

Возможности использования твердого раствора $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ в солнечных элементах

© Л.А. Косяченко[¶], В.В. Кульчинский, С.Ю. Паранчич, В.М. Склярчук

Черновицкий национальный университет,
58012 Черновцы, Украина

(Получена 30 марта 2006 г. Принята к печати 19 апреля 2006 г.)

Исследованы фоточувствительные в области 0.3–1.1 мкм поверхностно-барьерные диоды на основе $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x \approx 0.8$), полученные травлением (бомбардировкой) поверхности кристалла p -типа проводимости ионами аргона. С использованием измеренных спектральных кривых поглощения и отражения, а также параметров диодной структуры, найденных из электрических характеристик, рассчитаны спектры фотоэлектрической квантовой эффективности диодов. Приведены результаты расчетов фотоэлектрических параметров диодов на основе $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ в сравнении с солнечными элементами на основе CdTe и Si . Для условий солнечного облучения AM1.5 найдены напряжение холостого хода и ток короткого замыкания, а также предельные значения коэффициента полезного действия.

PACS: 73.30.+y, 78.66.Hf, 84.60.Jt

1. Введение

Полупроводниковый твердый раствор $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.2–0.3$) является важнейшим материалом инфракрасной фотоэлектроники для спектральных областей 3–5 мкм и, особенно, 8–14 мкм, которые соответствуют „окнам прозрачности“ земной атмосферы. Поскольку бинарные соединения HgTe и CdTe образуют непрерывный ряд твердых растворов при любом соотношении компонентов, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с повышенным содержанием CdTe может использоваться в коротковолновом диапазоне вплоть до длины волны $\lambda = 0.83$ мкм, соответствующей ширине запрещенной зоны CdTe ($E_g = 1.46$ эВ при $T = 300$ К).

С практической точки зрения привлекательны составы $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x = 0.7$ и $x = 0.6$, позволяющие получить максимум фоточувствительности фотодиодов на длинах волн, совпадающих с „окнами прозрачности“ кварцевого оптического волокна, соответственно 1.3 и 1.55 мкм [1]. Детекторы рентгеновского и гамма-излучения на основе монокристаллов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с небольшим содержанием HgTe не уступают по электрическим параметрам детекторам на основе CdTe , но превосходят их по энергетическому разрешению, так как средняя энергия ионизации в $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ меньше, чем в CdTe [2].

Как известно, максимальная эффективность преобразования энергии солнечного излучения в электрическую наблюдается в солнечных элементах на основе полупроводников с шириной запрещенной зоны $E_g = 1.1–1.5$ эВ, что соответствует $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $x = 0.8–1$ [3]. В интервал 1.1–1.5 эВ попадает ширина запрещенной зоны кремния, однако коэффициент оптического поглощения в полупроводнике с непрямыми межзонными переходами, каким является Si , довольно медленно нарастает с энергией фотона $h\nu$ в области фундаментального поглощения ($h\nu > E_g$), что существенно ограничивает воз-

можности тонкопленочного солнечного элемента. В отличие от кремния $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ — полупроводник с прямыми межзонными переходами во всем интервале изменения $x = 0–1$, а тонкопленочные солнечные элементы на основе широкозонного $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($0.87 < x < 1$) могут быть изготовлены простым и дешевым методом электрохимического осаждения [4,5].

В данной работе представлены результаты исследования фотовольтаических поверхностно-барьерных диодных структур на основе $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.8$) с запрещенной зоной, близкой $E_g = 1.1$ эВ, т.е. соответствующей нижней границе указанного выше интервала 1.1–1.5 эВ. Межзонные переходы в таком полупроводнике охватывают большую по сравнению с CdTe часть спектра солнечного излучения, поэтому ниже представлены результаты сравнения поглощательной способности этих полупроводников. Поскольку энергия 1.1 эВ совпадает с шириной запрещенной зоны кремния, представляется также интересным сравнение поглощательной способности $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ и Si . Представленные результаты исследования электрических характеристик позволяют определить важнейшие параметры солнечного элемента, каковыми являются, в частности, ширина области пространственного заряда диода и время жизни носителей. Приведены также результаты расчета полезного действия диодной структуры на основе $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$.

2. Монокристаллы $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ и их оптические характеристики

Для изготовления диодных структур использовались монокристаллы $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ p -типа проводимости, выращенные модифицированным методом Бриджмена. Из слитков диаметром 15 мм вырезались пластины толщиной 1 мм, которые затем тщательно шлифовались (до толщины 400–750 мкм) и полировались алмазными

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

пастами до зеркального блеска. Ширина запрещенной зоны определялась из результатов измерений пропускания \hat{T} . Коэффициент поглощения α находился с учетом многократных отражений [6]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{1}{R^2} \left[-\frac{(1-r)^2}{2\hat{T}} + \left[\frac{(1-r)^4}{4\hat{T}^2} + R^2 \right]^{1/2} \right] \right\}, \quad (1)$$

где d — толщина образца, R — коэффициент отражения. Значение E_g определялось из зависимости α^2 от $h\nu$ по отсечке на оси энергии фотона (рис. 1). Состав $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ отличался как вдоль слитки, так и в пределах каждой пластины. Для исследования были отобраны образцы с $E_g = 1.05$ эВ (при температуре $T = 300$ К), что согласно формуле

$$E_g(x, T) = -0.302 + 1.93x + 5.35 \cdot 10^{-4}T(1-2x) - 0.81x^2 + 0.832x^3 \quad (2)$$

соответствует $x = 0.80$ [7,8].

Исследование полупроводникового солнечного элемента предполагает знание кривых оптического поглощения $\alpha(\lambda)$ и отражения $R(\lambda)$ в широком спектральном диапазоне от $h\nu = E_g$ до коротковолновой границы излучения Солнца $\lambda = 0.3$ мкм. Поскольку в области фундаментального поглощения измерение пропускания затруднительно (для нахождения α в области 10^4 – 10^5 см $^{-1}$ толщина образца должна быть ~ 1 – 0.1 мкм!), коэффициент поглощения находился из измерений отражения с использованием следующей методики.

