

Проблемы эффективности фотоэлектрического преобразования в тонкопленочных солнечных элементах CdS/CdTe

© Л.А. Косяченко[¶]

Черновицкий национальный университет,
58012 Черновцы, Украина

(Получена 19 сентября 2005 г. Принята к печати 7 ноября 2005 г.)

Обобщаются литературные данные и сообщаются новые результаты исследования потерь, сопровождающих фотоэлектрическое преобразование энергии в тонкопленочных солнечных элементах CdS/CdTe. Обсуждаются и уточняются требования к электрическим характеристикам материала, минимизирующие электрические потери и обеспечивающие эффективное поглощение излучения в активной области диодной структуры. Показано, в какой степени неполное собирание фотогенерированных носителей заряда определяется рекомбинацией как на границе раздела CdS/CdTe (исходя из уравнения непрерывности с учетом поверхностной рекомбинации), так и в области пространственного заряда (на основе уравнения Гехта). Сравнение результатов расчетов и эксперимента показывает, что в общем оба вида рекомбинационных потерь являются существенными, но могут быть практически устранены выбором параметров как барьерной структуры, так и используемого материала. Обсуждаются предельные значения плотности тока короткого замыкания и коэффициента полезного действия солнечного элемента CdS/CdTe.

PACS: 84.60.Jt

1. Введение

Перспективность использования гетероперехода CdS/CdTe в солнечных элементах была показана уже в ранних работах, посвященных этой проблеме [1,2]. Коэффициент полезного действия первых солнечных элементов, полученных вакуумным напылением CdS на монокристаллические подложки CdTe, составлял 7–8% [2,3]. Расхождение параметров кристаллических решеток CdS и CdTe велико ($\sim 10\%$), но его негативное влияние существенно ослабляется в гетероструктуре с переходным варизонным слоем $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ ($x = 0-1$), создаваемой методом твердотельного замещения атомов серы атомами теллура при изотермическом отжиге монокристаллов CdS в парах Te или же в результате термической обработки уже готовой структуры CdS/CdTe [4,5].

Возможность реализации тонкопленочной гетероструктуры CdS/CdTe в дешевых и достаточно эффективных солнечных модулях большой площади (а значит, возможность их массового производства в перспективе) была доказана в 1990-е годы. Коэффициент полезного действия образцов площадью $\sim 1 \text{ см}^2$, полученных химическим осаждением CdS на стеклянные подложки (покрытые проводящим полупрозрачным слоем ИТО или SnO_2) и последующей сублимацией в закрытом объеме CdTe, был доведен до 15.8% [6]. При условиях солнечного облучения (AM1.5) было достигнуто рекордное значение плотности тока короткого замыкания 26.7 мА/см^2 [7]. Максимально удешевленную технологию изготовления тонкопленочной гетероструктуры CdS/CdTe удалось перенести на модули (батареи) площадью 27×60 и $82 \times 71 \text{ см}^2$ мощностью 45 и 140 Вт с коэффициентом полезного действия 10.5 и 8.4% соответственно [8]. Результаты, полученные на элементах малой

площади, вселяют надежду на повышение эффективности таких модулей, как минимум, до 16–17%. Однако остается неясным, почему даже при этом коэффициент полезного действия намного ниже теоретически возможного 28–30% [9]. Широкое внедрение в производство солнечных модулей на основе CdTe сталкивается с проблемами, требующими дальнейших исследований, выяснения процессов, которые определяют потери в фотовольтаической структуре.

Работа солнечного элемента предполагает участие в формировании фототока в лучшем случае всех фотогенерированных носителей заряда, т.е. 100%-ю эффективность (коэффициент) собирания заряда (отношение числа разделенных полем электронно-дырочных пар к числу возникших в результате поглощения фотонов). Реально это условие по разным причинам выполняется только в большей или меньшей степени. Во-первых, из-за отражения от внешней фронтальной поверхности и других границ раздела не все фотоны, падающие на солнечный элемент, проникают в его активную область. Такие потери можно свести к минимуму, нанося просветляющие покрытия известными технологическими методами. Во-вторых, не все фотоны, уже проникшие в полупроводник, поглощаются. Из-за того что CdTe является полупроводником с прямыми межзонными переходами, коэффициент оптического поглощения α быстро достигает значений 10^{-4} см^{-1} и больше, как только энергия фотона превысит ширину запрещенной зоны [10].¹ Это означает, что во всей области собственного поглощения глубина проникновения света в полупроводник α^{-1} меньше $10^{-4} \text{ см} = 1 \text{ мкм}$, т.е. практически все излучение поглощается, если толщина слоя CdTe d превышает несколько микрон ($\sim 63\%$ при $d = 1 \text{ мкм}$, $\sim 86\%$ при $d = 2 \text{ мкм}$, $\sim 95\%$ при $d = 3 \text{ мкм}$). Остаются потери

¹ В случае полупроводника с непрямыми переходами, например Si, при подобных оценках используют $\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$ [11].

[¶] E-mail: lakos@chv.ukrpack.net

иной природы, которые не так просто устраняются. Среди них важнейшими являются рекомбинация фотогенерированных носителей в области пространственного заряда (обедненном слое) диодной структуры и рекомбинация на поверхности поглощающего слоя.

