

УДК 621
PACS number(s): 73.50.Pz

ГЕНЕРАЦІЙНО-РЕКОМБІНАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В ТОНКОПЛІВКОВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВІ CdTe

В. Мотушук

*Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна
e-mail: oe-dpt@chnu.edu.ua*

Досліджено електричні властивості монокристалічних сонячних елементів Au/n-CdTe, виготовлених на підкладинці з нержавіючої сталі. Проаналізовано вплив шунтування дефектами структури плівки на випрямляючі властивості бар'єрів Шотткі з золотими контактами малої площі ($0,1 \text{ мм}^2$). Експериментально показано та теоретично обґрунтовано, що механізм проходження струму в діодних структурах визначається генераційно-рекомбінаційними процесами в ділянці просторового заряду.

Ключові слова: телурид кадмію, напівпровідниковий сонячний елемент, генераційно-рекомбінаційний струм.

Результати досліджень останніх десятиліть засвідчують перспективність телуриду кадмію (CdTe) як матеріалу напівпровідникової сонячної енергетики. Для широкомасштабного виробництва важливими є тонкоплівкові сонячні елементи (СЕ), котрі приваблюють відносно низькою вартістю та простотою виготовлення (порівняно з монокристалічними аналогами) і відкривають можливості створення ефективних, екологічно безпечних сонячних модулів великої площі, здатних задовольнити потреби ринку.

Ширина забороненої зони CdTe при 300 К становить $\sim 1,5 \text{ eV}$, що забезпечує поглинання значної частини випромінювання сонячного спектра. Коефіцієнт поглинання для видимого світла у прямозонному напівпровіднику, яким є CdTe, перевищує $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$, тому товщина поглинаючого шару CdTe може становити кілька десятків мікрометра.

Найбільш дослідженими є тонкоплівкові CdTe сонячні елементи на скляній підкладинці. На їхній основі вже розроблені максимально здешевлені технології для виробництва модулів великої площі, аж до 27×60 та $82 \times 71 \text{ см}^2$ [1]. Ефективність перетворення енергії та вихідна електрична потужність модулів становить 10,5 і 8,4% та 45 і 140 Вт відповідно, що свідчить про можливість конкурентноздатного виробництва тонкоплівкових СЕ на основі CdTe.

Заслугує на увагу також використання фольги з нержавіючої сталі в якості підкладинки, що забезпечує значну механічну міцність сонячної комірки,

зменшує її вагу та дає змогу застосовувати в процесі виготовлення СЕ високотемпературні технологічні операції, такі, наприклад, як відпал в CdCl_2 при температурі, вищій $\sim 400^\circ\text{C}$.

Дослідженнями СЕ на основі CdTe займаються в багатьох наукових групах різних країн, але сьогодні залишається до кінця незрозумілою низка чинників, що обмежують реальну (16,5%) порівняно з теоретично розрахованою ефективність перетворення сонячної енергії в електричну (27–30%) [2]. Для того, щоб зрозуміти причину цих розбіжностей, слід з'ясувати процеси, що зменшують ефективність сонячних елементів на основі телуриду кадмію. Однак, не всі вони вже достеменно визначені та достатньо добре зрозумілі з погляду фізики. Літературні джерела з цього приводу, зазвичай, дають тільки технологічні та напівемпіричні фізичні пояснення.

У формуванні таких важливих характеристик СЕ, як фотоелектрорушійна сила, навантажувальна крива і фактор заповнення, вирішальну роль відіграє механізм проходження струму. Результати дослідження, наведені нижче, пояснюють вплив шунтування дефектами плівки та послідовного опору полікристалічної сонячної комірки на електричні характеристики Au-CdTe діодів.

Діодну структуру Au/n-CdTe , поперечний переріз якої зображений на рис. 1, виготовляли так: на фольгу з нержавіючої сталі завтовшки 50 мкм електрохімічно осаджували полікристалічні шари телуриду кадмію *n*-типу провідності завтовшки 0,7 мкм з питомим опором $\rho \approx 10^7$ Ом·см (Дослідницький центр “Енергія” Національного університету Мехіко) [3]. Бар’єрна структура була створена вакуумним напыленням напівпрозорої плівки золота завтовшки 8–10 нм на кафедрі оптоелектроніки Чернівецького національного університету. Омічні контакти формувались вплавленням індію. Для того, щоб з’ясувати неоднорідність плівки CdTe , напівпрозорі золоті контакти малої площі $0,1 \text{ мм}^2$ наносили в різних її частинах. Припускали, що в межах такого контакту плівка є доволі однорідною.