Отражение поляризованного света от поверхности раздела между двумя прозрачными материалами с показателями преломления n_1 и n_2 описывается формулами Френеля

$$r_{\perp} = \frac{E_r}{E_i} = \frac{n_1 \cos \varphi - n_2 \cos \psi}{n_1 \cos \varphi + n_2 \cos \psi}, \quad (3)$$

$$r_{\parallel} = \frac{E_r}{E_i} = \frac{n_2 \cos \varphi - n_1 \cos \psi}{n_2 \cos \varphi + n_1 \cos \psi}, \quad (4)$$

где r_{\perp} и r_{\parallel} — коэффициенты Френеля для волны, поляризованной перпендикулярно и параллельно к плоскости падения, E_r и E_i — амплитуды отраженной и падающей волн, φ и ψ — углы падения и преломления. В случае поглощающего материала показатель преломления следует представить в виде комплексного числа $n - i\kappa$, действительная часть которого n совпадает с самим показателем преломления, а κ является коэффициентом экстинкции (затухания), связанным с коэффициентом поглощения α соотношением

$$\alpha = \frac{2\omega}{c} \kappa = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa, \quad (5)$$

где $\omega = 2\pi\nu$, c — скорость света в вакууме.

Измеряемые коэффициенты отражения R_{\perp} и R_{\parallel} равны отношению интенсивностей отраженной и падающей

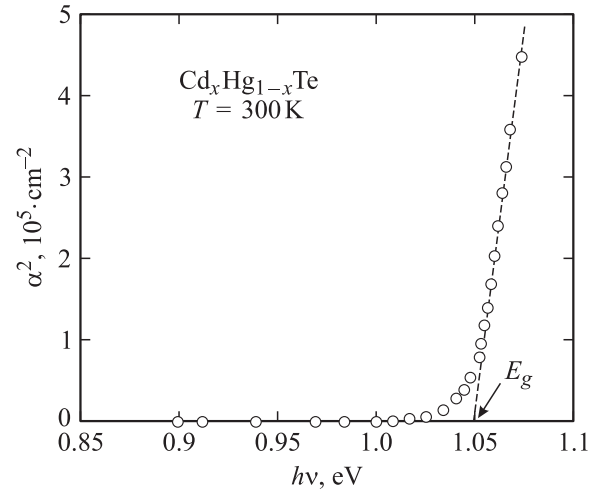


Рис. 1. Край собственного поглощения исследуемых монокристаллов $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$.

волн, т.е. квадратам r_{\perp} и r_{\parallel} . Принимая для первой среды $n_1 = 1$ (воздух) и для второй среды $n_2 = n$, а также исключив из (3) и (4) угол преломления ψ (воспользовавшись соотношением $n_1 \sin \varphi = n_2 \sin \psi$), можно получить выражения для коэффициентов отражения R_{\parallel} и R_{\perp} как функции трех переменных n , κ и φ . Чтобы при определении оптических констант не иметь дело с абсолютными значениями коэффициентов отражения, измеряют отношение R_{\parallel} и R_{\perp} . Если отношение R_{\parallel}/R_{\perp} измерить при двух углах падения, нахождение n и κ сводится к решению двух уравнений:

$$\frac{R_{\parallel}(n, \kappa, \varphi_1)}{R_{\perp}(n, \kappa, \varphi_1)} - \xi_1 = 0, \quad (6)$$

$$\frac{R_{\parallel}(n, \kappa, \varphi_2)}{R_{\perp}(n, \kappa, \varphi_2)} - \xi_2 = 0, \quad (7)$$

где ξ_1 и ξ_2 — экспериментально найденные отношения R_{\parallel}/R_{\perp} при углах падения φ_1 и φ_2 . Уравнения (6) и (7) решают численными или графическими методами. Отношение R_{\parallel}/R_{\perp} можно также выразить через n , κ и φ , производя преобразования с тригонометрическими функциями [9]. Оба метода приводят к одинаковым результатам.

На рис. 2 представлены зависимости $\alpha(\lambda)$ и $R(\lambda)$ для $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$, полученные в результате обработки спектров отражения. Там же приведены аналогичные кривые для Si [10] и CdTe [11], а также спектральная плотность мощности солнечного излучения (мощность излучения на единицу площади и единичный интервал длины волны) для наиболее часто используемых условий AM1.5 согласно таблицам ISO [12]. Сравнение приведенных зависимостей показывает, что на спектральную область фундаментального поглощения $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ ($\lambda < 1.18$ мкм) приходится заметно большая часть энергии излучения Солнца по сравнению

с CdTe ($\lambda < 0.84 \mu\text{м}$). Мощность солнечного излучения, отнесенная к единице площади, определяется выражением

$$E = \sum_i \frac{E_i + E_{i+1}}{2} \Delta\lambda_i, \quad (8)$$

где E_i — спектральная плотность излучения на длине волны λ_i , $\Delta\lambda_i$ — интервал длины волны между соседними в таблице ISO значениями λ_i . Найденная с помощью формулы (8) мощность полного солнечного излучения, приходящаяся на область $\lambda < 0.84 \mu\text{м}$ (CdTe) и $\lambda < 1.18 \mu\text{м}$ ($\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$), составляет соответственно 59.2 и 84.2 мВт/см² (для прямого излучения — соответственно 43.0 и 65.3 мВт/см²), т. е. на спектральную область фундаментального поглощения $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ приходится на 42% больше полного и на 52% — прямого

