛИВІСТЬ ТОНКОПЛІВКОВОЇ Au/CdTe ДІОДНОЇ СТРУКТУРИ

Досліджено діоди Шоттки, одержані вакуумним напиленням напівпрозорого шару золота на тонку плівку *n*-CdTe, електроосажену на металеву підкладку. Одержані в актуальній для напівпровідникових сонячних елементів області 0,25-0,9 мкм спектри fotocутливості аналізуються на основі рівняння неперервності з урахуванням дифузійної та дрейфової складової, а також поверхневої рекомбінації. Для пояснення спаду fotocутливості в короткохвильовій області залучається ефект Шоттки.

Au/*n*-CdTe Schottky diodes fabricated by vacuum evaporation of a semitransparent Au film over thin CdTe layer electrodeposited onto the metal substrate are investigated. In the actual for solar cells 0,25-0,9 mm region, the photoresponse spectra are analyzed in terms of the continuity equation with account made for diffusion and drift components as well as surface recombination. To explain a sharp decay in the short-wavelength region the Schottky effect is involved in the discussed model.

Дослідження останніх десятиліть довели безсумнівно перспективність тонкоплівкових фотovoltaїчних структур і модулів на основі CdTe для широкомасштабного виробництва сонячних елементів [1,2]. Розроблено декілька взаємно доповнюючих конструкцій сонячних модулів на цьому матеріалі. У багатьох випадках оптимальними є фотovoltaїчні перетворювачі на скляній підкладці, в інших привабливішою є конструкція на гнучкій полімерній або металевій основі. Зокрема, сонячні модулі на фользі з нержавіючої сталі, мають малу товщину, незначну вагу та дозволяють здійснювати у процесі виготовлення високотемпературну обробку. Однак, впровадження їх у виробництво, потребує розв'язання ряду проблем, серед яких – з'ясування механізмів, що визначають спектральний розподіл фотоелектричної квантова ефективності Au/CdTe тонкоплівкових діодів. CdTe – це напівпровідник з оптимальною шириною забороненої зони E_g і прямими міжзонними переходами. Останнє зумовлює ефективне оптичне поглинання фотонів з енергією $h\nu \geq E_g$, а отже забезпечує високу ефективність фотоперетворення в широкій спектральній області. З огляду на це – незрозуміло, чому спектр fotocутливості є доволі нерівномірним [3], а в області довжин хвиль, коротших ~450 нм, спостерігається різкий спад [4]. З'ясуванню цих, важливих для ефективності сонячного елемента питань, присвячена дана робота.

Експериментальні результати

Шар CdTe *n*-типу провідності товщиною ~1 мкм наносився на фольгу (50 мкм) з нержавіючої сталі методом електрохімічного осадження [2]. Бар'єр Шоттки створювався вакуумним напиленням напівпрозорої плівки золота (10-12 нм) при температурі підкладки 150°C. Спектральні характеристики зразків знімалися в діапазоні 300-900 нм на дифракційному монохроматорі ДМР-23 з кварцовою галогенною лампою як джерела випромінювання. Розподіл спектральної густини фотонів на вихідній щілині установки визначався за допомогою паспортизованого кремнієвого фотодіода.

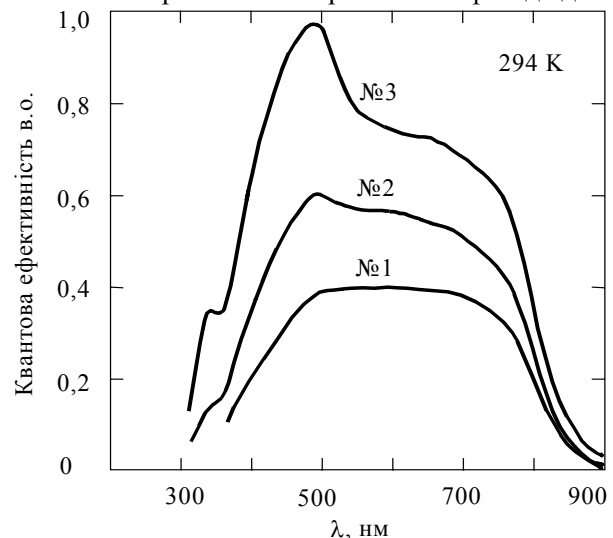


Рис. 1. Типові спектри квантової fotocутливості тонкоплівкових Au/*n*-CdTe діодів при кімнатній температурі.

