

Solar energy converters on the basis of α -Si_{0.80}Ge_{0.20}:H

B. A. Najafov

Institute of Radiation Problems of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Republic of Azerbaijan

In the paper some parameters of α -Si_{0.80}Ge_{0.20}:H thin films and Pt/ α -Si_{0.80}Ge_{0.20}:H_x ($x = 17.3$ at %) solar cells are considered. Electrical, photoelectrical and volt-ampere characteristics at illumination and in the dark have been investigated. The diode barrier height, ϕ_B , spatial charge region width, W_B , diode quality factor at illumination and in the dark, n and n' , and also efficiency, η , for Pt/ α -Si_{0.80}Ge_{0.20}:H_x cells have been determined. It has been revealed that the maximal efficiency, η , for fabricated structures as high as $\eta = 6.2$ %.

УДК 621.315.592

Влияние тыльного контакта на электрические свойства пленочных солнечных элементов на основе CdS/CdTe

Г. С. Хрипунов

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", г. Харьков, Украина

Проведены сравнительные исследования темновых вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик пленочных солнечных элементов CdS/CdTe/Cu/Au и CdS/CdTe/ITO. Впервые экспериментально определены физические свойства тыльного контакта p^+ CdTe/ n^+ ITO.

Теллурид кадмия p -типа проводимости является оптимальным материалом для создания базовых слоев высокоэффективных пленочных солнечных элементов (СЭ) наземного применения [1]. Его ширина запрещенной зоны, которая составляет 1,45 эВ, наилучшим образом адаптирована к преобразованию солнечного излучения в наземных условиях. Поэтому СЭ с базовым слоем теллурида кадмия имеют самый высокий среди однопереходных фотоэлектрических преобразователей теоретический коэффициент полезного действия — 29 % [1]. Максимальная экспериментальная эффективность 16,5 % зафиксирована для СЭ на основе гетеросистем CdS/CdTe [1]. Принципиальной физической проблемой при разработке СЭ на основе CdS/CdTe является создание тыльных электрических контактов к базовым слоям. Для формирования омического контакта к p CdTe необходим металл с работой выхода более 5,7 эВ. Так как таких металлов не существует, то в качестве тыльного контакта используется барьер Шоттки. Для снижения контактного сопротивления путем химического травления и термодиффузии примеси из буферного слоя увеличивают электропроводность поверхности CdTe. На модифицированную таким образом поверхность p^+ CdTe

наносят металлы или вырожденные полупроводники p^+ -типа проводимости, в результате чего формируются потенциальные барьеры высотой не более 0,5 эВ. Обычно используют следующие пленочные контакты: Cu/Au [2], Cu/Mo [3], Cu/графит [4], ZnTe:Cu/Au [5]. Основная проблема применения таких слоев в конструкции СЭ на основе CdS/CdTe заключается в том, что в процессе эксплуатации диффузия примесей из контакта к области p - n -перехода приводит к деградации выходных характеристик [6].

Недавно в качестве тыльного электрода к базовым слоям теллурида кадмия p^+ -типа проводимости были апробированы пленочные слои вырожденного полупроводника ITO (оксидов индия и олова) n^+ -типа проводимости [7]. Использование слоев ITO, которые отличаются высокой стабильностью, принципиально позволяет существенно уменьшить скорость деградации выходных характеристик СЭ на основе CdS/CdTe. Однако эффективность полученного СЭ CdS/CdTe/ITO пока не превышает 8 % [7]. Для дальнейшего увеличения эффективности СЭ CdS/CdTe/ITO является актуальным изучение влияния тыльного контакта p^+ CdTe/ n^+ ITO на процессы зарядопереноса в приборной структуре. С этой целью были проведены сравнитель-

ные исследования темновых вольт-амперных (ВАХ) и вольт-фарадных характеристик (ВФХ) СЭ CdS/CdTe/ITO и СЭ на основе CdS/CdTe с традиционным тыльным электродом Cu/Au.