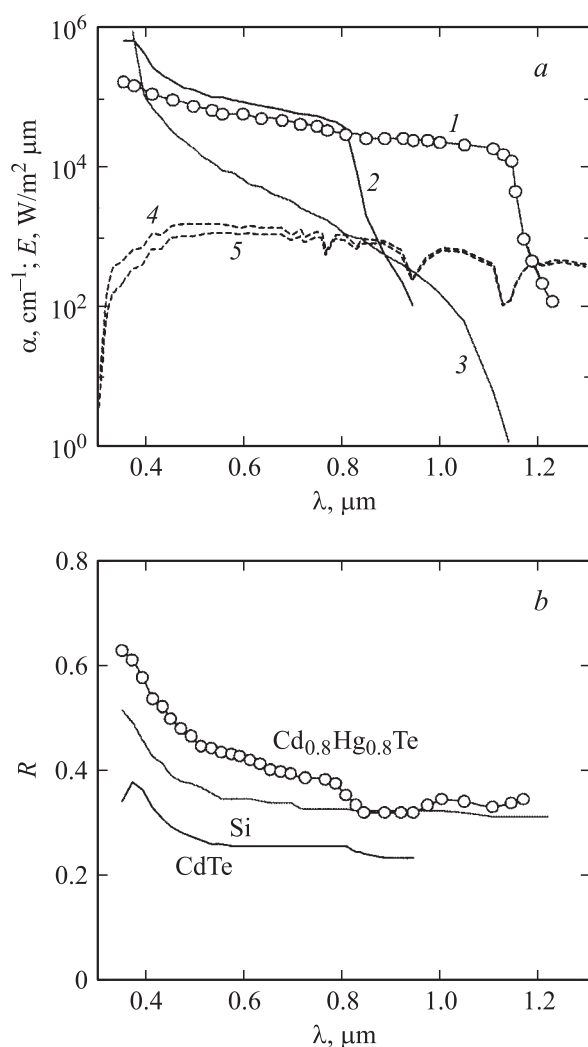


Рис. 2. *a* — спектральные зависимости коэффициента поглощения α для $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ (1), CdTe (2) и Si (3). Пунктиром показаны спектральные плотности мощности полного (4) и прямого (5) солнечного излучения E в условиях AM1.5. *b* — спектральные зависимости коэффициента отражения R монокристаллов.

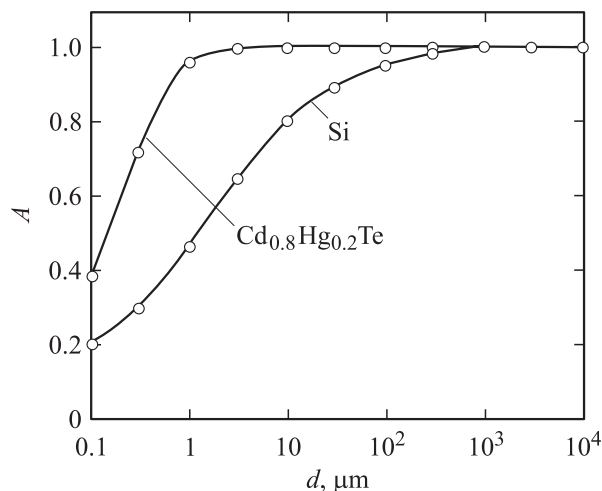


Рис. 3. Зависимости поглощающей способности A от толщины поглощающего слоя d для $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ и Si .

излучения Солнца, чем на область фундаментального поглощения CdTe .

Хотя $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ и Si имеют примерно одинаковую запрещенную зону, поглощательная способность этих полупроводников, как уже отмечалось, заметно различается благодаря различию характера межзонных переходов. На рис. 3 приведены зависимости поглощательной способности двух материалов от толщины поглощающего слоя d , рассчитанные по формуле

$$A(d) = \frac{\sum_i \frac{E_i + E_{i+1}}{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_i + \alpha_{i+1}}{2} d\right) \right] \Delta\lambda_i}{\sum_i \frac{E_i + E_{i+1}}{2} \Delta\lambda_i}. \quad (9)$$

Из рисунка следует, что для полного поглощения солнечного излучения требуется слой $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ толщиной около 3 мкм, а для 95% излучения — всего $\sim 1 \mu\text{м}$. В случае Si эти толщины составляют соответственно ~ 1 и $\sim 0.1 \mu\text{м}$, что лишний раз подтверждает нерациональность использования монокристаллического кремния в системах производства энергии. Коэффициент поглощения аморфного $a\text{-Si:H}$ ($E_g = 1.75 \text{ эВ}$) больше, чем в монокристаллическом Si , однако эффективность солнечных элементов на $a\text{-Si:H}$ в процессе эксплуатации постепенно понижается [13]. В то же время критерию толщины вполне удовлетворяет $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$, чувствительность которого при этом охватывает большее широкое участка спектра по сравнению с CdTe .

3. Диодные структуры на основе $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ и их электрические характеристики

Выпрямляющая фотовольтаическая структура создавалась бомбардировкой ионами аргона тщательно отполированной и химически обработанной пластины

$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ p -типа проводимости с удельным сопротивлением 10–100 Ом·см. Энергия ионов составляла 500 эВ, плотность тока около 5 мА/см², время травления 10–20 мин. В результате ионного травления поверхность $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ обогащается атомами ртути, что способствует большему искривлению энергетических зон и формированию инверсионного слоя [14–17]. При этом концентрация электронов в образовавшемся приповерхностном n -слое и его электрическая проводимость оказываются достаточно высокими. Для того чтобы вся площадь меза-структуры ($\sim 1 \text{ мм}^2$) была рабочей, контакт к поверхности (In) может быть точечным (см. вставку на рис. 4). При большей рабочей площади диода требуется сетчатый или гребенчатый контакт к его фронтальной поверхности [18]. Омический контакт к подложке создавался вакуумным (10^{-5} Торр) напылением никеля.

На рис. 4 представлена типичная вольт-амперная характеристика (ВАХ) исследуемых диодов при комнатной температуре. Наблюдаемая в пределах почти 5 порядков зависимость прямого тока от напряжения $I \propto \exp(qV/2kT)$ позволяет предположить генерационно-рекомбинационный механизм переноса заряда в исследуемых диодах. Согласно теории Саа–Нойса–Шокли, генерационно-рекомбинационный ток находят, интегрируя скорость рекомбинации $U(x)$ по всей области пространственного заряда диодной структуры [19]:

$$I = sq \int_0^w U(x) dx, \quad (10)$$

$$U(x, V) = \frac{n(x, V)p(x, V) - n_i^2}{\tau_{p0}[n(x, V) + n_1] + \tau_{n0}[p(x, V) + p_1]}, \quad (11)$$

где s — площадь диода, $n(x, V)$ и $p(x, V)$ — неравновесные концентрации носителей соответственно в зоне проводимости и валентной зоне, n_i — их собственная равновесная концентрация, τ_{n0} и τ_{p0} — эффективные времена жизни соответственно электронов и дырок в области пространственного заряда, а n_1 и p_1 численно равны равновесным концентрациям электронов и дырок при условии, что уровень Ферми совпадает с уровнем центра рекомбинации:

$$n_1 = N_c \exp\left[-\frac{E_g - E_t}{kT}\right], \quad (12)$$

$$p_1 = N_v \exp\left[-\frac{E_t}{kT}\right], \quad (13)$$

где $N_c = 2(m_n^*kT/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ и $N_v = 2(m_p^*kT/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ — эффективная плотность состояний в зоне проводимости и валентной зоне соответственно, E_t — энергетическое расстояние генерационно-рекомбинационного уровня от потолка валентной зоны. В формуле (10) W — ширина