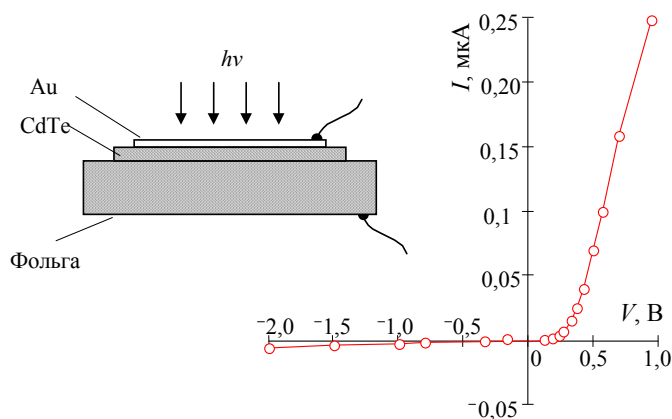


Рис. 1. Типова вольт-амперна характеристика Au-CdTe тонкоплівкового сонячного елемента

Виміряні вольт-амперні характеристики (ВАХ) діодних структур умовно можна було поділити на три типи: “низькоомні”, “високоомні” та контакти з “середнім опором”. Важливо те, що в усіх випадках наявна діодна структура: при

опроміненні контакту світлом, близьким до умов сонячного опромінення АМ 1,5 ($\sim 100 \text{ мВ/см}^2$), виникає фотоелектрорушійна сила $0,1\text{--}0,4 \text{ В}$, котра викликає струм короткого замикання густиною в декілька мА/см^2 . Найвиразніша діодна структура спостерігалась на “високоомних” контактах (типова вольт-амперна характеристика яких представлена на рис. 2).

Різноманітність вольт-амперних характеристик одержаних структур пояснюють тим, що Au-CdTe діоди в різних точках полікристалічної плівки телуриду кадмію по-різному зашунтовані дефектами структури плівки. Типова вольт-амперна характеристика “низькоомних” контактів містить початкову лінійну ділянку, з якої за законом Ома можна розрахувати опір шунта $R_{\text{ш}}=V/I$. Врахування спаду частини напруги на шунті призводить до появи на вольт-амперній кривій протяжної ділянки, що відповідає залежності, близькій до $I \sim \exp(eV/2kT)-1$, характерній для рекомбінаційного механізму прямого струму через діод. Для струмів, вищих від $0,1 \text{ мкА}$, експериментальна крива відхиляється від теоретичної залежності, що пояснюється спадом напруги на об’ємній частині високоомної плівки CdTe.

Для “високоомних” контактів, вольт-амперна характеристика яких зображена на рис. 1, вплив шунтування значно слабший, а тому виразніше проявляється рекомбінаційний механізм переносу заряду. На рис. 2 представлена вольт-амперна характеристика цих же контактів в напівлогарифмічних координатах. Низьким напругам тут відповідає протяжна ділянка вищезазначеної залежності навіть без урахування струму через шунт. У цьому випадку можна визначити опір об’ємної частини плівки, побудувавши залежність диференційного опору діода від напруги $R_{\text{диф}}(V)$. В ділянці значних прямих напруг простежують насичення, що й дає величину послідовного опору $2 \cdot 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Урахування спаду напруги в цьому опорі призвело до трансформації кривої 2 в криву 3 на рис. 2.

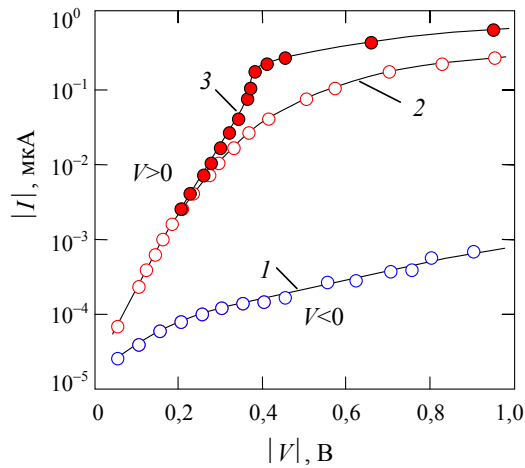


Рис. 2. Вольт-амперна характеристика “високоомного” золотого контакту: 1 – обернена гілка вольт-амперної характеристики; 2 – пряма гілка без урахування спаду напруги на шунті, 3 – пряма гілка з урахування спаду напруги на шунті