На рис. 1 наведені криві, що відображають найбільш характерні риси спектрів fotocутливості Au/CdTe діодів. В ряді випадків спостерігається більш-менш рівномірна чутливість в інтервалі 500-700 нм з різким спадом у короткохвильовій області (зразок №1). Для інших зразків в інтервалі 500-700 нм чутливість зростає при зменшенні довжини хвилі, а після досягнення максимуму стрімко спадає з характерним "плечем" при $\lambda \approx 350$ нм (зразки №2 і 3). Зі зміною температури форма кривих дещо видозмінюється, але зазначені характерні риси спектрів зберігаються (рис. 2).

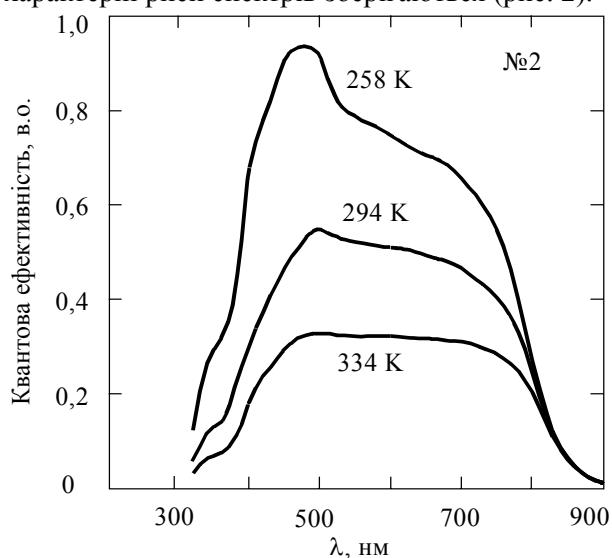


Рис. 2. Спектри fotocутливості одного з Au/n-CdTe діодів (№2), виміряні при різних температурах.

Інтерпретація одержаних результатів

Розглянемо фотоелектричну квантову ефективність діода Шоттки, виходячи з рівняння неперервності, яке для неосновних носіїв (дірок у даному разі) має вигляд

$$D_p \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} + \mu_p F(x) \frac{d \Delta p}{dx} - \frac{\Delta p}{\tau_p} + \Phi_0 \alpha \exp(-\alpha x) = 0, \quad (1)$$

де Δp – надлишкова концентрація дірок, $F(x)$ – напруженість електричного поля у збідненому шарі, μ_p – рухливість дірок, τ_p – їх час життя, α – коефіцієнт оптичного поглинання, Φ_0 – число фотонів, що падають на одиницю площі за одиницю часу (із врахуванням відбивання).

Ширина збідненого шару та напруженість електричного поля в ньому задаються відомими формулами:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(\phi_0 - qV)}{q^2(N_d - N_a)}}, \quad (2)$$

$$F(x) = \frac{2(\phi_0 - qV)}{qW} \left(1 - \frac{x}{W}\right), \quad (3)$$

де ϵ_0 і ϵ – діелектрична проникливість вакууму і напівпровідника, ϕ_0 – висота бар'єру з боку напівпровідника при нульовому зміщенні, q – заряд електрона, V – прикладена напруга, $N_d - N_a$ – концентрація некомпенсованих донорів.

Рівняння (1) розв'язується за певних граничних умов: на межі збідненого шару з нейтральною областю ($x=W$) значення Δp повинні співпадати, $\Delta p=0$ при $x \rightarrow \infty$, а на поверхні напівпровідника ($x=0$) поверхнева рекомбінація повинна урівноважуватись притоком дірок до поверхні:

$$S \Delta p(0) = -D_p \left. \frac{d \Delta p}{dx} \right|_{x=0} + \mu_p \Delta p F(x) \Big|_{x=0}, \quad (4)$$

де S – швидкість поверхневої рекомбінації, D_p – коефіцієнт дифузії дірок.