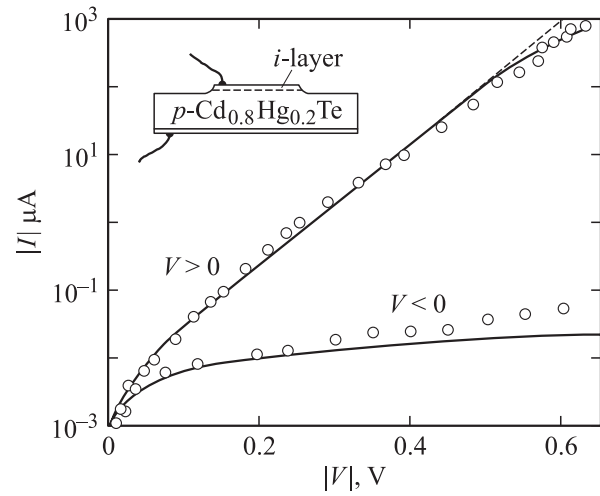


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика поверхностно-барьерного диода на основе $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$: сплошные линии — результат расчета по формуле (10), точки — эксперимент ($T = 300 \text{ K}$). На вставке — поперечное сечение диодной структуры.

области пространственного заряда,

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(\phi_0 - eV)}{q^2(N_a - N_d)}}, \quad (14)$$

где ε и ε_0 — диэлектрическая проницаемость полупроводника и электрическая постоянная, $N_a - N_d$ — концентрация нескомпенсированных акцепторов.

Необходимые для расчета параметры найдены аналогично тому, как это сделано в работах [20,21]. Концентрация нескомпенсированных акцепторов $N_a - N_d$ и энергетическое расстояние уровня Ферми от потолка валентной зоны $\Delta\mu$ получены из температурной зависимости удельного сопротивления ρ с учетом, что в столь низкоомном материале степень компенсации низка [22]. Не будет внесено существенной ошибки для сформулированных далее выводов, если диэлектрическую проницаемость $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ (как CdTe) принять равной 10, а эффективные массы электронов и дырок — $0.01m_0$ и $0.6m_0$ соответственно.

Результат компьютерного расчета генерационно-рекомбинационного тока по формуле (10) с учетом (11)–(14) с использованием найденных параметров ($N_a - N_d = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\Delta\mu = 0.2 \text{ эВ}$) представлен на рис. 4 (сплошные кривые), так же как экспериментальная ВАХ (точки). Для наилучшего согласования результатов расчета с экспериментом при прямом смещении времена жизни электронов и дырок в области пространственного заряда τ_{n0} и τ_{p0} были приняты равными $2 \cdot 10^{-9} \text{ с}$. Напряжение, при котором наблюдается отклонение прямого тока от зависимости $\exp(qV/2kT)$ при больших прямых напряжениях (рис. 4), определяется высотой потенциального барьера со стороны полупроводника ϕ_0 . Падение напряжения на последовательном сопротивлении объемной части диода было

учтено. Для данного диода совпадение расчетного и измеренного токов достигается при $\phi_0 = 0.63$ эВ. Наконец, теория наилучшим образом описывает обратную ветвь характеристики, если E_t выбрать равным 0.54 эВ, т.е. $E_g/2$, что вполне оправдано, так как, согласно статистике Шокли–Рида, уровни посредине запрещенной зоны полупроводника являются наиболее эффективными центрами генерации–рекомбинации [23,24].

4. Фотоэлектрическая эффективность диодов

Выражение для внутреннего фотоэлектрического квантового выхода диода Шоттки в полупроводнике p -типа проводимости, найденное из уравнения непрерывности с учетом поверхностной рекомбинации, имеет вид [25]

$$\eta(\lambda) = \frac{1 + \frac{S}{D_p} \exp\left(-\frac{W^2}{W_0^2}\right) [A(\alpha) - D_1(\alpha)]}{1 + \frac{S}{D_p} \exp\left(-\frac{W^2}{W_0^2}\right) B - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_n} - D_2(\alpha)}, \quad (15)$$

где S — скорость поверхностной рекомбинации, D_p — коэффициент диффузии дырок, L_n — диффузионная длина электронов. В (15) использованы обозначения:

$$W_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 kT}{q^2(N_a - N_d)}}, \quad (16)$$

$$A(z) = \int_0^W \exp\left[-zx + \left(\frac{x-W}{W_0}\right)^2\right] dx, \quad (17)$$

$$B = \int_0^W \exp\left(\frac{x-W}{W_0}\right)^2 dx, \quad (18)$$

$D_1(\alpha)$ и $D_2(\alpha)$ — сложные интегральные функции α типа (17) и (18).

Для удобства анализа зависимости η от параметров диодной структуры выражение (15) можно упростить [26]. На границе раздела между обедненным слоем и нейтральной областью ($x = W$) фотогенерированные дырки втягиваются электрическим полем в область пространственного заряда, и поэтому можно принять $\Delta p(W) = 0$. Это означает, что в формуле (15), не внося существенной ошибки, можно пренебречь членами $D_1(\alpha)$ и $D_2(\alpha)$. Подынтегральная функция в (17)

$$f(x) = \exp\left[-z + \left(\frac{x-W}{W_0}\right)^2\right]$$

экспоненциально убывает при увеличении x . Поэтому интегрирование можно заменить умножением макси-