Эксперимент

Получение пленочных слоев CdS и CdTe осуществлялось на подложках из стекла со слоем SnO₂:F по технологии, описанной в работе [7]. Перед формированием тыльных электродов поверхность базового слоя теллурида кадмия травилась в растворе бром-метанола. Затем на протравленную поверхность при температуре 250 °С методом неактивного высокочастотного магнетронного распыления осаждались слои ITO. Для формирования тыльного электрода СЭ CdS/CdTe/Cu/Au на протравленную поверхность базового слоя последовательно осаждались пленки Cu толщиной 11 нм, а затем пленки Au толщиной 50 нм, после чего СЭ подвергались отжигу на воздухе при температуре 250 °С в течение 25 мин.

Для измерения ВАХ использовался автоматический анализатор (4145A Semiconductor Analyzer, производство фирмы Hewlett Packard). Для проведения измерений ВАХ СЭ при различных температурах образец помещался в термостатический бокс. Изменение температуры образца с точностью ±1 °С осуществлялось с помощью элемента Пельте (Peltron GmbH, PRG H100 control unit). Чтобы исключить влияние на результаты измерений конденсации на поверхность СЭ водяных паров внутри бокса поддерживался постоянный поток азота.

Измерение темновых ВФХ СЭ осуществлялось с помощью высокочастотного LCR-метра (HP4275A, производство фирмы Hewlett Packard) путем одновременной подачи на образец постоянного напряжения в диапазоне -2÷+2 В и синусоидального сигнала с частотой 100 кГц и амплитудой 10 мВ. Согласно данным [6], при такой частоте сигнала вид ВФХ пленочных СЭ на основе CdTe в основном определяется изменениями размеров областей пространственного заряда.

Результаты и их обсуждение

Исследование темновых ВАХ СЭ CdS/CdTe/Cu/Au и CdS/CdTe/ITO

Типичные темновые ВАХ исследованных СЭ CdS/CdTe/Cu/Au и CdS/CdTe/ITO при прямом смещении приведены на рис. 1, а и 2, а, соответственно. Анализ ВАХ и наблюдаемая экспериментально линеаризация температурной зависимости плотности диодного тока насыщения (J_0) в координатах $\lg J_0 - 1000/T$ (см. рис. 1, б, рис. 2, б) свидетельствуют о том, что при прямом смещении до (0,6–0,8) В для СЭ

CdS/CdTe/Cu/Au и до (0,5–0,7) В для СЭ CdS/CdTe/ITO в приборных структурах реализуется термически активированный рекомбинационный механизм зарядопереноса, при котором ВАХ исследованных СЭ могут быть промоделированы выражениями [8], [9]

$$J = J_0 \{ \exp(eV/kT) - 1 \},$$

где J_0 — плотность диодного тока насыщения; V — прикладываемое напряжение; e — заряд электрона; A — коэффициент идеальности; k — постоянная Больцмана; T — температура.