На графіку з'являється протяжна ділянка, котра в межах ~ 3 порядків відповідає рекомбінаційному механізмові струму $I \sim \exp(eV/2kT)$. При $I \approx 0,1$ мкА на одержаній кривій спостерігається дещо більше зростання струму, а на залежності $R_{\text{диф}}(V)$ при цьому значенні V простежують мінімум. Це свідчить про додатковий внесок надбар'єрного струму, котрий описують залежністю $I \sim \exp(eV/kT)$, що є досить правдоподібним при значних прямих напругах. Подальше збільшення V веде до відхилення кривої вольт-амперної характеристики від експоненційної залежності. Тепер це пояснюють не спадом напруги на послідовному опорі, а переходом до іншого механізму переносу заряду. Як відомо з літератури, в ділянці великих прямих струмів вольт-амперну характеристику такого типу діодів визначають струмами, обмеженими просторовим зарядом [4].

Зображені на рис. 2 криві 3 та 1 при малих значеннях напруги $V \leq 0,3$ В добре узгоджуються з вольт-амперною характеристикою, розрахованою згідно з теорією Саа-Нойса-Шоклі, адаптованою до поверхнево-бар'єрних діодів [5–7], що показано на рис. 3 суцільними лініями. Розрахунок генераційно-рекомбінаційних струмів передбачає знання низки параметрів, властивих як p - n переходу, так і діоду Шотткі. Характерним саме для діода Шотткі є параболічний хід потенціальної енергії

$$\varphi(x, V) = (\varphi_0 - qV) \left(1 - \frac{x}{W}\right)^2, \quad (1)$$

де φ_0 – висота потенціального бар'єру, q – заряд електрона, W – ширина області просторового заряду, яка визначається формулою:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon(\varphi_0 - qV)}{q^2(N_d - N_a)}}, \quad (2)$$

ε_0 – електрична стала, ε – відносна діелектрична проникність напівпровідника, $(N_d - N_a)$ – концентрація некомпенсованих домішок.

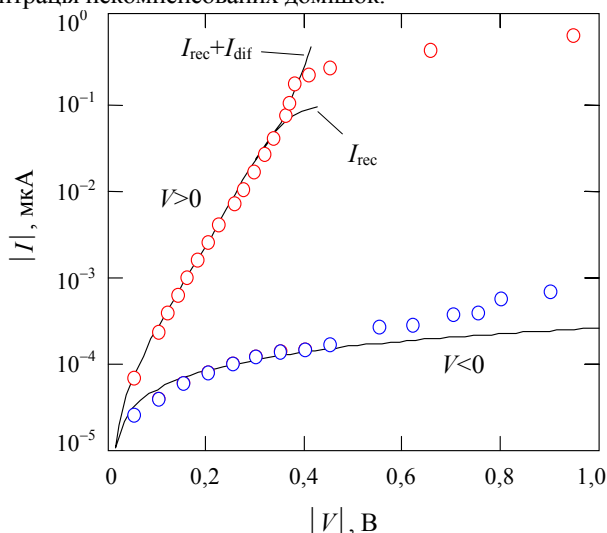


Рис. 3. Зіставлення експериментальної вольт-амперної характеристики (кружечки) з розрахованою відповідно до моделі Саа-Нойса-Шоклі (суцільні лінії)

Потрібно для розрахунків концентрації електронів і дірок у ділянці просторового заряду енергію рівня Фермі $\Delta\mu$ відшукуємо за формулою:

$$\Delta\mu = kT \ln\left(\frac{N_c}{n}\right), \quad (3)$$

де N_c – ефективна густина енергетичних станів в зоні провідності, k – постійна Больцмана, T – температура, n – концентрація вільних електронів, яка пов'язана з рухливістю і питомим опором формулою:

$$n = \frac{1}{q\mu_n\rho}, \quad (4)$$

Питомий опір $\rho=4,3\cdot 10^8$ Ом·см був розрахований з величини опору об'ємної частини діодної структури, визначеного з залежності $R_{\text{диф}}(V)$ в ділянці великих прямих струмів. Товщина плівки, одержана з емнісних вимірів, становила 0,7 мкм. Площа контактів 0,1 мм². Для застосовуваного матеріалу величина $\Delta\mu$ складає 0,545 еВ. Найкраще збігання розрахованої і експериментальних кривих досягалось при часі життя носіїв $3,7\cdot 10^{-11}$ с та висоті потенціального бар'єру 0,4 еВ.

Відхилення оберненої гілки вольт-амперної характеристики при $V<0,4$ В від розрахованої пояснюють участю тунельних переходів через контакт Шоттки. Телурид кадмію є компенсованим напівпровідником і тому ширина області просторового заряду W згідно з формулою (2) при $V\approx 0$ близька до 0,1 мкм. Для такої величини W і $\phi_0=0,4-0,5$ еВ тунелювання носіїв може бути помітним, особливо в місцях концентрації електричного поля, наприклад, на периферії металічного контакту [8].