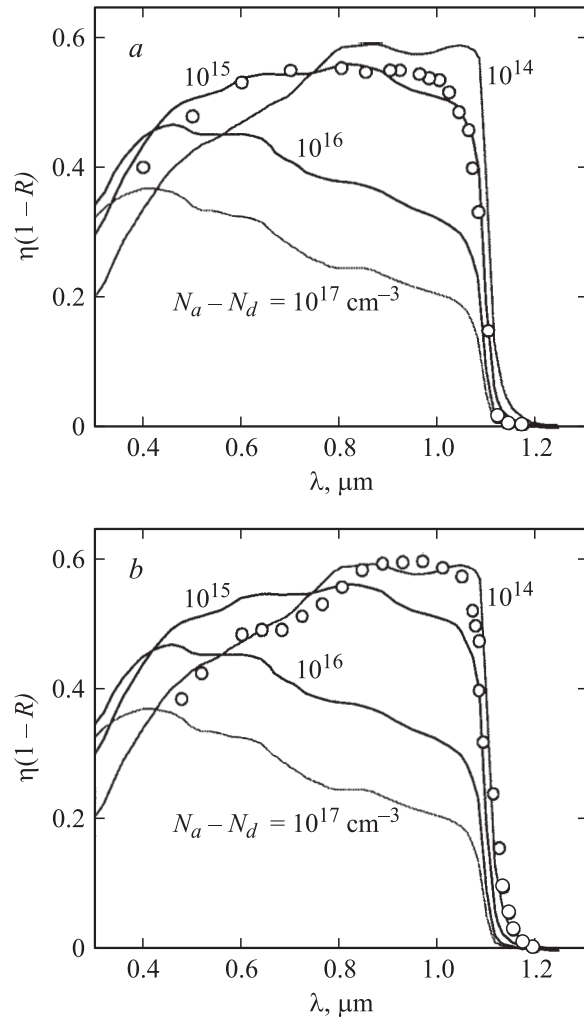


Рис. 5. Спектральное распределение внешнего фотоэлектрического квантового выхода диода на основе $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$, рассчитанное по формуле (19) при $\tau_n = 2 \cdot 10^{-9}$ с, при различной концентрации нескомпенсированных примесей (сплошные линии). Точки на рис. *a* и *b* — спектры, измеренные на разных образцах.

мального значения функции

$$f_{\max}(0) = \exp(W/W_0)^2$$

на ее „полуширину“, которая определяется значением x в точке, где величина $f(x)$ меньше максимального значения в $e = 2.71$ раз. Подобным образом вычисляется и интеграл (18). В результате для внутренней фотоэлектрической квантовой эффективности вместо (15) можно записать

$$\eta(\lambda) = \frac{1 + \frac{S}{D_p} \left(\alpha + \frac{2}{W} \frac{\phi_0 - qV}{kT} \right)^{-1}}{1 + \frac{S}{D_p} \left(\frac{2}{W} \frac{\phi_0 - qV}{kT} \right)^{-1} - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_n}}. \quad (19)$$

На рис. 5 приведены зависимости, рассчитанные по формуле (19) для различных концентраций нескомпенсированных примесей при скорости поверхностной

рекомбинации $S = 10^7$ см/с (волнистость линий объясняется разбросом значений α). Коэффициент диффузии дырок принят равным $1 \text{ см}^2/\text{с}$ ($D_p = (kT/e)\mu_p$, где $\mu_p = 40 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), время жизни электронов в нейтральной области кристалла $\tau_n = 2 \cdot 10^{-9}$ с. Использовались спектральные зависимости поглощения $\alpha(\lambda)$ и отражения $R(\lambda)$, приведенные на рис. 2. Отражение части излучения учтено множителем $1 - R$.

Из рис. 5 видно, что в длинноволновой области, где коэффициент поглощения относительно мал и электронно-дырочные пары генерируются по всей барьерной области, при уменьшении $N_a - N_d$ от 10^{17} до 10^{14} см^{-3} фотоэлектрическая эффективность диода η возрастает, поскольку расширяется область пространственного заряда. В коротковолновой области, где коэффициент поглощения большой, а глубина проникновения излучения мала, расширение барьерной области перестает играть роль, но все больше проявляет себя поверхностная рекомбинация. По мере увеличения $N_a - N_d$, а значит, и напряженности электрического поля влияние поверхностной рекомбинации ослабевает: для $N_a - N_d = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ fotocувствительность при $\lambda = 0.3 \text{ мкм}$ меньше в несколько раз по сравнению с максимумом, а при $N_a - N_d = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ — всего на $\sim 10\%$ (при $S = 0$ коротковолновый спад на расчетных кривых вообще отсутствует).

Из рис. 5 следует, что, варьируя концентрацию некомпенсированных примесей $N_a - N_d$, можно получить спектры fotocувствительности различной формы. Точками на рис. 5, а, б показаны две типичные экспериментальные кривые. Как видно, одна из них весьма близка к рассчитанной зависимости при $N_a - N_d = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, другая — при $N_a - N_d = 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Различия в величинах $N_a - N_d$ в пределах $10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ обусловлено, по-видимому, неоднородностью кристаллов и представляется вполне реальным.

5. Параметры диодной структуры на основе $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ как солнечного элемента

Убедившись в правильности формулы (19), описывающей спектральное распределение внутреннего фотоэлектрического квантового выхода диода, можно проанализировать зависимость плотности тока короткого замыкания от концентрации некомпенсированных акцепторов $N_a - N_d$ и времени жизни неосновных носителей τ_n (этими параметрами определяются ширина области пространственного заряда W и диффузионная длина L_n).

На интервал между соседними длинами волн λ_i и λ_{i+1} (в таблицах ISO) приходится мощность излучения ΔE_i , равная среднему ее значению $(E_i + E_{i+1})/2$, умноженному на $\lambda_{i+1} - \lambda_i = \Delta\lambda_i$. Число фотонов в единицу времени в этом спектральном интервале равно $\Delta E_i/h\nu_i$, где $h\nu_i$ — среднее значение энергии фотона в этом же интервале длин волн, т.е. $(hc/\lambda_i + hc/\lambda_{i+1})/2$. Число

электронно-дырочных пар, возникших при поглощении этих фотонов, равно их числу, умноженному на найденный выше внешний фотоэлектрический квантовый выход $[1 - (R_i + R_{i+1})/2](\eta_i + \eta_{i+1})/2$ (η_i — внутренний квантовый выход). Плотность тока короткого замыкания найдем, умножая число возникших электронно-дырочных пар на заряд электрона q и суммируя по всему интервалу фундаментального поглощения ($\lambda_i < 1.18 \text{ мкм}$ для $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$):

$$J_{sc} = q \sum_i \left(1 - \frac{R_i + R_{i+1}}{2}\right) \frac{\eta_i + \eta_{i+1}}{2} \times \frac{E_i + E_{i+1}}{2} \left(\frac{hc/\lambda_i + hc/\lambda_{i+1}}{2}\right)^{-1} \Delta\lambda_i. \quad (20)$$

