

Генерационно-рекомбинационный механизм переноса заряда в тонкопленочном гетеропереходе CdS/CdTe

© Л.А. Косяченко[†], Х. Mathew*, В.В. Мотушук, В.М. Склярчук

Черновицкий национальный университет,
58012 Черновцы, Украина

* Centro de Investigacion en Energia-UNAM,
62580 Temixco, Morelos, Mexico

(Получена 7 сентября 2004 г. Принята к печати 6 октября 2004 г.)

Исследована гетероструктура n -CdS/ p -CdTe, полученная последовательным выращиванием слоев CdS и CdTe методом электрохимического осаждения и сублимацией в закрытом объеме соответственно. Измеренные вольт-амперные характеристики интерпретируются в рамках модели генерации–рекомбинации Саа–Нойса–Шокли в обедненном слое диодной структуры. Достигнуто количественное совпадение теории с результатами эксперимента.

1. Введение

Многочисленными исследованиями в течение последних десятилетий доказано, что структура n -CdS/ p -CdTe является перспективным элементом тонкопленочных солнечных модулей (CdTe выполняет функцию поглощающего слоя, CdS — второй компонент гетеропары — одновременно служит окном для эффективного ввода излучения) [1]. Для фотовольтаических структур CdS/CdTe малой площади ($\sim 1 \text{ см}^2$) достигнута эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую 16.5% [2], а для модулей большой площади ($\sim 1400 \text{ см}^2$), разрабатываемых для их широкомасштабного производства, 10.5% [3]. К настоящему времени нет ясного понимания, почему достигнутые значения коэффициента полезного действия остаются столь низкими по сравнению с теоретическим пределом, составляющим для солнечного элемента на основе CdTe 29–30% [4].

Ключевые параметры солнечного элемента, каковыми являются ток короткого замыкания (short circuit current), напряжение холостого хода (open circuit voltage), фактор заполнения нагрузочной характеристики (fill factor), коэффициент полезного действия определяются прежде всего механизмом переноса заряда. Тем не менее в большинстве работ описание электрических характеристик гетероструктуры CdS/CdTe сводится к утверждению, что механизмом переноса является термоэлектронная эмиссия или рекомбинация в обедненном слое (в области пространственного заряда) и использованию для тока формулы [1,5,6]

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

где I_0 — величина, которую считают не зависящей от напряжения (часто называют током насыщения), q — заряд электрона, V — напряжение, k — постоянная Больцмана, T — температура. Фактор „идеальности“ n для термоэлектронной эмиссии и рекомбинации в

обедненном слое равен соответственно 1 или 2, а в общем случае величина n находится между 1 и 2 (иногда больше 2).

Далее представлены результаты, свидетельствующие о том, что вольт-амперная (I – V) характеристика структуры CdS/CdTe описывается теорией генерации–рекомбинации Саа–Нойса–Шокли [7] с учетом особенностей происходящих в гетеропереходе процессов без привлечения полумпирической формулы (1).

2. Образцы и результаты эксперимента

Для измерений использовались гетероструктуры CdS/CdTe, изготовленные с применением наиболее распространенной технологии [1,8]. Подложками служили стеклянные пластины, покрытые полупрозрачным проводящим слоем $\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$ (ITO) (рис. 1). Слой CdS (0.1–0.15 мкм) наносился методом электрохимического осаждения (electrodeposition), CdTe (4–6 мкм) — суб-

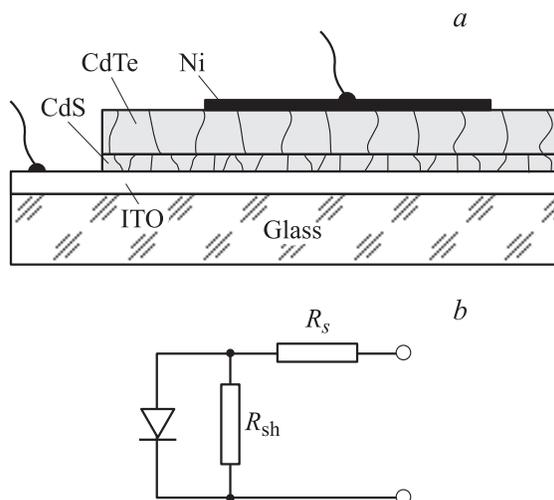


Рис. 1. Поперечное сечение (а) и эквивалентная схема (б) фотовольтаической ячейки с гетеропереходом CdS/CdTe.