Розв'язування рівняння (1) з урахуванням (2)-(3) призводить до доволі громіздкого виразу для фотоелектричного квантового виходу [5], який при $S=0$ переходить у формулу Гартнера [6]:

$$\eta(\alpha) = \frac{1 + \frac{S}{D_n} \exp\left(-\frac{W^2}{W_0^2}\right) [A(\alpha) - D_1(\alpha)]}{1 + \frac{S}{D_n} \exp\left(-\frac{W^2}{W_0^2}\right) B - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_p} - D_2(\alpha)}, \quad (5)$$

де D_n – коефіцієнт дифузії електронів, L_p – дифузійна довжина дірок, а також використані позначення:

$$W_0 = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0 kT}{q^2(N_d - N_a)}}, \quad (6)$$

$$A(\alpha) = \int_0^W \exp\left[-\alpha x + \left(\frac{x-W}{W_0}\right)^2\right] dx, \quad (7)$$

$$B = \int_0^W \exp\left(\frac{x-W}{W_0}\right)^2 dx. \quad (8)$$

Значення параметрів, необхідних для знаходження залежності η від коефіцієнту поглинання α , а також – від довжини хвилі λ , були вибрані, виходячи з наступного розрахунку. Висота бар'єру ϕ_0 прийнята рівною 1 eV, що відповідає її типовому значенню, коефіцієнт дифузії електро-

нів $D_n = kT\mu_n/q = 25 \text{ см}^2/\text{с}$ при $\mu_n = 1000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, а для дірок відповідно $D_p = kT\mu_p/q = 4 \text{ см}^2/\text{с}$ при $\mu_p = 80 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$. Відомо, що навіть найчистіші зразки CdTe містять неконтрольовані домішки з концентрацією, не меншою $10^{15}-10^{17} \text{ см}^{-3}$ [7,8]. Тому, високий питомий опір електрохімічно осаджених плівок CdTe ($10^6-10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) засвідчує їх частково компенсовану провідність, далеку від власної провідності, для якої питомий опір складає $\sim 10^{10} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ($E_g = 1,46 \text{ еВ}$, $m_n = 0,11m_0$, $m_p = 0,35m_0$, $T = 300 \text{ К}$). Виходячи з цього, концентрація $N_d - N_a$ приймалась рівною 10^{16} см^{-3} як середнє значення із зазначеного вище інтервалу, що відповідає $W \approx 0,3 \text{ мкм}$ (для CdTe $\epsilon = 10,6$). Довгохвильова ділянка кривої оптичного поглинання $\alpha(\lambda)$ була знайдена з експериментально вимірної кривої пропускання з урахуванням багаторазового відбивання, а в області великих значень фотонів ($h\nu = 1,5-5,4 \text{ еВ}$) – доповнена даними з праці [9].

На основі викладеного, на рис. 3 наведені результати розрахунку спектрів фотоелектричного квантового виходу діода Шотткі на основі CdTe. Одна група кривих розрахована для швидкості поверхневої рекомбінації $S = 10^7 \text{ см}^2/\text{с}$ та різних значень часу життя дірок (а отже і їх дифузійної довжини) в інтервалі $\tau_p = 10^{-6}-10^{-12} \text{ с}$.

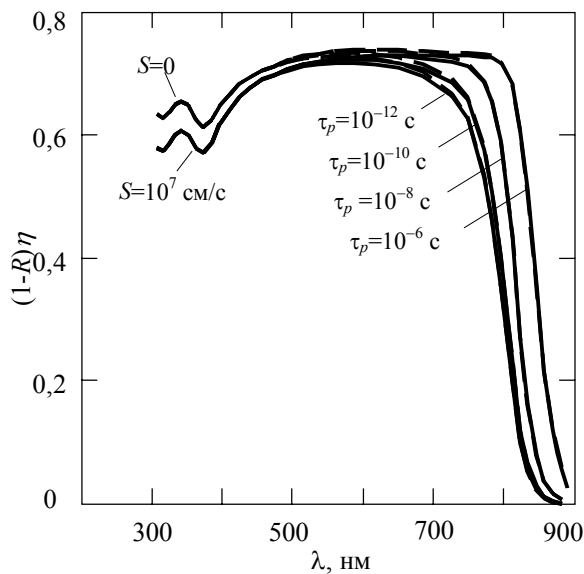


Рис. 3. Спектральні криві фотоелектричного квантового виходу Au/CdTe діода Шотткі, розраховані при швидкості поверхневої рекомбінації $S = 10^7 \text{ см}^2/\text{с}$ і $S = 0$ та різних значеннях часу життя дірок τ_p . Для всіх кривих $N_d - N_a = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

