

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКОПЛІВКОВОЇ Au/n-CdTe ДІОДНОЇ СТРУКТУРИ ЯК СОНЯЧНОГО ЕЛЕМЕНТА

Досліджено електричні та фотоелектричні властивості тонкоплівкових Au/n-CdTe діодних структур на кадмієвій підкладинці. Результати вимірів електричних характеристик зіставлені з теорією генерації-рекомбінації в області просторового заряду, спектрів fotocутливості – виходячи з рівняння неперервності з урахуванням поверхневої рекомбінації носіїв заряду. Спостерігається задовільне узгодження експериментальних результатів із теорією.

Electrical and photoelectric properties thin-film Au/n-CdTe diode structures over the cadmium substrate are investigated. The results of the electrical characteristic measurements are compared with the generation-recombination theory, and photoelectric spectral curves – with the continuity equation with account made for surface recombination of the charge carriers. Good correlation experiment result with theory is observed.

Дослідження останніх десятиліть довели перспективність тонкоплівкових фотовольтаїчних структур на основі CdTe для широкомасштабного виробництва сонячних елементів [1,2]. Оскільки CdTe є напівпровідником із прямими міжзонними переходами, то фотони з енергією  $h\nu \geq E_g$  поглинаються при малій товщині активного шару, а коефіцієнт оптичного поглинання при прямих міжзонних переходах в області енергії фотонів  $h\nu > 1,6$  еВ перевищує  $4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Останнє забезпечує значну густину струму короткого замикання ( $26 \text{ мА/см}^2$  за умов сонячного освітлення AM1,5 при 300 К). У багатьох випадках оптимальними є тонкоплівкові сонячні елементи на гнучкій полімерній або металевій основі. Конструкція таких модулів, зокрема на металевій фользі, забезпечує малу товщину, незначну масу та дозволяє здійснювати в процесі виготовлення необхідну високотемпературну обробку. Однак впровадження їх у виробництво потребує розв'язання ряду не тільки технологічних, але й наукових проблем, серед яких – з'ясування механізмів перенесення заряду та спектральний розподіл фотоелектричної квантової ефективності тонкоплівкових Au/CdTe діодів.

### Зразки

Тонкоплівкові шари CdTe були виготовлені в Білоруському державному університеті. CdTe n-типу провідності товщиною  $\sim 1 \text{ мкм}$  наносився на підкладинку з кадмію товщиною  $\sim 1 \text{ мм}$  мето-

дом електрохімічного осадження. Бар'єр Шотткі створювався на кафедрі оптоелектроніки Чернівецького національного університету вакуумним напиленням напівпрозорої плівки золота (10-12 нм) при температурі підкладинки  $\sim 100^\circ\text{C}$  (рис. 1). Еквівалентна схема: діод, послідовно якому ввімкнений опір  $R_s$  і паралельно – шунтуючий опір  $R_{sh}$ .

### Електричні властивості

На рис. 2,3 наведені вольт-амперна характеристика одного зі зразків і залежність його диференційного опору  $R_{dif}$  від прямої напруги зміщення. Як видно, коефіцієнт випрямлення діода перевищує три порядки. Залежність  $R_{dif}$  при збільшенні напруги прямує до насичення, тобто до величини опору шару CdTe  $R_s = 6 \cdot 10^4 \text{ Ом}$ . Знаючи товщину шару (1 мкм) і площу діода ( $0,1 \text{ мм}^2$ ), легко знайти питомий опір CdTe, який дорівнював  $6 \cdot 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  (290 К).