[†] E-mail: lakos@chv.ukrpack.net
Fax: +38 0372 584078

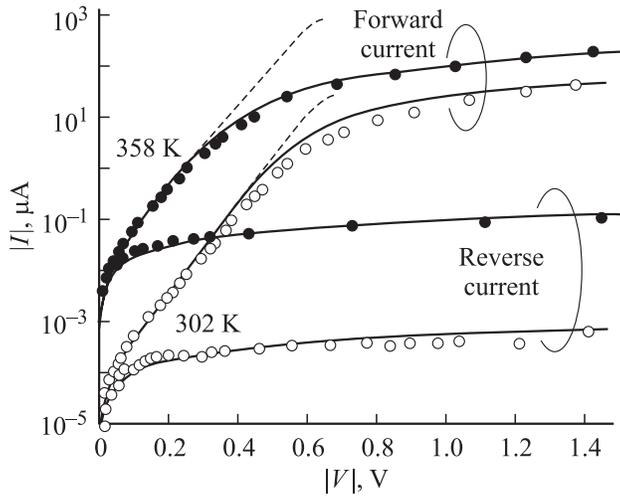


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики гетероструктуры CdS/CdTe при температурах 302 и 358 К. Точки — эксперимент, сплошные кривые — результаты расчета по формуле (7). Штриховая линия — результаты расчета без учета падения напряжения на сопротивлении объемной части пленки CdTe R_s .

лимацией в закрытом объеме (close-space sublimation — CSS). Последующей температурной обработки в атмосфере кислорода или (и) хлора, которой часто подвергают структуру для укрупнения зерен в слое CdTe, не проводилось. Считается, что при этом слой CdS и CdTe имеют структуру, подобную „колоннам“ (показаны на рис. 1). Контакт к CdTe площадью $0.3 \times 0.3 \text{ мм}^2$ создавался термическим напылением Ni в вакууме (10^{-6} Торр) при температуре подложки $150\text{--}200^\circ\text{C}$ после предварительной обработки поверхности CdTe ионами аргона с энергией ~ 500 эВ. Электрические характеристики двух расположенных рядом (на поверхности CdTe) никелевых контактов были линейными во всем диапазоне измеряемых токов.

На рис. 2 представлены типичные I - V -характеристики исследуемых гетероструктур при двух температурах (302 и 358 К). Из измеренных токов вычтены токи через шунтирующее сопротивление R_{sh} (рис. 1, b), что обычно учитывается в эквивалентной схеме фотovoltaического устройства (как и падение напряжения на последовательном сопротивлении R_s) [1,5,6]. Для обеих температур значения $R_{sh} = 2.1 \cdot 10^9$ и $1 \cdot 10^8$ Ом были определены из начальных (линейных) участков I - V -характеристик ($V < 0.1$ В). Поправки, учитывающие токи через шунт R_{sh} , оказались незначительными.

Как видно из рис. 2, полученные зависимости имеют сложную форму. При 302 К кривая $I(V)$ следует зависимости, близкой к $I \propto \exp(qV/2kT)$, в пределах немногим более 2 порядков изменения тока и только при низких напряжениях ($V < 0.4$ В). При повышенной температуре (358 К) такая зависимость едва просматривается.