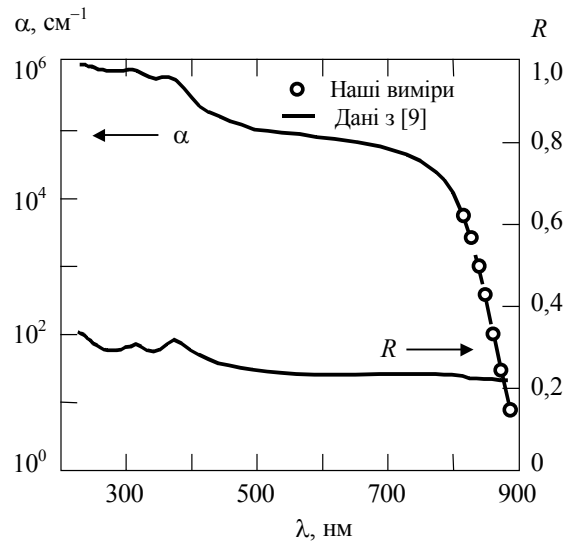


Рис. 4. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання та відбивання для CdTe.

Друга група кривих відповідає $S = 0$ і тим же значенням τ_p . Звертає на себе увагу те, що поверхнева рекомбінація проявляє себе досить слабо (не більше 10-15% у короткохвильовій області), що пояснюється дією сильного електричного поля біля поверхні напівпровідника (при $N_d - N_a = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), напруженість якого згідно (3) рівна $F = 2(\phi_0 - eV)/qW \approx 4 \cdot 10^4 \text{ В}/\text{см}$ ($\phi_0 = 1 \text{ еВ}$, $V = 0$). Зміна часу життя дірок проявляється тільки у зміщенні довгохвильового краю фоточутливості у бік більших довжин хвиль при збільшенні τ_p . Це пояснюється тим, що у довгохвильовій області, де коефіцієнт поглинання є відносно малим, зростає внесок дифузійної складової фотоструму. Через збільшення дифузійної довжини $L_p \sim \tau_p^{1/2}$ ефективність збирання дірок, фотогенерованих у нейтральній частині діодної структури, зростає. Звернемо увагу також на те, що структура в короткохвильовій області, зокрема максимум при $\lambda \approx 350 \text{ нм}$, зумовлена особливістю спектрів поглинання та відбивання (рис. 4).

Рис. 5 ілюструє вплив концентрації некомпенсованих донорів $N_d - N_a$ на спектральний розподіл фоточутливості діода. Розрахунки проведені для часу життя дірок 10^{-10} с , швидкості поверхневої рекомбінації $10^7 \text{ см}^2/\text{с}$ при різних значеннях $N_d - N_a$. Як видно, спектральні криві, побудовані для різної концентрації некомпенсованої домішки досить сильно відрізняються між собою.

В міру збільшення $N_d - N_a$ фоточутливість діода помітно зменшується, що пояснюється потоншенням збідненого шару. При цьому, однак, збільшується напруженість електричного поля, що

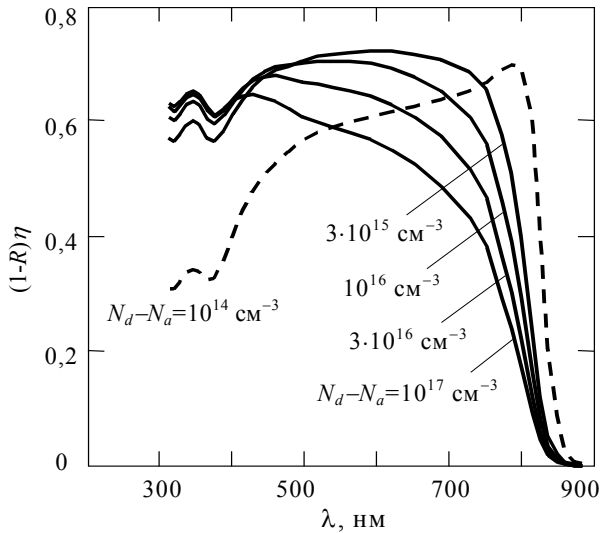


Рис. 5. Спектральні криві фотоелектричного квантового виходу, розраховані при швидкості поверхневої рекомбінації $S=10^7$ см/с, часу життя дірок $\tau_p=10^{-10}$ с і різних концентраціях некомпенсованих донорів N_d-N_a .