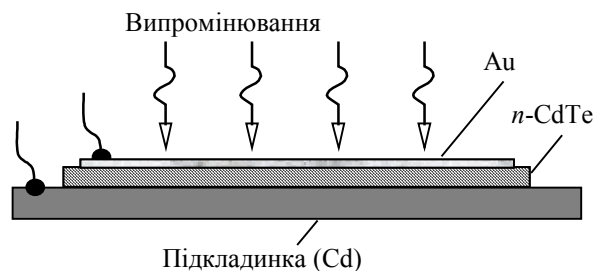


Рис. 1. Поперечний переріз фотовольтаїчної комірки Au/n-CdTe

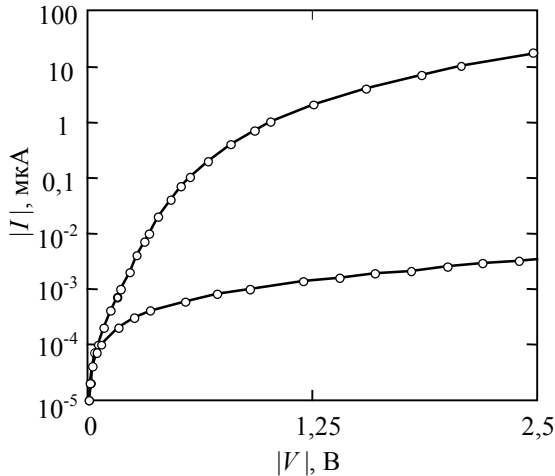


Рис. 2. Вольт-амперна характеристика Au/n-CdTe гетероструктури

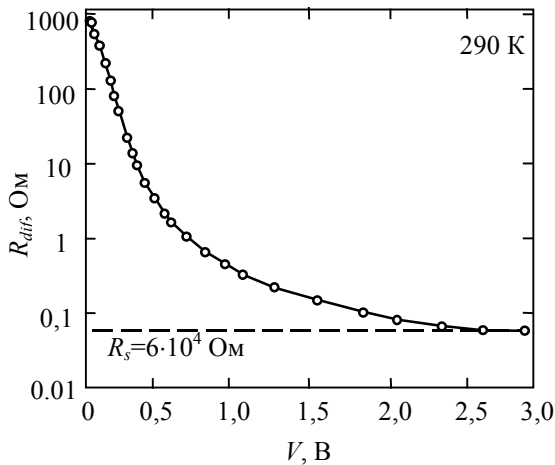


Рис. 3. Залежність диференційного опору Au/n-CdTe діода при прямому зміщенні. Штрихова пряма вказує на опір нейтральної частини шару CdTe

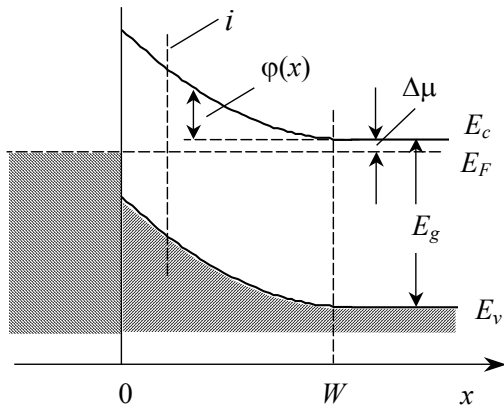


Рис. 4. Енергетична діаграма Au/n-CdTe діода в рівновазі

Основні параметри сонячного елемента визначаються, перш за все, механізмом перенесення заряду. Прямий струм в CdTe діодах звичайно представляють сумою термоелектронної та рекомбінаційної складових. Перетин переходу, в якому рівень Фермі розташований посередині

забороненої зони (*i*-шар), помітно віддалений від поверхні напівпровідника (рис. 4). Діодна структура, таким чином, містить у собі яскраво виражений інверсійний шар, без чого домінуючий вплив генераційно-рекомбінаційних струмів був би неможливим. Водночас значне викривлення енергетичних зон біля поверхні напівпровідника (високий бар'єр) зумовлює несуттєву роль термоелектронної компоненти струму.

Вольт-амперні характеристики, наведені на рис. 2, добре описуються теорією генерації-рекомбінації Саа-Нойса-Шоклі [3,4] з урахуванням особливостей процесів, що відбуваються в гетеропереході. Швидкість генерації-рекомбінації визначається співвідношенням

$$U(x, V) = \frac{n(x, V)p(x, V) - n_i^2}{\tau_{p0}[n(x, V) + n_1] + \tau_{n0}[p(x, V) + p_1]}, \quad (1)$$

де введені такі позначення:

$$n_1 = N_c \exp\left(\frac{-E_t}{kT}\right), \quad p_1 = N_v \exp\left(\frac{E_t - E_g}{kT}\right),$$

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

$$p(x, V) = N_c \exp\left[-\frac{\Delta\mu + \phi(x, V)}{kT}\right],$$

$$n(x, V) = N_v \exp\left[-\frac{E_g - \Delta\mu - \phi(x, V) - qV}{kT}\right], \quad (2)$$