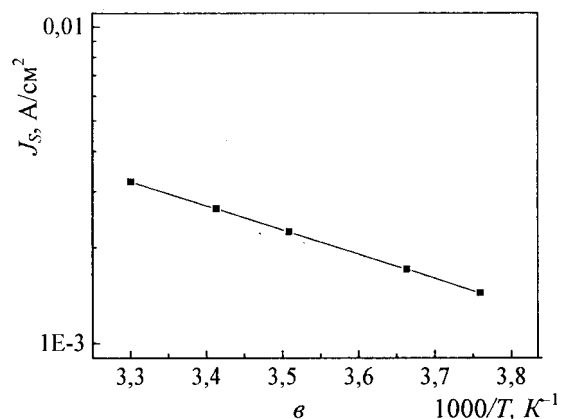
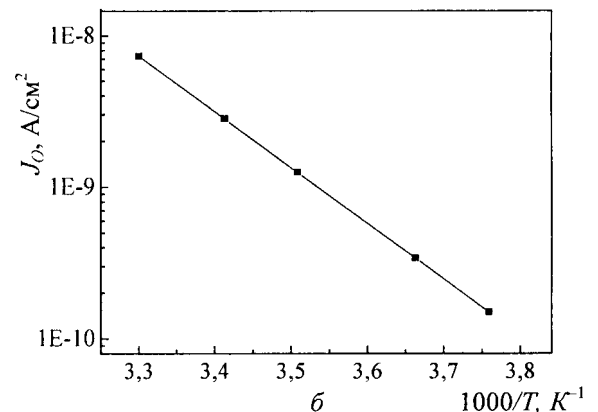
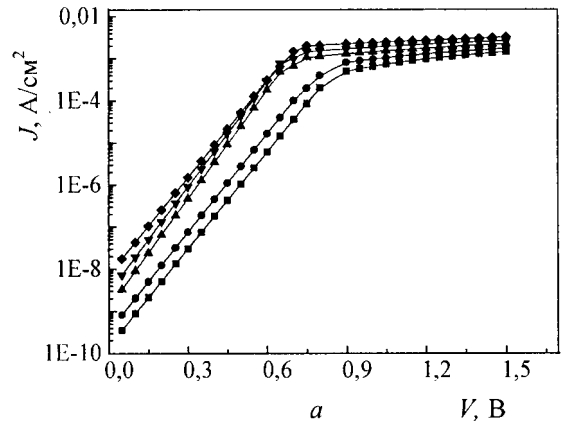


Рис. 1. Обработка темновых ВАХ СЭ CdS/CdTe/Cu/Au: а — ВАХ СЭ CdS/CdTe/Cu/Au при различных температурах: ■ — $T = -7$ °С; ● — $T = 0$ °С; ▲ — $T = 12$ °С; ▼ — $T = 20$ °С; ◆ — $T = 30$ °С; б — график зависимости $\lg J_0$ от $1000/T$; в — график зависимости $\lg J_s$ от $1000/T$

$$J_0 = J_{00} \exp(-E_a/kT),$$

где E_a — энергия активации тока насыщения, которая в соответствии с [10] связана с высотой потенциального барьера (E_b): $E_a = E_b/A$.

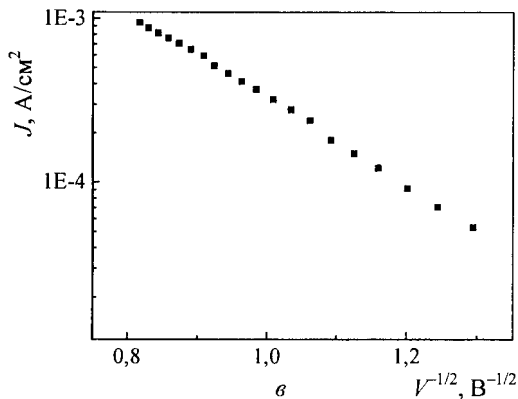
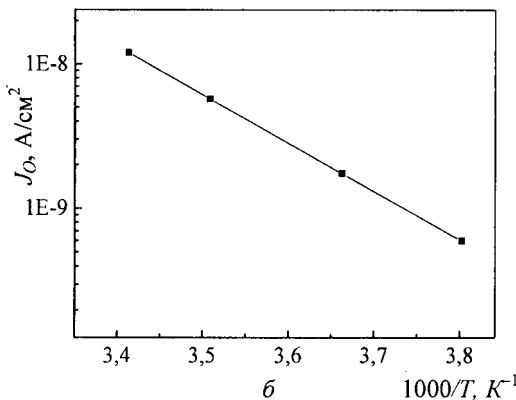
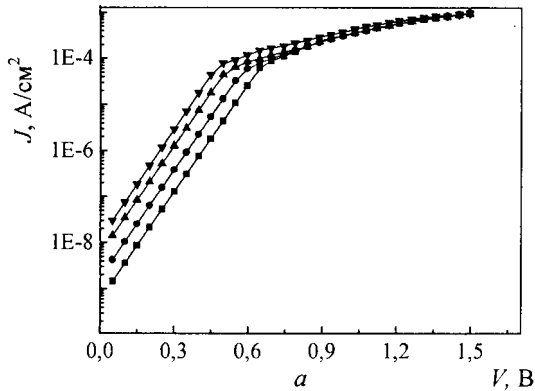