стримує поверхневу рекомбінацію. Тому в короткохвильовій області $\lambda < 400-450$ нм фоточутливість при збільшенні N_d-N_a , навпаки, дещо зростає. Коли N_d-N_a змінюється в межах реальних значень ($3 \cdot 10^{15} - 10^{17}$ см⁻³), форма розрахованих спектральних залежностей непогано відтворює експериментальні криві, представлені на рис.1,2, але тільки в області $\lambda > 400-450$ нм. Спостережуваний спад у короткохвильовій області формула (3) не описує. Звичайно, розрахунок дає такий спад при зменшенні концентрації некомпенсованих донорів, але за межами реальних значень N_d-N_a , що продемонстровано штриховою кривою, розрахованою для $N_d-N_a=10^{14}$ см⁻³ [7,8]. При цьому форма спектральної кривої в області $\lambda > 400-450$ нм стає відмінною від реальної (максимум спостерігається при $\lambda \approx 780$ нм, а не при $\lambda \approx 480$ нм).

Врахування ефекту Шоттки

Ефект Шоттки полягає не тільки в пониженні потенціального бар'єру на контакті метал/напівпровідник, але також у виникненні біля поверхні напівпровідника шару, в якому електричне поле діє в напрямку, протилежному до поля у решті збіденого шару (рис.6а). Назвемо цей шар "мертвим" у тому сенсі, що генеровані там електронно-діркові пари не дають внеску в формування фотоструму. Товщина мертвого шару залежить від напруженості електричного поля, яка, в свою чергу залежить від висоти бар'єру і концентрації некомпенсованих домішок.

З урахуванням відштовхуючої сили дзеркального зображення потенціальна енергія електрона як функція віддалі від поверхні напівпровідника задається формулою [10]:

$$\varphi(x) = - \left[\frac{q^2}{16\pi\epsilon\epsilon_0 x} + qF(x)x \right], \quad (9)$$

де $F(x)$ – напруженість електричного поля в збіденому шарі, що визначається (3).

На рис.6б наведені криві потенціальної енергії електрона, розраховані за формулою (9) для трьох значень N_d-N_a . При зменшенні N_d-N_a максимум на кривих $\varphi(x)$ помітно віддаляється від поверхні напівпровідника, та й при $x > x_{\max}$ напруженість поля не зразу стає близькою до тієї, якою вона була б у відсутності сили дзеркального відображення. Введемо деяку "ефективну" товщину мертвого шару d_0 . Тоді виключити внесок електронно-діркових пар у формування фотоструму можна, ввівши у вираз (5) множник $\exp(-\alpha d_0)$. При цьому, не вносячи істотної помилки, можна знехтувати поверхневою рекомбінацією, тобто покласти $S=0$:

$$\eta(\alpha) = \exp(-\alpha d_0) \left[1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_p} \right]. \quad (10)$$

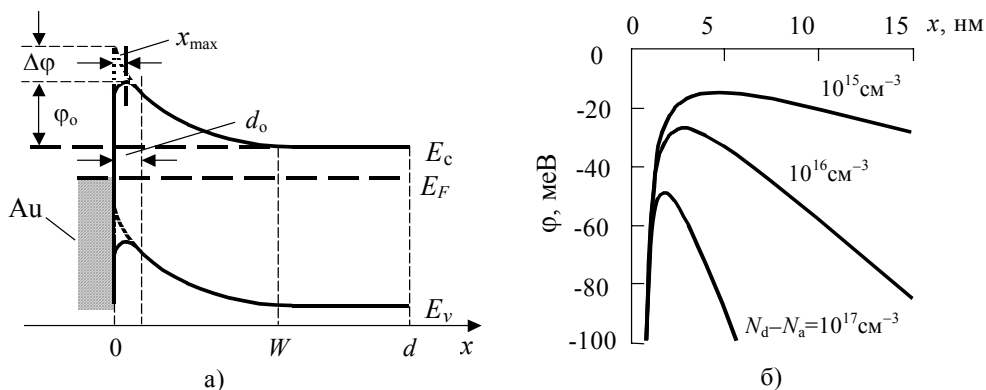


Рис. 6. Енергетична діаграма Au/n-CdTe контакту з урахуванням ефекту Шоттки (а). Хід потенціальної енергії електрона в приповерхневому шарі CdTe, розрахований при різних концентраціях некомпенсованих донорів (б).