Как следует из результатов измерений, приведенных на рис. 2, от поверхности $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ отражается заметная часть излучения ($R = 0.3 - 0.6$), однако эти потери можно уменьшить, нанося на фронтальную поверхность антиотражающие покрытия. Представленные на рис. 6 результаты получены по формуле (20) для $R = 0$ и случая полного солнечного излучения AM1.5, т.е. соответствуют максимально возможным (предельным) значениям плотности тока короткого замыкания. Расчеты проведены в широком интервале изменения концентрации некомпенсированных акцепторов $N_a - N_d$. Вряд ли $N_a - N_d$ может быть меньше 10^{14} см^{-3} , а $N_a - N_d > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в материале на основе CdTe трудно получить. Нижний предел времени жизни электронов $\tau_n = 10^{-10}$ с, а верхний предел 10^{-6} с близок к рекордному значению этого параметра в CdTe.

Из рис. 6 со всей очевидностью следует важный вывод: для того чтобы приблизиться к предельно возможной плотности тока короткого замыкания в исследуемых диодах, время жизни электронов должно превышать $\sim 10^{-7}$ с, а концентрация некомпенсированных акцепторов должна быть выше $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Объяснение полученных результатов расчета состоит в следующем.

Рис. 6, а. При сравнительно малой концентрации некомпенсированных акцепторов $N_a - N_d < 10^{15} \text{ см}^{-3}$ практически все излучение поглощается в барьерной области, поскольку ее ширина превышает 1 мкм . Диффузионная компонента фототока из-за этого несущественна и зависимость J_{sc} от времени жизни электронов τ_n , которым она определяется, практически отсутствует. В этой области изменения $N_a - N_d$ плотность тока короткого замыкания увеличивается с ростом $N_a - N_d$, поскольку поверхностная рекомбинация ослабевает из-за увеличения напряженности электрического поля у поверхности слоя CdTe. Однако при дальнейшем увеличении $N_a - N_d$ ($> 10^{15} \text{ см}^{-3}$) все большая часть излучения поглощается вне барьерной области, и поэтому при малом τ_n плотность тока короткого замыкания начинает уменьшаться. При большем времени жизни рекомбинационные потери носителей заряда восполняются диффузионной компонентой фототока, и кривая с максимумом превращается

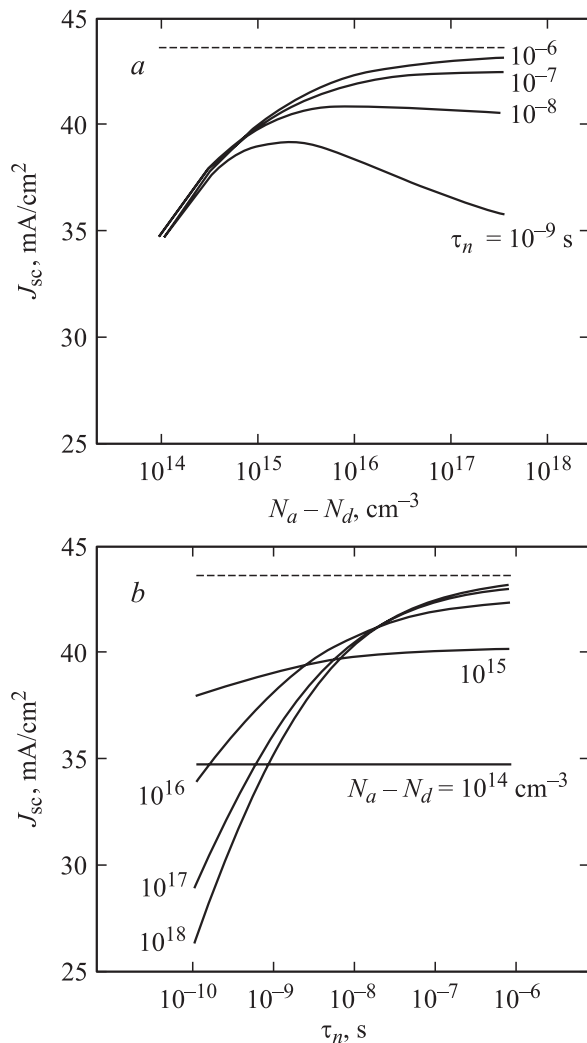


Рис. 6. Зависимости плотности тока короткого замыкания J_{sc} поверхностно-барьерного диода на основе $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ от концентрации нескомпенсированных акцепторов $N_a - N_d$ при различном времени жизни электронов τ_n (a) и от τ_n при различных значениях $N_a - N_d$ (b) в условиях полного солнечного облучения AM1.5. Штриховыми линиями показана величина J_{sc} при 100% эффективности собирания заряда.

в нарастающую кривую. При $\tau_n = 10^{-7} - 10^{-6}$ с плотность тока короткого замыкания монотонно возрастает с увеличением $N_a - N_d$, поскольку при этом ослабевает поверхностная рекомбинация.

Рис. 6, b. При малом времени жизни электронов $\tau_n = 10^{-9} - 10^{-10}$ с (диффузионная компонента фототока незначительна) плотность тока короткого замыкания при увеличении $N_a - N_d$ сначала возрастает, поскольку при этом увеличивается напряженность электрического поля у поверхности (ослабевает поверхностная рекомбинация), а практически все излучение поглощается в барьерной области. При дальнейшем увеличении $N_a - N_d > 10^{15} \text{ см}^{-3}$ все меньшая часть излучения поглощается в барьерной области, и поэтому плотность тока короткого замыкания уменьшается. При большом

времени жизни электронов ($\tau_n = 10^{-7} - 10^{-6}$ с), когда диффузионная компонента фототока велика, плотность тока короткого замыкания монотонно возрастает с увеличением $N_a - N_d$ из-за уменьшения роли поверхностной рекомбинации.

Оценим коэффициент полезного действия диодной структуры на основе $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ при условии полного собирания фотоносителей, т.е. при $N_a - N_d = 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и $\tau_n = 10^{-7} - 10^{-6}$ с, когда плотность тока короткого замыкания J_{sc} можно принять равной 43.7 мА/см^2 .