Обратный ток при $|V| < 0.1$ В возрастает с напряжением довольно резко, а при больших V его зависимость становится сублинейной в широком диапазоне V вплоть

до начала электрического пробоя при $|V| > 10\text{--}15$ В. Следует отметить воспроизводимость и стабильность во времени электрических характеристик исследуемых гетеропереходов CdS/CdTe.

3. Физическая интерпретация электрических характеристик

Рассмотрим энергетическую диаграмму тонкопленочного гетероперехода n -CdS/ p -CdTe, к которой пришло большинство исследователей (рис. 3) [1,9]. Диаграмма показана без омических контактов, которые могут быть весьма разнообразными, но, с другой стороны, не имеют прямого отношения к рассматриваемому вопросу. Обратим прежде всего внимание на то, что ввиду большой проводимости CdS (концентрация электронов составляет $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [8]) обедненный слой диодной структуры практически сосредоточен в CdTe и искривление зон (ϕ_0 на рис. 3) приходится также на CdTe. Таким образом, ход потенциальной энергии в гетеропереходе можно описать (как и в диоде Шоттки) параболическим законом [10]

$$\phi(x, V) = (\phi_0 - qV) \left(1 - \frac{x}{W}\right)^2, \quad (2)$$

где W — ширина обедненного слоя,

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(\phi_0 - qV)}{q^2(N_a - N_d)}}, \quad (3)$$

ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника, ϵ_0 — электрическая постоянная,

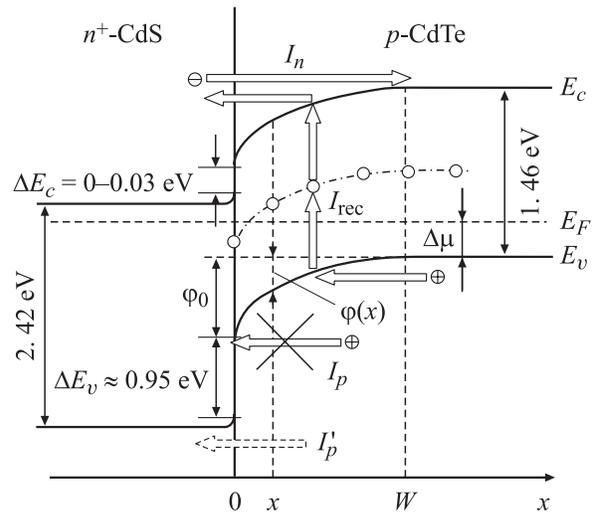


Рис. 3. Энергетическая диаграмма гетероперехода CdS/CdTe. Показаны переходы при прямом смещении, соответствующие рекомбинационному току I_{rec} , надбарьерному току дырок I_p' , надбарьерному току электронов (несоосновных носителей) I_n . При обратном включении, когда в обедненном слое доминирует генерация, направления переходов противоположны указанным. ΔE_c и ΔE_v — разрывы в зоне проводимости (E_c) и валентной зоне (E_v) соответственно, E_F — уровень Ферми.

$(N_a - N_d)$ — концентрация некомпенсированных акцепторов в слое CdTe (энергия отсчитывается от потолка валентной зоны E_v в объеме полупроводника).

Основным механизмом переноса заряда в диоде Шоттки является диффузионное (надбарьерное) прохождение основных носителей [10]. В рассматриваемом гетеропереходе „нормальный“ дырочный надбарьерный ток (I_p на рис. 3, перечеркнутая стрелка) как раз невозможен. Концентрация дырок, способных попасть в валентную зону CdS, на много порядков меньше, поэтому соответствующий ток I'_p пренебрежимо мал. Энергетический барьер для электронов (неосновных носителей) также очень высок (ток I_n на рис. 3). Таким образом, наиболее вероятным механизмом переноса заряда при прямом смещении является рекомбинация в обедненном слое с участием уровней, расположенных вблизи середины запрещенной зоны CdTe, как наиболее эффективных центров рекомбинации (ток I_{rec}). Для обратного смещения направление всех переходов нужно изменить на противоположное, при этом в обедненном слое происходит генерация, а не рекомбинация (обратим внимание, что на рис. 3 указано направление дырочных переходов).