Рис. 2. Обработка темновых ВАХ СЭ CdS/CdTe/ITO:
 а — ВАХ СЭ CdS/CdTe/Cu/Au при различных температурах:
 ■ — $T = -10^\circ\text{C}$; ● — $T = 0^\circ\text{C}$; ▲ — $T = 12^\circ\text{C}$;
 ▼ — $T = 20^\circ\text{C}$; б — график зависимости $\lg J_0$ от $1000/T$;
 в — график зависимости J от $V^{-1/2}$

Расчеты показали, что энергия активации СЭ CdS/CdTe/Cu/Au составляет 0,75 эВ, а для СЭ CdS/CdTe/ITO — 0,68 эВ. С учетом того, что при комнатной температуре коэффициент идеальности исследованных СЭ CdS/CdTe/Cu/Au принимает значение 1,9, а для СЭ CdS/CdTe/ITO $A = 2,1$, для обоих типов СЭ получаем практически одинаковую высоту потенциального барьера $E_b = 1,43$ эВ. Согласно данным работы [11], теоретическое значение высоты потенциального барьера гетероперехода

$p\text{CdS}/n\text{CdTe}$ составляет 1,02 эВ. Поэтому учитывая то, что ширина запрещенной зоны пленочных слоев теллурида кадмия равна 1,45 эВ, становится очевидным, что в исследуемых СЭ разделение носителей заряда осуществляется p — n -переходом, формируемым в базовом слое CdTe. Действительно, согласно [12], в процессе высокотемпературного получения СЭ на основе CdS/CdTe происходит смещение области встроенного электрического поля вглубь базового слоя. Это положительным образом влияет на эффективность фотоэлектрических процессов, поскольку уменьшает негативное влияние поверхностной рекомбинации на процесс разделения генерированных под действием света неравновесных носителей заряда.

При больших прямых смещениях ($V > 1$ В) на вид ВАХ исследуемых СЭ начинает оказывать влияние тыльный контакт. Так как тыльный контакт с базовым слоем теллурида кадмия представляет собой барьер Шоттки, то в работе [13], для описания особенностей зарядопереноса СЭ CdS/CdTe/Au при прямых смещениях свыше 1 В, было предложено учитывать тыльный контакт как последовательно соединенный диод, который подключен в направлении, противоположном основному p — n -переходу.

Исследования показали, что на ВАХ исследуемых СЭ CdS/CdTe/Cu/Au при напряжении свыше 1 В наблюдается плато. При этом величина плотности тока, соответствующего плато, увеличивается с ростом температуры. Следовательно, плотность протекающего через СЭ тока начинает лимитироваться плотностью тока насыщения тыльного контакта (J_s). При этом экспериментально наблюдается линеаризация зависимости $J_s(T)$ в координатах $\lg J_s - 1000/T$ (см. рис. 1, в). Это свидетельствует о том, что в указанном диапазоне напряжений наблюдается термоэмиссионный механизм зарядопереноса в приборной структуре

$$J_s = J_{s0} \exp(-E_{at}/kT),$$

где E_{at} — энергия активации тока насыщения тыльного контакта, которая в соответствии с [9] связана с высотой потенциального барьера тыльного контакта (E_{bt}) соотношением $E_{at} = E_{bt}/A$. Для исследуемых образцов величина E_{at} составляет 0,16 эВ, $A = 1,9$ и, следовательно, $E_{bt} = 0,30$ эВ. Полученное значение высоты потенциального барьера практически совпадает со значением $E_{bt} = (0,31-0,33)$ эВ, полученным для таких СЭ аналогичным методом в [10].