$n(x, V)$  і  $p(x, V)$  – концентрації носіїв в зоні провідності і валентній зоні,  $n_i$  – власна концентрація носіїв,  $\tau_{n0}$  і  $\tau_{p0}$  – ефективні часи життя електронів і дірок у збідненому шарі відповідно. Тут  $N_c$  і  $N_v$  – ефективна густина станів в зоні провідності і валентній зоні відповідно,  $E_t$  – енергетична відстань рекомбінаційного рівня від зони провідності,  $W$  – ширина збідненого шару,  $\epsilon_0$  і  $\epsilon$  – діелектрична проникність вакууму та напівпровідника,  $\phi_0$  – висота бар'єра з боку напівпровідника при нульовому зміщенні,  $q$  – заряд електрона,  $V$  – прикладена напруга,  $N_d - N_a$  – концентрація некомпенсованих донорів.

Рекомбінаційний струм при прямому зміщенні і генераційний – при зворотному знаходяться інтегруванням  $U(x, V)$  по всьому збідненому шарі

$$I = Aq \int_0^W U(x, V) dx. \quad (3)$$

Підставивши в (3) співвідношення (1), отримаємо формулу для розрахунку струму

$$I = Aq \int_0^W \frac{n(x, V)p(x, V) - n_i^2}{\tau_{p0}[n(x, V) + n_1] + \tau_{n0}[p(x, V) + p_1]} dx, \quad (4)$$

де  $A$  – площа діода,  $q$  – заряд електрона.

Результати розрахунку  $I$ - $V$  характеристики за формулою (4) з урахуванням позначень порівняно з експериментальними даними наведені на рис. 5. Кружечками зображені  $I$ - $V$  характеристики (час життя і глибина залягання генераційно-рекомбінаційного рівня були прийняті за  $10^{-11}$  с і 0,76 еВ відповідно). Суцільними лініями показані  $I$ - $V$  характеристики, розраховані з урахуванням падіння напруги на послідовно включеному опорі об'ємної частини півки CdTe  $R_s = 6 \cdot 10^4$  Ом при температурі 290 К, які знайдені із залежності диференційного опору діода від напруги (рис. 3). Зворотний струм зростає сублінійно в широкому діапазоні зміни напруги  $V$ .

Наведене на рис. 5 зіставлення результатів розрахунку вольт-амперної характеристики з експериментальними даними засвідчує збіг теорії з експериментом.

### Фотоелектричні властивості

Спектральні характеристики зразків знімалися в діапазоні 200÷1000 нм на дифракційному монохроматорі ДМР-23 з кварцовою галогенною та дейтерієвою лампою як джерела випромінювання. Розподіл спектральної густини фотонів на вихідній щілині установки визначався за допомогою паспортизованого кремнієвого фотодіода.

На рис. 6 наведений спектр фотоелектричної квантової ефективності досліджуваного Au/CdTe діода.

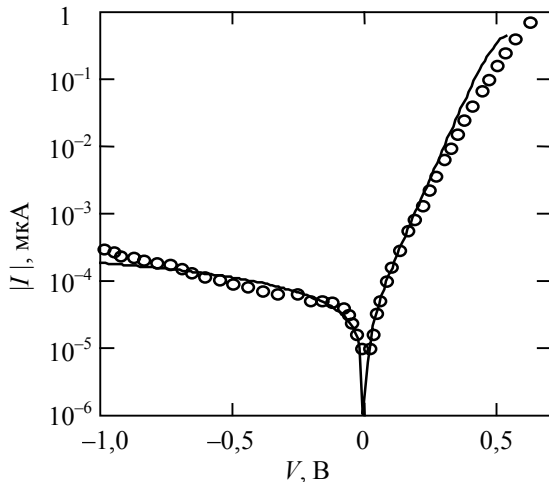


Рис. 5 Вольт-амперна характеристика діода Au/n-CdTe. Експериментальні дані – кружечки, результати розрахунку – суцільні лінії