В соответствии с изложенным выше генерация-рекомбинация в обедненном слое гетероструктуры n -CdS/ p -CdTe происходит таким же образом, как и в диоде Шоттки. Поэтому расчет тока можно произвести аналогично тому, как это сделано в работе [11]. Скорость генерации-рекомбинации в сечении x обедненного слоя при напряжении V определяется выражением [7]

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

где $n(x, V)$ и $p(x, V)$ — концентрация носителей в зоне проводимости и валентной зоне, n_0 и p_0 — их равновесные значения, n_i — собственная концентрация носителей, τ_{n0} и τ_{p0} — эффективные времена жизни электронов и дырок соответственно в обедненном слое, а величины n_1 и p_1 определяются выражениями

$$n_1 = N_c \exp\left(\frac{-E_t}{kT}\right), \quad (5)$$

$$p_1 = N_v \exp\left(\frac{E_t - E_g}{kT}\right). \quad (6)$$

Здесь $N_c = 2(m_n kT / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$ и $N_v = 2(m_p kT / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$ — эффективная плотность состояний в зоне проводимости и валентной зоне, m_n и m_p — эффективные массы электрона и дырки соответственно, E_t — энергетическое расстояние рекомбинационного уровня от дна зоны проводимости E_c , E_g — ширина запрещенной зоны.

Генерационный ток при прямом смещении и рекомбинационный при обратном находятся интегрированием $U(x, V)$ по всему обедненному слою как

$$I = Aq \int_0^w U(x, V) dx \quad (7)$$

(A — площадь диода), причем в выбранной системе отсчета выражения для концентрации дырок и электронов

приобретают вид

$$p(x, V) = N_c \exp\left[-\frac{\Delta\mu + \varphi(x, V)}{kT}\right], \quad (8)$$

$$n(x, V) = N_v \exp\left[-\frac{E_g - \Delta\mu - \varphi(x, V) - qV}{kT}\right]. \quad (9)$$

Результаты расчета I - V -характеристики по формуле (7) с учетом (3)–(6), (8) и (9) представлены на рис. 2 сплошными линиями. При расчете значение $\Delta\mu$ приняли равным 0.314 эВ исходя из того, что удельное сопротивление пленки CdTe равно $2 \cdot 10^4$ Ом·см, концентрация некомпенсированных акцепторов — 10^{16} см $^{-3}$ [12]. Глубина залегания генерационно-рекомбинационного уровня $E_t = 0.7$ эВ. Для достижения наилучшего согласия результатов расчета с экспериментом времена жизни электронов и дырок были приняты равными $4 \cdot 10^{-11}$ с. При расчете учтено падение напряжения на последовательно включенном сопротивлении объемной части пленки CdTe $R_s = 5 \cdot 10^4$ и $1.9 \cdot 10^5$ Ом при 302 и 358 К соответственно (рис. 1, b), значения R_s найдены из зависимости дифференциального сопротивления диода от напряжения. Ход кривых без учета падения напряжения на этом сопротивлении, которое проявляет себя только при больших прямых токах, показан на рис. 2 штриховыми линиями.

Из рис. 2 следует хорошее согласие результатов расчета с экспериментом, что подтверждает правильность выбора физической модели происходящих в гетероструктуре n -CdS/ p -CdTe процессов. Подчеркнем, что при расчете использован только один подгоночный параметр — время жизни носителей, одинаковое для обеих температур. Выбранная модель, таким образом, правильно описывает не только зависимость тока от напряжения при обеих полярностях, но и температурные изменения I - V -характеристики диода.

Для улучшения качества гетерограницы и фотоэлектрических показателей структуру CdS/CdTe обычно отжигают при температуре 450–550°C, в результате чего энергетическая диаграмма перехода несколько изменяется, особенно в слое, прилегающем к поверхности раздела. Это, однако, не может существенно изменить результаты расчета I - V -характеристики, поскольку величина тока является результатом интегрирования скорости генерации-рекомбинации по всему обедненному слою и конкретный ход потенциала особого значения не имеет [13].