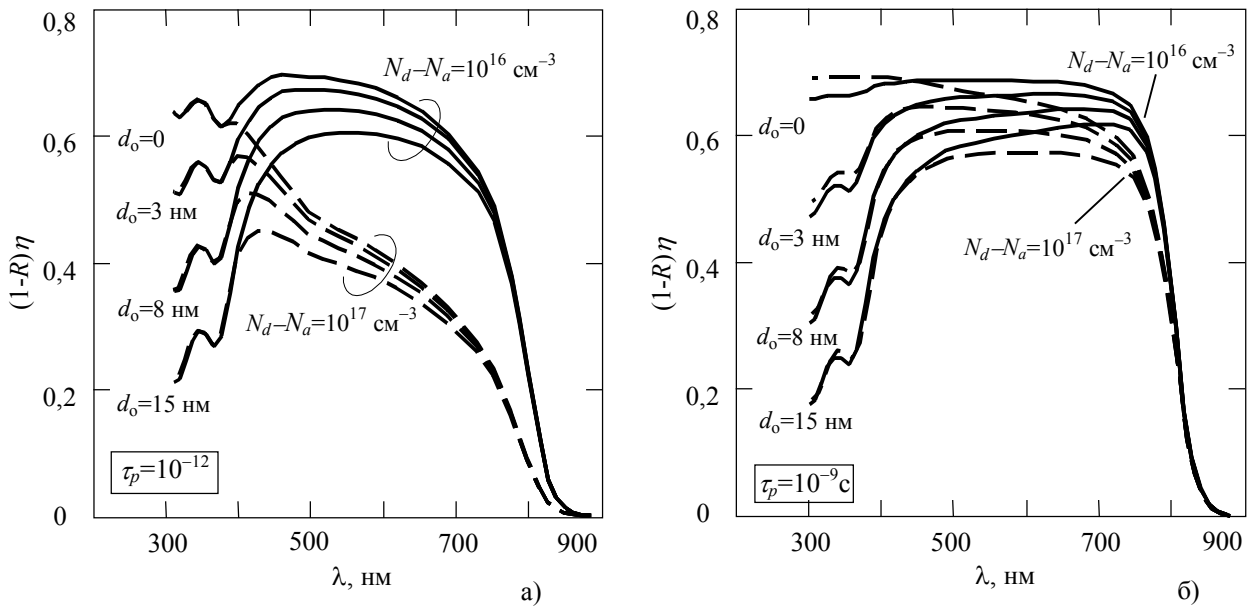


Рис. 7. Спектри фоточутливості Au/n-CdTe діода Шоттки, розраховані при різних значеннях d_0 і N_d-N_a , а також часу життя дірок: $\tau_p=10^{-12}$ с (а) і $\tau_p=10^{-9}$ с (б).

Спектри квантової ефективності, розраховані за формулою (10) при різній товщині мертвого шару d_0 і двох значеннях N_d-N_a наведені на рис.7а – для часу життя дірок $\tau_p=10^{-12}$ с і рис.7б – $\tau_p=10^{-9}$ с.

Як видно з рис.7, врахування ефекту Шоттки дає пояснення різкого спаду фоточутливості діода в короткохвильовій області ($\lambda < 400$ нм). Звертає на себе увагу схожість залежностей, розрахованих за формулою (10), з експериментальними кривими на рис.1,2. Як уже зазначалось, поступовий спад чутливості при збільшенні λ на ділянці $\lambda > 450$ нм (штрихова лінія на рис.7а) пояснюється тим, що при високій концентрації некомпенсованих донорів збіднений шар є за надто вузьким. Через це помітна частка довгохвильового випромінювання поглинається поза збідненим шаром і при малій дифузійній довжині дірок ($\sim 0,01$ мкм при $\tau_p=10^{-9}$ с, $D_p=2$ см²/(В·с)) фотогенерований заряд збирається неефективно.