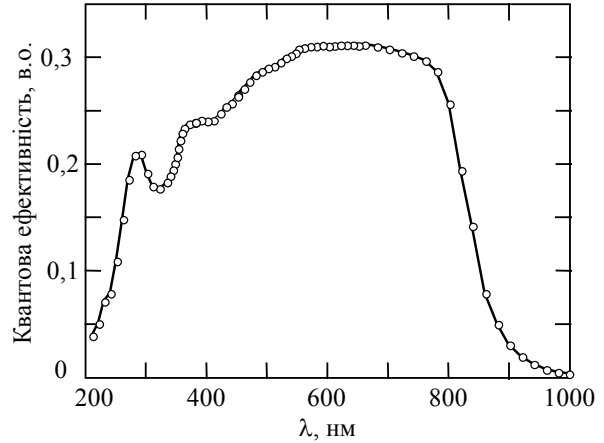


Рис. 6. Спектр фоточутливості Au/n-CdTe діода

Розрахунки ефективності фотодіода проводились з використанням рівняння неперервності, яке для неосновних носіїв (дірок у даному разі) має вигляд

$$\frac{1}{q} \frac{dj_p}{dx} - \frac{p - p_0}{\tau_p} + \Phi_0 \alpha \exp(-\alpha x) = 0, \quad (5)$$

де  $p_0$  і  $p$  – рівноважна та нерівноважна концентрація дірок,  $\tau_p$  – їх час життя,  $\alpha$  – коефіцієнт оптичного поглинання,  $\Phi_0$  – кількість фотонів, що падають на одиницю площі за одиницю часу (з урахуванням відбивання).

Дірковий струм складається з дифузійної та дрейфової компонент

$$j_p = -qD_p \frac{dp}{dx} + q\mu_p F(x)p, \quad (6)$$

де  $F(x)$  – напруженість електричного поля,  $\mu_p$  – рухливість дірок,  $D_p$  – коефіцієнт дифузії дірок. Підставляючи (6) в (5), отримаємо

$$-D_p \frac{d^2 \Delta p}{dx^2} + \mu_p F(x) \frac{d\Delta p}{dx} - \frac{\Delta p}{\tau_p} + \Phi_0 \alpha \exp(-\alpha x) = 0. \quad (7)$$

Напруженість електричного поля в діоді Шотткі задається відомим співвідношенням

$$F(x) = \frac{2(\Phi_0 - qV)}{qW} \left(1 - \frac{x}{W}\right), \quad (8)$$

де  $W$  – ширина області просторового заряду, введена в (2).

Розв'язання диференційного рівняння другого порядку (7) потребує визначення двох констант. Їх можна знайти з таких граничних умов:

- 1) на межі збідненого шару з нейтральною областю ( $x=W$ ) значення  $\Delta p$  для обох областей повинні збігатись;

- 2) при  $x \rightarrow \infty \Delta p = 0$ ;
- 3) на поверхні напівпровідника ( $x=0$ ) поверхнева рекомбінація повинна урівноважуватись притоком дірок до поверхні

$$S \Delta p(0) = -D_p \left. \frac{d\Delta p}{dx} \right|_{x=0} + \mu_p \Delta p F(x) \Big|_{x=0}, \quad (9)$$

де  $S$  – швидкість поверхневої рекомбінації.

Розв'язання рівняння (7) з урахуванням (2), (8) і (9) призводить до доволі громіздкого виразу для фотоелектричного квантового виходу [5]

$$\eta(\lambda) = \frac{1 + \frac{S}{D_p} \exp\left(-\frac{W^2}{W_0^2}\right) [A(\lambda) - D_1(\lambda)]}{1 + \frac{S}{D_p} \exp\left(-\frac{W^2}{W_0^2}\right) B - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_n} - D_2(\lambda)}, \quad (10)$$

де  $L_n$  – дифузійна довжина дірок і введені такі позначення:

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

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

$$B = \int_0^W \exp\left(\frac{x-W}{W_0}\right)^2 dx. \quad (11)$$

$W_0$  – дебаївська довжина.

Значення параметрів, необхідних для знаходження залежності  $\eta$  від коефіцієнта поглинання  $\alpha$ , а також – від довжини хвилі  $\lambda$ , були вибрані, виходячи з наступного. Висота бар'єра  $\phi_0$  дорівнює 1 еВ, що відповідає її типовому значенню, коефіцієнт дифузії електронів  $D_n = kT\mu_n/q = 25 \text{ см}^2/\text{с}$  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  $\mu_p = 80 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ . Концентрація  $N_d - N_a$  вважалась  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Довгохвильова ділянка кривої оптичного поглинання  $\alpha(\lambda)$  була знайдена з експериментально вимірної кривої пропускання з урахуванням багаторазового відбивання, а в області великих значень фотонів ( $h\nu = 1,5\text{-}5,4 \text{ еВ}$ ) – доповнена даними з праці [6].