На ВАХ СЭ CdS/CdTe/ITO при прямом смещении свыше 1 В температурной зависимости плотности тока насыщения не наблюдается (см. рис. 2, в). При таких значениях напряжения зависимость $J(V)$ линеаризуется в координатах $\lg J - V^{-1/2}$, что, согласно [14], свидетельствует о реализации туннельно-рекомбинационного механизма зарядопереноса в приборной структуре,

для которого выражение для плотности обратного тока имеет вид

$$J \sim \exp \{-B(V_{bk} - V)^{-1/2}\},$$

где B — параметр, определяемый физическими характеристиками материала n -типа;
 V_{bk} — контактная разность потенциалов ($E_{bk} = eV_{bk}$).

Исследование темновых ВФХ СЭ CdS/CdTe/Cu/Au и CdS/CdTe/ITO

Типичные экспериментальные зависимости удельной емкости (C/S) от приложенного напряжения исследованных СЭ CdS/CdTe/Cu/Au и CdS/CdTe/ITO приведены на рис. 3, а. На ВФХ обоих типов СЭ можно выделить несколько характерных участков. Первый участок соответствует обратному смещению и низкому прямому смещению (V не более 0,2–0,3 В). На этом участке ВФХ линейризуются в координатах $S^2/C^2 - V$ (см. рис. 3, б). В соответствии с теоретическим рассмотрением, проведенным в работе [13], на этом участке плотность тока, протекающего через СЭ на основе CdS/CdTe/Au, много меньше, чем плотность тока насыщения тыльного контакта J_s . Поэтому все прикладываемое напряжение падает на p - n -переходе. Следовательно, на этом участке общая емкость СЭ соответствует емкости p - n -перехода (C_b) и описывается соотношением, характерным для полупроводниковых композиций с резким n - p -переходом или барьером Шоттки [15]

$$C_b = S\{\epsilon\epsilon_0 N/[2(V_b - V)]\}^{1/2}, \quad (1)$$

где S — площадь слоя обеднения;

e — заряд электрона;

ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость;

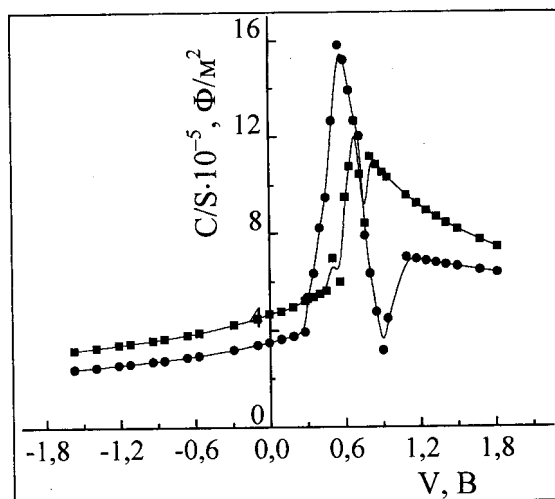
ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость;

V_b — контактная разность потенциалов ($E_b = eV_b$);

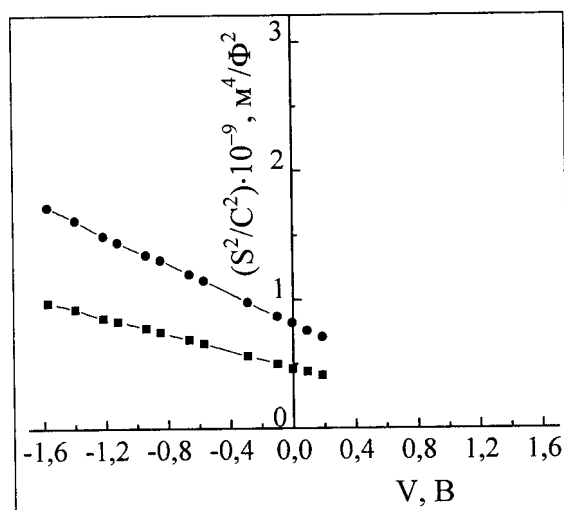
N — приведенная концентрация носителей заряда.