На ділянці $\lambda < 450$ нм коефіцієнт поглинання перевищує 10^5 см⁻¹ (рис. 4) і тому переважна більшість фотонів поглинається навіть у вузькому збідненому шарі. Отже, максимум, спостережуваний на експериментальних кривих №2 і №3 (рис.1) і на розрахованих при $N_d-N_a=10^{17}$ см⁻³ (рис.7а), є комбінованим ефектом – (1) зростанням чутливості зі спадом λ через те, що все більше фотонів поглинається у збідненому шарі, і (2) спадом чутливості в короткохвильовій області в результаті ефекту Шоттки. Якщо концентрація

N_d-N_a відносно низька, практично всі фотони поглинаються в широкому збідненому шарі, де збирання заряду є ефективним, і ми маємо доволі рівномірну чутливість на ділянці 400-800 нм (спад при $\lambda < 400$ нм зумовлений, знову таки, ефектом Шоттки). У цьому разі розрахований спектр фоточутливості є подібним до кривої №1 на рис. 1.

З рис.7 видно, що квантова ефективність діода, розрахована при $\tau_p=10^{-9}$ с вища у порівнянні з $\tau_p=10^{-12}$ с і, особливо, при високій концентрації некомпенсованих донорів ($N_d-N_a=10^{17}$ см⁻³). Причиною цього є те, що для $\tau_p=10^{-9}$ с дифузійна довжина дірок стає $\sim 0,4$ мкм, і тому помітна частка фотогенерованих дірок приймає участь у створенні фотоструму.

Висновки

Відома з літератури теоретична модель, що враховує дрейфову та дифузійну складову фотоструму, а також поверхневу рекомбінацію, не може пояснити особливості спостережуваних спектрів фоточутливості Au/n-CdTe діодів Шоттки, виготовлених на металевій фользі з нержавіючої сталі, особливо значний спад у короткохвильовій області $\lambda < 450$ нм. Залучення ефекту Шоттки дозволяє усунути розходження теорії з результатами вимірювань. Варіюючи параметри матеріалу (концентрацію некомпенсованих донорів і часу життя дірок) і товщину "мертвого" шару (як результату ефекту Шоттки), вдається досягти задовільного узгодження розрахованих і експериментальних кривих.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Wu X.* High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells solar energy // *Solar Energy*. – 2004. – **77**, No. 6. – P.803-814.
2. *Mathew X., Thompson G.W., Singh V.P., McClure J.C., Velumani S., Mathews N.R., Sebastian P.J.* Development of CdTe thin films on flexible substrates - a review // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2003. – **76**, No. 3. – P.293-303.
3. *Mathew X.* Does the band gap calculated from the photocurrent of Schottky devices lead to erroneous results? Analysis for CdTe // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2000. – **33**, No. 13. – P.1565-1571.
4. *Mathew X., Sebastian P.J., Sanchez A., Campos j.* Structural and opto-electronic properties of electro-deposited CdTe on stainless steel foil - Photovoltaic Energy conversion // *Solar Energy Materials & Solar cells*. – 1999. – **59**, No. 1. – P. 99-114.
5. *Lavagna M., Pique J.P., Marfaing Y,* Theoretical analysis of the quantum photoelectric yield in Schottky diodes // *Solid State Electronics*. – 1977. – **20**, P.235-240.
6. *Gartner W.W.* Depletion-layer photoeffects in semiconductors // *Phys. Rev.* – 1959. – **116**, No. 1. – P.84-87.
7. *Hofmann D.M., Stadler W., Chrismann P., Meyer B.K.* Defects in CdTe and $Cd_{1-x}Zn_xTe$ // *Nucl. Instr. and Meth.* – 1996. – **A380**, P.117-120.
8. *Zha M., Gombia E., Bissoli F., Zappettini A., Zanotti L.* Growth and deep level characterization of undoped high resistivity CdTe crystals // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 2002. – **229**, No. 1. P.15-18.
9. *Toshifumi T., Adachi S., Nakanishi H., Ohtsuka K.* Optical constants of $Zn_{1-x}Cd_xTe$ Ternary alloys : Experiment and Modeling // *Jpn. Appl. Phys.* – 1993. – **32**, No. 8. – P.3496-3501.
10. *Зи С.* Физика полупроводниковых приборов: В 2 т. – М.: Мир, 1984. Т.1, стр.262-263.