4. Заключение

Характерные для тонкопленочного гетероперехода n -CdS/ p -CdTe зависимости прямого тока от напряжения $I \propto \exp(qV/nkT)$ (n — коэффициент „идеальности“ диода) проявляются в узком интервале изменения тока, а при повышенных температурах — вообще не наблюдаются. Анализ энергетической диаграммы гетероперехода n -CdS/ p -CdTe показывает, что надбарьерный

(диффузионный) ток основных носителей является пренебрежимо малым, а основным механизмом переноса заряда является генерация–рекомбинация в обедненном слое (области пространственного заряда). Математическое описание наблюдаемой I – V -характеристики и ее температурного изменения достигается в рамках модели Саа–Нойса–Шокли с учетом особенностей исследуемого гетероперехода и влияния обязательных элементов эквивалентной схемы фотовольтаической структуры, каковыми являются шунтирующее и последовательно включенное сопротивление.

Список литературы

- [1] R.W. Birkmire, E. Eser. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **27**, 625 (1997).
- [2] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, S. Igari, W. Warta. *Prog. Photovolt. Res.*, **11**, 347 (2003).
- [3] A. Hanafusa, T. Aramoto, M. Tsuji, T. Yamamoto, T. Nishio, P. Veluchamy, H. Higuchi, S. Kumazawa, S. Shibusaki, J. Nakajima, T. Arita, H. Ohyama, T. Hibino, K. Omura. *Sol. Energy Mater. & Solar Cells*, **67**, 21 (2001).
- [4] A. De Vos, J.E. Parrot, P. Baruch, P.T. Landsberg. *Proc. 12th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Amsterdam, 1994) p. 1315.
- [5] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, A. Romeo, V. Canevari. *Sol. Mater. & Solar Cells*, **58**, 209 (1999).
- [6] G. Agostinelli, D.L. Batzner, M. Burgelman. *Thin Sol. Films*, **431–432**, 407 (2003).
- [7] C. Sah, R. Noyce, W. Shockley. *Proc. IRE*, **45**, 1228 (1957).
- [8] K. Durose, P.R. Edwards, D.P. Halliday. *J. Cryst. Growth*, **197**, 733 (1999).
- [9] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thissen, T. Mayer, A. Klein, W. Jaegermann. *Thin Sol. Films*, **403–404**, 252 (2002).
- [10] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).
- [11] Л.А. Косяченко, И.М. Раренко, З.И. Захарчук, В.М. Склярчук, Е.Ф. Склярчук, И.В. Солончук, И.С. Кабанова, Е.Л. Маслянчук. *ФТП*, **37**, 238 (2003).
- [12] L.A. Kosyachenko, O.L. Maslyanchuk, I.M. Rarenko, V.M. Sklyarchuk. *Phys. Status Solidi C*, **1**, 925 (2004).
- [13] Г.Е. Пикус. *Основы теории полупроводниковых приборов* (М., Наука, 1965) с. 189.

Редактор Л.В. Шаронова

Generation-recombination mechanism of charge transport in thin-film CdS/CdTe heterojunction

L.A. Kosyachenko, X. Mathew*, V.V. Motushchuk, V.M. Sklyarchuk

Chernovtsy National University,
58012 Chernovtsy, Ukraine

* Centro de Investigacion en Energia-UNAM,
62580, Nemixco, Morelos, Mexico

Abstract A n -CdS/ p -CdTe heterostructure fabricated by a successive growth of CdS and CdTe layers using electrodeposition and close-space sublimation is investigated. The measured I – V characteristics are interpreted in terms of the Sah–Noice–Shokley theory of generation–recombination in the depletion layer of the diode structure. Good qualitative agreement between the theory and experimental data has been achieved.