

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

© Г.С. Хрипунов[†]

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,
61002 Харьков, Украина

(Получена 15 марта 2005 г. Принята к печати 18 мая 2005 г.)

Приведены результаты сопоставительных исследований 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.

PACS: 84.60.Tt, 85.20.Su, 73.30.+y

1. Введение

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 солнечных элементов 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, 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 выращенные 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 в 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 переноса заряда в приборной структуре. С этой целью были проведены сопоставительные 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.

2. Эксперимент

Получение пленочных слоев CdS и CdTe осуществлялось на подложках из стекла со слоем $\text{SnO}_x\text{:F}$ 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°C методом нереактивного 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°C 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 $\pm 1^\circ\text{C}$ 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 ВФХ осуществлялось с помощью высокочастотного LCR-метра (HP4275A, производство фирмы Hewlett Packard) путем одновременной подачи на

[†] E-mail: khrip@ukr.net

образец постоянного напряжения в диапазоне от -2 В до $+2$ В и синусоидального сигнала с частотой 100 кГц и амплитудой 10 мВ. Согласно литературным данным [6], при такой частоте сигнала вид ВФХ пленочных СЭ на основе CdTe в основном определяется изменениями размеров областей пространственного заряда.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Вольт-амперные характеристики солнечных элементов 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, *a* и 2, *a* соответственно. Анализ ВАХ и температурные зависимости плотности диодного тока насыщения J_s свидетельствуют о том, что при прямом смещении до 0.6 – 0.8 В для CdS/CdTe/Cu/Au и до 0.5 – 0.7 В для CdS/CdTe/ITO в приборных структурах реализуется термически активированный рекомбинационный механизм переноса

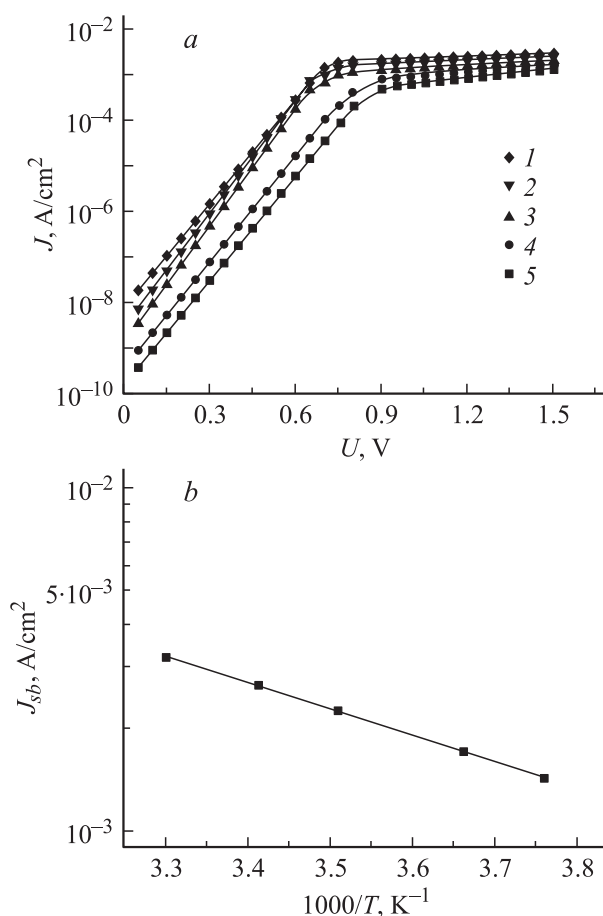


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики солнечных элементов CdS/CdTe/Cu/Au при прямом напряжении смещения (*a*) и температурная зависимость тока насыщения J_{sb} (*b*).