При інтерпретації ефективності врахуємо також ефект Шоттки, який полягає не тільки в пониженні потенціального бар'єра на контакті

метал/напівпровідник, але також у виникненні біля поверхні напівпровідника шару, в якому електричне поле діє в напрямку, протилежному полю в решті збідненого шару. Назвемо цей шар "мертвим" у тому значенні, що генеровані там електронно-діркові пари не впливають на формування фотоструму. Товщина "мертвого" шару залежить від напруженості електричного поля, яка, у свою чергу, залежить від висоти бар'єра і концентрації некомпенсованих домішок.

Врахувати внесок електронно-діркових пар у формування фотоструму можна, ввівши в (10) множник  $\exp(-\alpha d_0)$ , де  $d_0$  – товщина "мертвого" шару. При цьому, не роблячи істотної помилки, можна знехтувати поверхневою рекомбінацією, тобто підставити  $S=0$ , і формула (10) спрощується до

$$\eta(\alpha) = \exp(-\alpha d_0) \left[ 1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_p} \right]. \quad (12)$$

Спектри квантової ефективності, розраховані за співвідношенням (12) при різній товщині "мертвого" шару  $d_0$  і двох значеннях  $N_d - N_a$ , наведені на рис. 7.

Як видно з рис. 7, варіюючи параметри, можна отримати різноманітну форму спектрів fotocутливості. Порівняння з експериментальними даними, наведеними на рис. 6, показує, що найкращий збіг розрахованої кривої з результатами вимірів спостерігається при концентрації некомпенсованих донорів у шарі  $\text{CdTe } 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , часі життя носіїв  $10^{-9} \text{ с}$  і товщині "мертвого" шару біля 15 нм.

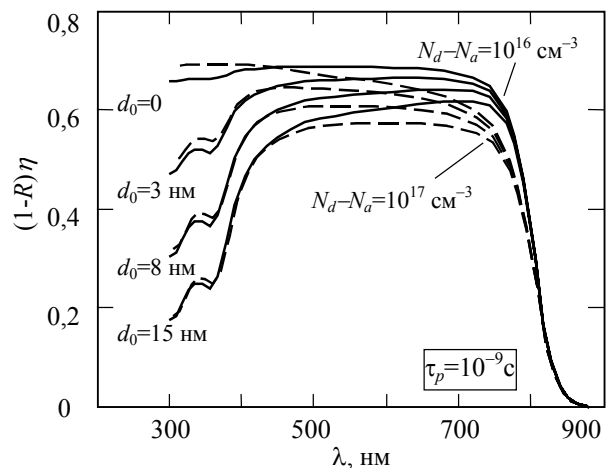


Рис. 7. Спектри фотоелектричної квантової ефективності, розраховані за співвідношенням (12) при часі життя дірок  $10^{-9} \text{ с}$ , концентрації некомпенсованих донорів  $10^{16}$  і  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  та різної товщини "мертвого" шару

### Висновки

Електричні характеристики досліджуваних Au/n-CdTe діодів описуються в рамках теорії генерації-рекомбінації Саа-Нойса-Шоклі через рівні, розташовані поблизу середини забороненої зони і часу життя  $\sim 10^{-11}$  с. Спостережувані спектри фотоелектричної квантової ефективності пояснюються, виходячи з рівняння неперервності з урахуванням дрейфової та дифузійної складових фотоструму та ефекту Шоттки.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Wu X.* High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells // *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. *Sah C., Noyce R., Shockley W.* Carrier generation and recombination in p-n junctions and p-n junction characteristics // *Proc. IRE*. – 1957. – **45**, No.9. – P.1228-1243.
4. *Косяченко Л.А., Махний В.П., Потыкевич И.В.* Температурные зависимости генерационно-рекомбинационных и ионизационных процессов в CdTe-диодах // *УФЖ*. – 1977. – **22**, №3. – С.476-482.
5. *Lavagna M., Pique J.P., Marfaing Y.* Theoretical analysis of the quantum photoelectric yield in shottky diodes // *Solid-State Electronics*. – 1977. – **20**. – P.235-240.
6. *Toshifumi T., Adachi S., Nakanishi H., Ohtsuka K.* Optical constants of Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>Te Ternary alloys : Experiment and Modeling // *Jpn. Appl. Phys.* – 1993. – **32**, No.8. – P.3496-3501.