По пересечению продолжения линейной части зависимости (S^2/C^2) от V с осью абсцисс была определена высота потенциального барьера p - n -перехода, которая для СЭ CdS/CdTe/Cu/Au и для СЭ CdS/CdTe/ITO отличалась незначительно и составляла 1,41 и 1,44 эВ, соответственно. Полученное значение высоты потенциального барьера практически совпадает со значениями E_b , которые были определены нами выше путем обработки темновых ВАХ исследованных СЭ. Приведенная концентрация примеси в базовых слоях СЭ рассчитывалась по углу наклона (α) линейной части зависимости $S^2/C^2 - V$ по вытекающему из выражения (1) соотношению

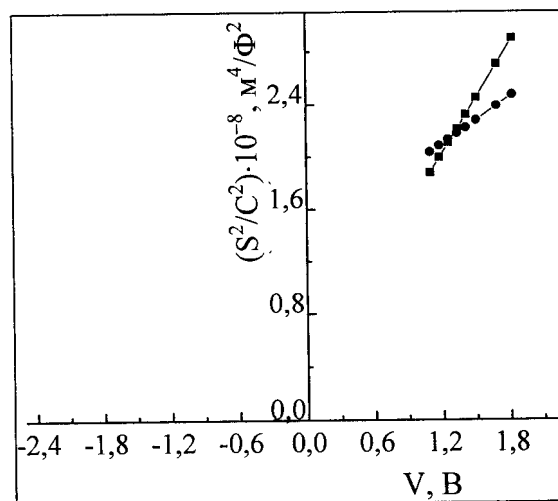
$$N = 2/(\epsilon\epsilon_0 \cdot \text{tg}\alpha).$$



а



б



в

Рис. 3. Обработка темновых ВФХ СЭ CdS/CdTe/ITO и CdS/CdTe/Cu/Au:

- — СЭ CdS/CdTe/Cu/Au; ● — СЭ CdS/CdTe/ITO;
- а — ВФХ СЭ CdS/CdTe/ITO и CdS/CdTe/Cu/Au;
- б — график зависимости S^2/C^2 от V при $V < 0,3$ В;
- в — график зависимости S^2/C^2 от V при $V > 0,7$ В

Для СЭ CdS/CdTe/Cu/Au $N = 3 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$, а для СЭ CdS/CdTe/ITO $N = 2 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$. С нашей точ-

ки зрения, более высокое значение N для СЭ CdS/CdTe/Cu/Au обусловлено диффузией меди из тыльного контакта к области p - n -перехода [16].

Экспериментально было установлено, что второй характерный участок на зависимостях $C/S(V)$ исследованных приборных структур наблюдается при положительном смещении более 1 В для СЭ CdS/CdTe/Cu/Au и 0,8 В для СЭ CdS/CdTe/ITO. На этом участке значений прикладываемых напряжений ВФХ обоих типов СЭ линейризуются в координатах $S^2/C^2 - V$ (см. рис. 3, θ). В соответствии с [13] на этом участке все прикладываемое напряжение падает в основном на тыльном диоде, который включается в этом случае в обратном направлении. Действительно, при таких прямых смещениях геометрические размеры области обеднения p - n -перехода и, соответственно, сопротивление области обеднения уменьшаются. Следовательно, все прикладываемое напряжение падает на тыльном диоде, и поэтому общая емкость СЭ определяется его емкостью. По линейной части зависимости $S^2/C^2 - V$, как и в [16], определялись высота потенциального барьера, возникающего при формировании тыльного контакта к базовому слою теллурида кадмия, и концентрация носителей заряда вблизи тыльного контакта (N_t). Для СЭ CdS/CdTe/Cu/Au $E_{bt} = 0,25$ эВ, что соответствует значению этого параметра, определенного нами путем анализа темновой ВАХ. Для СЭ CdS/CdTe/ITO $E_{bt} = 2,20$ эВ. При этом для СЭ CdS/CdTe/Cu/Au $N_t = 9,5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$, а для СЭ CdS/CdTe/ITO $N_t = 2,2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Высокая концентрация носителей заряда вблизи тыльного контакта и высокий потенциальный барьер тыльного контакта обусловили экспериментально наблюдаемый при анализе темновых ВАХ туннельно-рекомбинационный механизм зарядопереноса в СЭ CdS/CdTe/ITO при прямом смещении свыше 0,8 В.