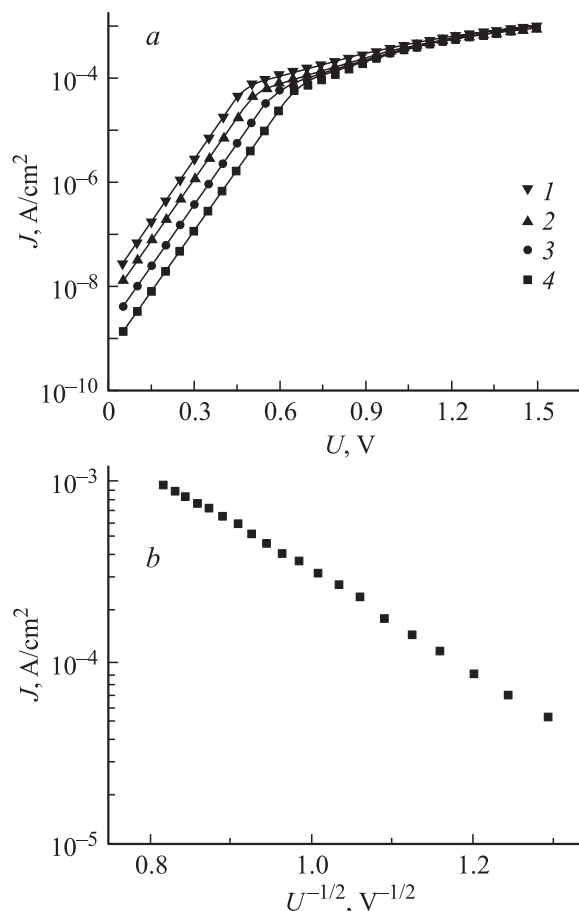


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики солнечных элементов CdS/CdTe/ITO при прямом напряжении смещения (*a*) и температуре T , °C: 1 — 20, 2 — 12, 3 — 0, 4 — (-10) . Зависимость тока J от величины $U^{-1/2}$ при прямом напряжении $U > 1$ В (*b*).

заряда, при котором ВАХ исследованных СЭ могут быть представлены выражением [8,9]

$$J = J_s [\exp(eU/kT) - 1], \quad (1)$$

где J_s — плотность диодного тока насыщения, U — напряжение смещения, e — заряд электрона, A — коэффициент идеальности, k — постоянная Больцмана, T — температура;

$$J_s = J_{s0} \exp(-E_a/kT), \quad (2)$$

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

Расчеты показали, что энергия активации для CdS/CdTe/Cu/Au составляет 0.75 эВ, а для 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 CdS/CdTe/ITO $A = 2.1$, для обоих типов СЭ получаем практически одинаковую высоту потенциального барьера $E_b = 1.43$ эВ. Согласно [11],

теоретическое значение высоты потенциального барьера гетероперехода p -CdS/ n -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 в глубь 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 ($U > 1$ В) на вид ВАХ исследуемых СЭ начинает оказывать влияние тыльный контакт. Так как тыльный контакт с базовым слоем теллурида кадмия представляет собой барьер Шоттки, в работе [13] для описания особенностей переноса заряда СЭ CdS/CdTe/Cu/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 прямом напряжении $U > 1$ В наблюдается плато. Величина плотности тока, соответствующего плато, увеличивается с ростом температуры (рис. 1, б). Следовательно, плотность протекающего через СЭ тока начинает лимитироваться плотностью тока насыщения тыльного контакта J_{sb} . Экспоненциальная температурная зависимость $J_{sb}(T)$ от $1/T$ свидетельствует о том, что в указанном диапазоне напряжений наблюдается термоэмиссионный механизм переноса заряда в приборной структуре:

$$J_{sb} = J_{sb0} \exp(-E_{ab}/kT), \quad (3)$$

где E_{ab} — энергия активации тока насыщения тыльного контакта, которая в соответствии с [9] связана с высотой потенциального барьера тыльного контакта (E_{bb}) соотношением $E_{ab} = E_{bb}/A$. Для исследуемых образцов величина E_{ab} составляет 0.16 эВ, $A = 1.9$ и, следовательно, $E_{bb} = 0.30$ эВ. Полученное значение высоты потенциального барьера практически совпадает со значением $E_{bb} = (0.31–0.33)$ эВ, полученным для таких СЭ аналогичным методом в работе [10].

На ВАХ CdS/CdTe/ITO при прямом смещении $U > 1$ В температурной зависимости плотности тока насыщения не наблюдается. При таких значениях напряжения ток J экспоненциально зависит от величины $U^{-1/2}$ (рис. 2, б), что, согласно [14], свидетельствует о реализации туннельно-рекомбинационного механизма переноса заряда в приборной структуре, для которого

выражение для плотности тока имеет вид

$$J \propto \exp[-B(U_{bb} - U)^{-1/2}], \quad (4)$$

где B — параметр, определяемый физическими характеристиками материала n -типа, U_{bb} — контактная разность потенциалов ($E_{bb} = eU_{bb}$).