Розходження в ділянці прямих струмів, при $I>0,1$ мкА, пояснюють надбар'єрним проходженням електронів. Для опису надбар'єрного струму, в цьому випадку, формула для діодного наближення, яка найчастіше трапляється в літературі, не може бути використана, оскільки умова його застосування

$$\frac{l}{W} \frac{\phi_0}{kT} \gg 1 \quad (5)$$

не виконується. Приймаючи $l=10^{-6}$ см; $\phi_0=0,5$ еВ; $W=0,1\cdot 10^{-4}$ см, одержимо $l\phi_0/(W\cdot kT) \approx 1$, тому для опису надбар'єрного струму треба використовувати формулу, виходячи з дифузійного наближення:

$$I_{\text{диф}} = q\mu_n \frac{2(\phi_0 - qV)}{qW} N_c \exp\left(-\frac{\phi_0 + \Delta\mu}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]. \quad (6)$$

У формулі (6) передекспоненційний множник, на відміну від термоелектронного струму (діодного наближення), залежить від напруги, що й підтверджують експериментальні дані.

Експериментальні вольт-амперні характеристики, як для прямої, так і для оберненої прикладених напруг при $V\leq 0,3$ В добре узгоджуються із залежністю струму від напруги, розрахованою за теорією генерації-рекомбінації Саа-Нойса-Шоклі. Розходження експериментальної і теоретичної кривих при $I\approx 0,1$ мкА пояснюють додатковим включенням надбар'єрного струму, що описують в рамках дифузійної моделі.

Автор висловлює щиро подяку проф. Хав'єру Метью за надані для вимірів зразки, В.М. Склярчуку та О.Ф. Склярчук за допомогу в проведенні експерименту, а також проф. Л.А. Косяченку за обговорення результатів досліджень.

-
1. Косяченко Л.А., Махний В.П., Потыкевич И.В. Генерация-рекомбинация в области пространственного заряда контакта металл-CdTe // УФЖ. 1978. Т. 23. № 2. С. 279–286.
 2. Косяченко Л.А., Раренко І.М., Захарук З. И., Склярчук В.М. и др. Электрические свойства поверхностно-барьерных диодов на основе CdZnTe // ФТП. 2003. Т. 37. №2. С. 238–242.
 3. Britt J., Ferekides C. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62. № 2. P. 2851–2852.
 4. Hanafusa A., Aramoto T., Tsuji M., Yamamoto T. et al. Highly efficient large area (10.5%, 1376 cm²) thin film CdS/CdTe solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2001. Vol. 67. P. 21–29.
 5. Kosyachenko L.A., Maslyanchuk O.L., Motushchuk V.V., Sklyarchuk V.M. Charge transport generation-recombination mechanism in Au /n-CdZnTe diodes // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2004. Vol. 82. P. 65–73.
 6. Mathew X., Sebastian P.J., Sanchez A., Campos J. Structural and optoelectronic properties of electrodeposited CdTe on rtainless steel foil // Solar Energy Materials & Siolar cells. 1999. Vol 59. P. 99–114.
 7. Rakhshani A.E., Makdisi Y., Mathew X., Mathew N.R. Charge transport mechanisms in Au-CdTe space-charge-limited Schottky diodes // Phys. Stat. Sol. 1998. Vol. A168. P. 177–187.
 8. Sah C., Noyce R., Shockley W. Carrier generation and recombination in p-n junctions and p-n junction characteristics // Proc. IRE. 1957. Vol. 45. № 9. P. 1228–1243.

**GENERATION-RECOMBINATION PROCESSES
IN THIN-FILM CdTe-BASED SOLAR CELLS****V. Motushchuk**

*Yuri Fedkovych National University at Chernivtsi,
Kotsyubinsky Str., 19, 58012 Chernivtsi, Ukraine
e-mail: oe-dpt@chnu.edu.ua*

Electrical properties of Au/n-CdTe solar cells prepared on the stainless-steel substrates. The effect of shunting by the grain boundaries and lattice defects on rectifying properties of the Schottky barrier with Au contact of small area (0,1 mm²) is analyzed. It is substantiated experimentally and theoretically that the charge transport mechanism in the diodes is determined by the generation-recombination in the space-charge region.

Key words: CdTe, semiconductor solar cell, generation-recombination currents.

Стаття надійшла до редколегії 19.05.2004

Прийнята до друку 21.11.2005