Для вольт-амперной характеристики при облучении диода можно записать

$$J(V) = q \int_0^w U(x, V) dx - J_{sc}, \quad (21)$$

где $U(x, V)$ — определяемая формулой (11) скорость генерации–рекомбинации в обедненном слое. Задав значение $J_{sc} = 43.7 \text{ мА/см}^2$ и временем жизни носителей τ в обедненном слое $\tau = \tau_{n0} = \tau_{p0}$, несложно найти напряжение, при котором правая часть уравнения (21) равна нулю, т.е. найти напряжение холостого хода V_{oc} . Несложно также найти напряжение во внешней цепи и плотность тока короткого замыкания, когда их произведение имеет максимум, т.е. максимальную удельную электрическую мощность, выделяемую в цепи диода (рис. 7, a). Разделив эту мощность на удельную мощность солнечного излучения AM1.5 (96 мВт/см^2), получим коэффициент полезного действия фотовольтаической структуры. Очевидно, это будет внутренний коэффициент полезного действия, к которому может приблизиться внешний коэффициент полезного действия, если исключить отражение от фронтальной поверхности диода, нанося на нее антиотражающие покрытия. На рис. 7, b представлены результаты расчета напряжения холостого хода V_{oc} и внутреннего коэффициента полезного действия η при сделанных допущениях ($N_a - N_d = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $\tau = 10^{-7} - 10^{-6}$ с), т.е. в области предельно возможных V_{oc} и η . При $\tau < 10^{-7}$ с результаты расчета показаны штриховыми линиями, поскольку условия полного собирания фотоносителей при этом могут не выполняться.

Как видно, при оптимальных значениях концентрации нескомпенсированных акцепторов $N_a - N_d$ и времени жизни носителей в области пространственного заряда τ напряжение холостого хода достигает $0.7 - 0.8 \text{ В}$, для чего, разумеется, нужно обеспечить достаточно высокую контактную разность потенциалов. При нахождении максимальной удельной электрической мощности молчаливо предполагалось отсутствие последовательного сопротивления в цепи диода, для чего удельное сопротивление используемого материала должно быть достаточно низким. Чтобы, например, падение напряжения составляло 1% от V_{oc} при плотности тока 43.7 мА/см^2 и толщине подложки 0.5 мм , ее удельное сопротивление

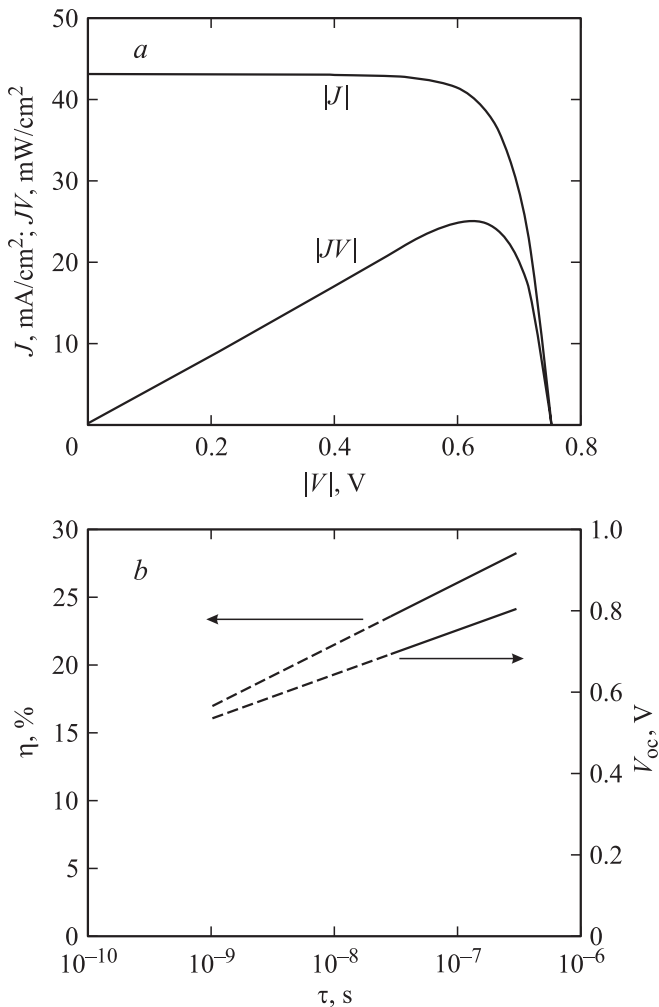


Рис. 7. *a* — зависимости от напряжения плотности тока J и выходной удельной электрической мощности JV при солнечном облучении AM1.5, рассчитанные для $N_a - N_d = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\tau_n = 10^{-7} \text{ с}$. *b* — зависимости напряжения холостого хода V_{oc} и внутреннего коэффициента полезного действия η от времени жизни носителей τ при той же концентрации $N_a - N_d$.

должно быть меньше $\sim 3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что представляется вполне реальным.

Плотность тока короткого замыкания и коэффициент полезного действия исследуемых диодных структур оказались намного меньшими найденных выше их максимально возможных значений. Причиной этого являются слишком большое удельное сопротивление подложки (вплоть до $100 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), намного меньшие времена жизни носителей заряда ($2 \cdot 10^{-9} \text{ с}$), низкая по сравнению с оптимальной концентрация нескомпенсированных акцепторов ($10^{14} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Следует подчеркнуть, что задача достижения максимально возможных фотоэлектрических параметров диодных структур на основе $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ в настоящей работе не ставилась. Целью работы было исследование эффективности преобразования энергии в солнечных элементах на основе $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$, и мы не коснулись важных технологиче-

ских проблем. Среди них — возможность получения однородного по составу и свойствам материала, чего в случае монокристаллов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, особенно с большим содержанием Hg, достичь довольно трудно. Однако тонкие слои $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ с $0.8 < x < 1$, полученные методом электроосаждения, оказываются достаточно однородными по площади, хотя и возможно некоторое изменение состава по толщине слоя (это можно устранить, программируя режим осаждения) [5,27]. Использование ионного травления поверхности в процессе создания барьерной структуры на основе $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ является достаточно хорошо отработанной методикой [14–17]. Долговременная стабильность характеристик диодов предполагает, по-видимому, пассивацию поверхности меза-структуры, что практикуется при изготовлении фотодиодов на основе $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ для инфракрасной (8–14 мкм) области спектра (см., например, работу [28] и ссылки в ней). Создание широкополосных просветляющих покрытий также представляется самостоятельной задачей. Однако эти, как и другие, технологические проблемы выходят за рамки настоящей работы.