3.2. Вольт-фарадные характеристики солнечных элементов CdS/CdTe/Cu/Au и CdS/CdTe/ITO

Типичные экспериментальные зависимости удельной емкости C/S (S — сечение СЭ) 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 ($U \lesssim 0.2–0.3$ В). На этом участке ВФХ линейаризуются в координатах $S^2/C^2 = f(U)$. В соответствии с [13] на этом участке плотность тока, протекающего через СЭ на основе CdS/CdTe/Cu/Au, много меньше, чем плотность тока

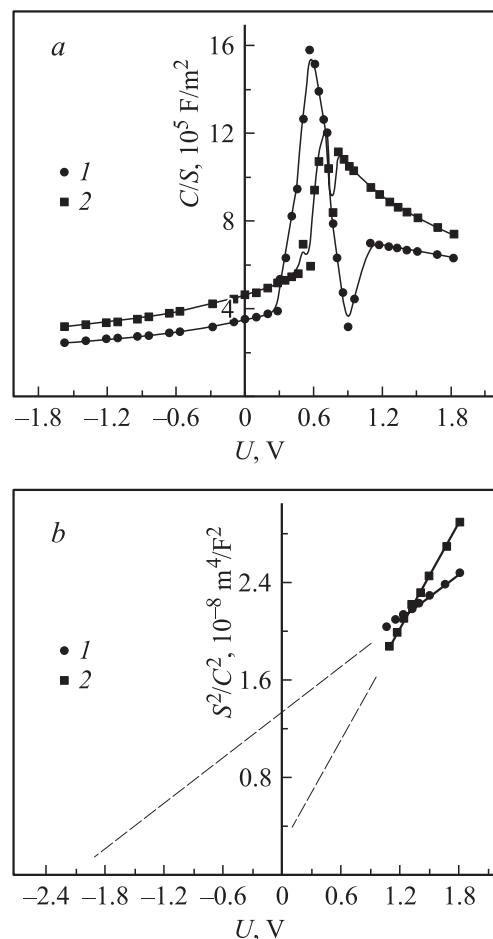


Рис. 3. Вольт-фарадные характеристики солнечных элементов (а) CdS/CdTe/ITO (1) и CdS/CdTe/Cu/Au (2). Зависимости $S^2/C^2 = f(U)$ при $U > 0.7$ В (б).

насыщения тыльного контакта J_{sb} . Поэтому все прикладываемое напряжение падает на $p-n$ -переходе. Следовательно, на этом участке общая емкость СЭ соответствует емкости $p-n$ -перехода и описывается соотношением, характерным для полупроводниковых композиций с резким $p-n$ -переходом или барьером Шоттки [15]:

$$\frac{C}{S} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 e N}{[2(V_b - U)]^{1/2}}, \quad (5)$$

где S — площадь слоя обеднения, ε — относительная диэлектрическая проницаемость, ε_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость, V_b — контактная разность потенциалов ($E_b = eV_b$), N — концентрация носителей заряда.

По пересечению продолжения линейной части зависимости $S^2/C^2 = f(U)$ с осью абсцисс была определена высота потенциального барьера $p-n$ -перехода, которая для СЭ CdS/CdTe/Cu/Au и CdS/CdTe/ITO отличалась незначительно и составляла $eV_b = 1.41$ и 1.44 эВ соответственно. Полученное значение высоты потенциального барьера практически совпадает со значениями E_b , которые были определены путем обработки ВАХ. Концентрация примеси в базовых слоях СЭ N рассчитывалась по углу наклона линейной части зависимости $S^2/C^2 = f(U)$ в соответствии с выражением (5). Для CdS/CdTe/Cu/Au $N = 3 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$, а для CdS/CdTe/ITO $N = 2 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$. С нашей точки зрения, более высокое значение N для 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 $C/S = f(U)$ исследованных приборных структур наблюдается при положительном смещении $U > 1$ В для CdS/CdTe/Cu/Au и $U > 0.8$ В для CdS/CdTe/ITO. На этом участке значений прикладываемых напряжений ВФХ обоих типов СЭ также линеаризуются в координатах $S^2/C^2 = f(U)$ (см. рис. 3, б). В соответствии с [13] на этом участке все прикладываемое напряжение падает в основном на тыльном выпрямляющем контакте, который включается в этом случае в обратном направлении, поэтому общая емкость СЭ определяется его емкостью. При таких прямых смещениях геометрические размеры области обеднения $p-n$ -перехода и соответственно сопротивление области обеднения уменьшаются. По линейной части зависимости $S^2/C^2 = f(U)$, как и в работе [16], определялись высота потенциального барьера, возникающего при формировании тыльного контакта к базовому слою теллурида кадмия, и концентрация носителей заряда вблизи тыльного контакта (N_b). Для CdS/CdTe/Cu/Au $E_{bb} = 0.25$ эВ, что соответствует значению этого параметра, определенного нами путем анализа темновой ВАХ. Для CdS/CdTe/ITO $E_{bb} = 2.20$ эВ. При этом для CdS/CdTe/Cu/Au $N_b = 9.5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$, а для CdS/CdTe/ITO $N_b = 2.2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. 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.