Заключение

В статье показано, что фронтальный потенциальный барьер СЭ CdS/CdTe/Cu/Au и CdS/CdTe/ITO, представляет собой p - n -переход, формируемый в базовом слое. При обратных и прямых смещениях до 0,8 В для СЭ CdS/CdTe/Cu/Au и до 0,7 В — для СЭ CdS/CdTe/ITO наличие этого p - n -перехода определяет термически активированный рекомбинационный механизм зарядопереноса в исследованных приборных структурах.

Было идентифицировано, что высота тыльного потенциального барьера CdTe-Cu/Au составляет 0,25–0,30 эВ. Наличие этого барьера приводит к термоэмиссионному механизму зарядо-

переноса в СЭ CdS/CdTe/Cu/Au при прикладывании прямого смещения свыше 1 В.

Впервые экспериментально определена высота тыльного потенциального барьера СЭ CdS/CdTe/ITO, которая составляет 2,2 эВ. При этом концентрация носителей заряда в базовом слое теллурида кадмия вблизи тыльного контакта достигает $2,2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Эти два обстоятельства обуславливают туннельно-рекомбинационный механизм зарядопереноса в СЭ CdS/CdTe/ITO при прикладывании прямого смещения свыше 0,8 В.

Автор благодарит сотрудников лаборатории группы физики тонких пленок Швейцарского федерального технологического института (г. Цюрих, Швейцария) Dr. A. N. Tiwari и Dr. D. L. Batzner за помощь в проведении измерений ВАХ на ВФХ солнечных элементов.

Литература

1. Durose K., Edwards P. R., Halliday D. P. // Journal of crystal growth. 1999. V. 197. P. 733.
2. Sarlund J., Ritala M., Leskela M., Zilliacus R. // Solar Energy materials and Solar cells. 1996. V. 44. P. 177.
3. Romeo N., Bosio A., Canevari V. // International Journal of Solar Energy. 1999. № 12. P. 183.
4. Suyama N., Arita T., Nishiyama Y., Ueno N., Kitamura S., Morono M. // Conference record of the 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (Anaheim). 1997. P. 419.
5. Tang J., Mao D., Ohno T. R., Kjaydanov V., Trefny J. U. // Ibid. P. 439.
6. Batzner D. L., Wendt R., Romeo A., Zogg H., Tiwari A. N. // Thin Solid film. 2000. V. 361–362. P. 463–467.
7. Tiwari A. N., Khrypunov G., Kurtzesau F., Batzner D. L., Romeo A., Zogg H. // Progress in Photovoltaic: Research and Applications. 2004. № 12. P. 33.
8. Mitchell K. W., Fahrenbruch A. L., Bube R. H. // J. Applied Physics. 1977. V. 48. № 10. P. 4365.
9. Chu T. L., Chu S. S., Ang S. T. // Ibid. 1988. V. 64. № 3. P. 1233.
10. Wimbor M., Romeo A., Igalson M. // Optoelectronics review. 2000. V. 8. № 4. P. 375.
11. Bube R. Properties of Semiconductors Materials. Photovoltaic Materials. USA: Imperial College Press, 1999. V. 1.
12. Bonnet D., Meyers P. // J. Mater. Res. 1999. V. 13. № 10. P. 2740.
13. Niemegeers A., Burgelman M. // J. Applied Physics. 1997. V. 81. № 6. P. 2881.
14. Шарп, Пурохит. Полупроводниковые гетеропереходы. — М.: Радио и связь, 1991.
15. Батавин В. В., Концевой Ю. А., Федорович Ю. В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. — М.: Радио и связь, 1985.
16. Batzner D. L., Romeo A., Zogg H., Wendt R., Tiwari A. N. // Thin Solid Film. 2001. V. 387. P. 151.