6. Заключение

Из спектров отражения поляризованного света рассчитаны спектры поглощения и отражения монокристаллов $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ ($x = 0.8$) в спектральном диапазоне 0.35–1.2 мкм. На спектральную область фундаментального поглощения этого материала ($h\nu > E_g = 1.05 \text{ эВ}$) приходится на 42% больше энергии полного и 52% прямого солнечного излучения AM1.5. Вольт-амперные характеристики полученных поверхностно-барьерных диодных структур на основе $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ находят количественное описание в рамках теории генерации–рекомбинации Саа–Нойса–Шокли, а спектральное распределение фотоэлектрического квантового выхода — теории, учитывающей дрейфовую и диффузионную компоненты фототока, а также поверхностную рекомбинацию. Результаты расчета плотности тока короткого замыкания показывают, что ее величина при полном солнечном излучении AM1.5 приближается к предельно возможному значению 43.7 мА/см^2 при концентрации нескомпенсированных акцепторов $N_a - N_d = 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и времени жизни неосновных носителей (электронов) в нейтральном слое $\tau_n = 10^{-7} - 10^{-6} \text{ с}$. При устранении потерь на отражение фронтальной поверхностью предельно возможный коэффициент полезного действия фотовольтаической структуры на основе $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ может достигать 25–28%.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины (договор № Ф10/20-2005).

Список литературы

- [1] L.A. Kosyachenko, V.V. Kulchynsky, V.M. Sklyarchuk. *Abstracts XXXIV Int. School on the Physics of Semiconducting Compounds* (Jaszowiec, Poland, June 4–10 2005) p. 61.
- [2] L.A. Kosyachenko, V.V. Kulchynsky, O.L. Maslyanchuk, S.Yu. Paranchych, V.M. Sklyarchuk. *Semicond. Phys. Quant. Electron. Optoelectron.*, **6**, 227 (2003).
- [3] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984).
- [4] A.E. Rakhshani. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 924 (2002).
- [5] A.E. Rakhshani. *Phys. Status Solidi*, **192**, 179 (2002).
- [6] Ж. Панков. *Оптические процессы в полупроводниках* (М., Мир, 1973).
- [7] G.L. Hahsen, J.L. Schmit, T.N. Casselman. *J. Appl. Phys.*, **53**, 7099 (1982).
- [8] P.M. Amirtharaj. *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. by D. Palik (San Diego, Academic Press, 1991) v. 2.
- [9] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [10] H.R. Philipp, E.A. Taft. *Phys. Rev.*, **8**, 13 (1962).
- [11] T. Toshifumi, S. Adachi, H. Nakanishi, K. Ohtsuka. *Jap. Appl. Phys.*, **32**, 3496 (1993).
- [12] Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1.5. International Organization for Standardization (ISO). www.iso.ch.
- [13] D.L. Staebler, C.R. Wronski. *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 292 (1977).
- [14] G. Bahir, E. Finkman. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**, 248 (1989).
- [15] P. Brogowski, H. Mucha, J. Piotrowski. *Phys. Status Solidi A*, **114**, K37 (1989).
- [16] P. Handek, E. Belas, J. Franc, V. Koubele. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 2069 (1993).
- [17] E. Belas, P. Hoschl, R. Grill, J. Franc, P. Moravec, K. Lischka, H. Sitter, A. Toth. *Semicond. Sci. Technol.*, **8**, 1695 (1993).
- [18] А. Фаренбрух, Р. Бьюб. *Солнечные элементы. Теория и эксперимент* (М., Энергоатомиздат, 1987).
- [19] C. Sah, R. Noyce, W. Shockley. *Proc. IRE*, **45**, 1228 (1957).
- [20] Л.А. Косяченко, И.М. Раренко, З.И. Захарчук, В.М. Склярчук, Е.Ф. Склярчук, И.В. Солончук, И.С. Кабанова, Е.Л. Масляничук. *ФТП*, **37** (2), 238 (2003).
- [21] L.A. Kosyachenko, O.L. Maslyanchuk, V.V. Motushchuk, V.M. Sklyarchuk. *Sol. Energy Mater. and Solar Cells*, **82**, 65 (2004).
- [22] Л.А. Косяченко, А.В. Марков, Е.Л. Масляничук, И.М. Раренко, В.М. Склярчук. *ФТП*, **37** (12), 1420 (2003).
- [23] П.С. Киреев. *Физика полупроводников* (М., Высш. шк., 1975).
- [24] К. Зеегер. *Физика полупроводников* (М., Мир, 1977).
- [25] M. Lavagna, J.P. Pique, Y. Marfaing. *Sol. St. Electron.*, **20**, 235 (1977).
- [26] L.A. Kosyachenko, V.M. Sklyarchuk, Ye.F. Sklyarchuk, K.S. Ulyanitsky. *Semicond. Sci. Technol.*, **14**, 373 (1999).
- [27] E. Mori, K.K. Mishra. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 100 (1990).
- [28] Sun Weiguo, L.A. Kosyachenko, I.M. Rarenko. *J. Vac. Sci. Technol.*, **A15**, 2202 (1997).

Редактор Т.А. Полянская

Potentialities of the application of $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ alloy in solar cells

L.A. Kosyachenko, V.V. Kulchynsky, S.Yu. Paranchych, V.M. Sklyarchuk

Chernivtsi National University,
58012 Chernivtsi, Ukraine

Abstract Photosensitive in the 0.3–1.1 μm range $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ -based ($x \approx 0.8$) surface-barrier diodes fabricated by Ar ion etching (bombardment) of the p -type crystal surface are investigated. Using the measured absorption and reflection curves as well as the diode structure parameters obtained from the electrical characteristics, the photoelectric quantum yield spectra are calculated. Results of calculations of the $\text{Cd}_{0.8}\text{Hg}_{0.2}\text{Te}$ diode photoelectric parameters are presented in comparison with those for solar cells based on CdTe and Si. For AM1.5 solar radiation conditions, the open-circuit voltage and the short-circuit current density as well as the maximum photoelectric efficiency of the diodes are found.