4. Заключение

Показано, что фронтальный потенциальный барьер солнечных элементов (СЭ) CdS/CdTe/Cu/Au и CdS/CdTe/ITO представляет собой $p-n$ -переход, формируемый в базовом слое. При обратных смещениях и при прямых смещениях до 0.8 эВ для CdS/CdTe/Cu/Au и до 0.7 эВ для CdS/CdTe/ITO наличие этого $p-n$ -перехода определяет термически активированный рекомбинационный механизм зарядопереноса в исследованных приборных структурах.

Найдено, что высота тыльного потенциального барьера CdTe—Cu/Au составляет $0.25–0.30$ эВ. Наличие этого барьера приводит к термоэмиссионному механизму переноса заряда в 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 эВ.

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

Список литературы

- [1] K. Durose, P.R. Edwards, D.P. Halliday. *J. Cryst. Growth*, **197**, 733 (1999).
- [2] J. Sarlund, M. Ritala, M. Leskela, R. Zilliacus. *Sol. Energy Mater. and Solar Cells*, **44**, 177 (1996).
- [3] N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari. *Int. J. Solar Energy*, **12**, 183 (1999).
- [4] N. Suyama, T. Arita, Y. Nishiyama, N. Ueno, S. Kitamura, M. Morono. *Conf. Record of the 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference* (Anaheim, USA, 1997) p. 419.
- [5] J. Tang, D. Mao, T.R. Ohno, V. Kjaydanov, J.U. Trefny. *Conf. Record of the 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference* (Anaheim, USA, 1997) p. 439.
- [6] D.L. Batzner, R. Wendt, A. Romeo, H. Zogg, A.N. Tiwari. *Thin Sol. Films*, **361–362**, 463 (2000).
- [7] A.N. Tiwari, G. Khrypunov, F. Kurtzesau, D.L. Batzner, A. Romeo, H. Zogg. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **12**, 33 (2004).

- [8] K.W. Mitchell, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. J. Appl. Phys., **48** (10), 4365 (1977).
- [9] T.L. Chu, S.S. Chu, S.T. Ang. J. Appl. Phys., **64** (3), 1233 (1988).
- [10] M. Wimbor, A. Romeo, M. Igalson. Optoelectron. Rev., **8** (4), 375 (2000).
- [11] R. Bube. *Properties of Semiconductors Materials. Photovoltaic Materials* (Imperial College Press, 1999) v. 1, p. 281.
- [12] D. Bonnet, P. Meyers. J. Mater. Res., **13** (10), 2740 (1999).
- [13] A. Niemegeers, M. Burgelman. J. Appl. Phys., **81** (6), 2881 (1997).
- [14] Б.Л. Шарма, Р.Л. Пурохит. *Полупроводниковые гетеропереходы* (М., Радио и связь, 1979).
- [15] В.В. Батавин, Ю.А. Концевой, Ю.В. Федорович. *Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур* (М., Радио и связь, 1985).
- [16] D.L. Batzer, A. Romeo, H. Zogg, R. Wendt, A.N. Tiwari. Thin Sol. Films, **381**, 151 (2001).

Редактор Т.А. Полянская

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

G.S. Khrypunov

National Technical University
„Kharkov Polytechnical Institute“,
61002 Kharkov, Ukraine

Abstract Comparative investigations of dark current-voltage characteristics and capacitance-voltage characteristics of CdS/CdTe/Cu/Au and CdS/CdTe/ITO thin film solar cells respectively have been carried out. It has been for the first time that physical properties of the p^+ -CdTe/ n^+ -ITO contact have been identified experimentally.