Статья поступила в редакцию 7 июня 2004 г.

Influence of the back contact on the electrical properties of a CdS/CdTe thin film of solar cells

G. S. Khrypunov

National Technical University The Kharkov polytechnical institute, Kharkov, Ukraine

The comparative investigations of dark volt-ampere characteristics and volt-farad characteristics thin film CdS/CdTe/Cu/Au and CdS/CdTe/ITO solar cells were carried out. The first time physical properties of n^+ITO/p^+CdTe contact are identified experimentally.

УДК 621.794.4:546.48/49'24

Химическое травление твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ в иодвыделяющих растворах на основе системы H_2O_2-HI

З. Ф. Томашик, О. Р. Гуменюк, В. Н. Томашик, Ф. Ф. Сизов
Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев, Украина

В воспроизводимых гидродинамических условиях исследованы механизм и кинетика физико-химического взаимодействия твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ в иодвыделяющих растворах на основе системы H_2O_2-HI . Определены основные закономерности химического растворения и построены поверхности равных скоростей травления (диаграммы Гиббса) $Cd_xHg_{1-x}Te$ в растворах систем H_2O_2-HI —лимонная (винная) кислота. Установлены области существования полирующих и неполирующих растворов и оптимизированы составы травителей для химико-динамического полирования твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$.

Большинство травильных композиций для полупроводниковых соединений состоят из окислителя, растворителя и комплексообразователя, а также модификаторов вязкости. Наибольший окислительный потенциал среди окислителей, применяющихся в составе травителей, имеет пероксид водорода [1]. В водных растворах H_2O_2 проявляет слабые кислотные свойства, и в сочетании с галогеноводородными кислотами можно ожидать получения травильных композиций с малыми скоростями травления и хорошими полирующими свойствами для полупроводниковых соединений $A^{IV}B^{VI}$.

В работе [2] исследована кинетика растворения $Cd_xHg_{1-x}Te$ в растворах системы $HI-HNO_3-H_2O$. Показано, что для травления могут быть использованы только стабильные растворы системы HNO_3-HI при $HNO_3/HI < 1$, которые после установления равновесия в реакции между HNO_3 и HI представляют собой по существу растворы иода в HI . Избыточный по сравнению с максимальной растворимостью в этих растворах иод может кристаллизоваться, при этом, чем больше соотношение HNO_3/HI , тем быстрее выделяется и кристаллизуется иод, образуя двухфазные смеси.

Описан способ химико-механического полирования (ХМП) $Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te$ травителем, содер-

жащим 2–5 мас. % I_2 в 15–54%-ной иодистоводородной кислоте [3]. Скорость съема материала в таких растворах достигает 20–30 мкм/мин, а шероховатость полированной поверхности составляет $R_z \leq 0,05$ мкм при глубине нарушенного слоя 1,1–1,4 мкм. Отмывку пластин от остатков травителя и продуктов химического взаимодействия авторы рекомендуют проводить в 0,1–1,0 N растворе $Na_2S_2O_3$, поскольку такой способ стабилизирует качество полированной поверхности.

Травитель состава 4,15 г KI , 0,5 г I_2 , 12,5 мл HBr , 25 мл этиленгликоля и воды к общему объему 50 мл используется для селективного травления $Hg_xCd_{1-x}Te$ [4], причем время травления образцов составляет 30 с. Установлено, что скорость травления образцов в растворах $KI + I_2 + HBr$ намного больше, чем в растворах брома в HBr .

В работе [5] эллипсометрическим методом исследованы поверхностные пленки, формирующиеся на поверхности $CdTe$ и твердых растворов $Cd_xHg_{1-x}Te$ при их обработке в растворах, содержащих H_2O_2 . Обнаружено, что оксид, который формируется на поверхности $CdTe$, представляет собой не механическую смесь CdO и TeO_2 , а химическое соединение $CdTeO_3$ или $CdTe_2O_5$.