Далее представлены результаты исследований потерь, сопровождающих фотоэлектрическое преобразование в наиболее многообещающих с практической точки зрения тонкопленочных устройствах CdS/CdTe на стеклянной подложке, предварительно покрытой полупрозрачным проводящим слоем ITO (или SnO₂). Обсуждаются основные параметры используемого материала и барьерной структуры, определяющие эффективность фотопреобразования в солнечном элементе: ширина области пространственного заряда, время жизни неосновных носителей, длина диффузии и длина дрейфа, скорость поверхностной рекомбинации, эффективность собирания заряда в обедненном слое. Рассмотрен механизм переноса заряда в тонкопленочной гетероструктуре CdS/CdTe, в первую очередь определяющий такие важнейшие параметры солнечного элемента, как ток короткого замыкания и напряжение холостого хода.

2. Образцы и их основные характеристики

Образцы для исследований изготавливались широко распространенным методом — сублимацией в закрытом объеме в случае CdTe (1–3 мкм) и электрохимическим осаждением CdS (0.1–0.2 мкм) [12–14]. Подложками служили стеклянные пластины, покрытые полупрозрачным проводящим слоем ITO (SnO₂ + In₂O₃) (рис. 1). Омические контакты к CdTe создавались вакуумным распылением Ni после обработки поверхности CdTe ионами аргона с энергией ~ 500 эВ. Чтобы обойти сложности при интерпретации результатов, связанные с неоднородностью свойств пленки, использовались ди-

одные структуры малой площади (0.1–1 мм²). Напряжение холостого хода образцов составляло 0.4–0.5 В, плотность тока короткого замыкания несколько мА/см² (при условиях облучения, близких к AM1.5), коэффициент полезного действия несколько процентов. Задачей исследования ставилось не достижение высокой эффективности солнечных элементов, а выяснение причин их столь низких характеристик.

2.1. Спектры fotocувствительности

На рис. 2, *a* представлены типичные спектры фотоэлектрического квантового выхода (внешнего) η тонкопленочной гетероструктуры CdS/CdTe, а на рис. 2, *b* — диодной структуры на монокристалле CdTe (для сравнения) при температуре $T = 300$ К. Как видно, в длинноволновой области эффективность тонкопленочной гетероструктуры CdS/CdTe ограничена энергией фотонов $h\nu$, соответствующей ширине запрещенной зоны CdTe ($E_g = 1.46$ эВ). В коротковолновой области наблюдается также довольно резкий спад η , обусловленный поглощением в слое CdS ($E_g = 2.42$ эВ), через который излучение проникает в CdTe. В интервале длин волн $\lambda = 550–800$ нм спектр чаще всего является равномерным или же чувствительность несколько возрастает при уменьшении λ . В случае фотовольтаических диодов на монокристаллах CdTe обычно наблюдается либо равномерная fotocувствительность в длинноволновой части спектра, сменяющаяся непрерывным спадом при уменьшении λ , либо резкий спад η начиная с $\lambda = 830–850$ нм. Спад η в коротковолновой области спектра объясняется поверхностной рекомбинацией, которая усиливается при уменьшении напряженности встроенного электрического поля, т.е. при уменьшении концентрации примесей в полупроводнике (расширении области пространственного заряда). С этой точки зрения наблюдаемое постоянство или даже возрастание η при уменьшении λ (в области 550–800 нм) свидетельствует о слабом влиянии поверхностной рекомбинации на свойства тонкопленочных гетеропереходов CdS/CdTe. Однако непонятно, как это происходит в исследуемой диодной структуре на основе полупроводника с довольно высоким удельным сопротивлением (от $10^3–10^4$ до $10^7–10^8$ Ом·см при 300 К).

2.2. Вольт-амперные характеристики

В большинстве публикаций описание электрических характеристик гетероструктуры CdS/CdTe сводится к утверждению, что механизмом переноса является термоэлектронная эмиссия или рекомбинация в обедненном слое, и использованию для тока полуэмпирической формулы [11,12,15–17]

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

где I_0 — величина, которая считается не зависящей от напряжения (часто называют током насыщения), q —

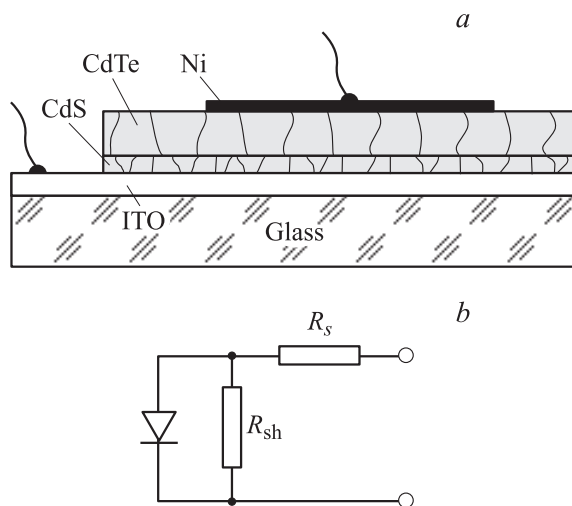


Рис. 1. Поперечное сечение *a* и эквивалентная схема *b* фотовольтаической ячейки с гетеропереходом CdS/CdTe.

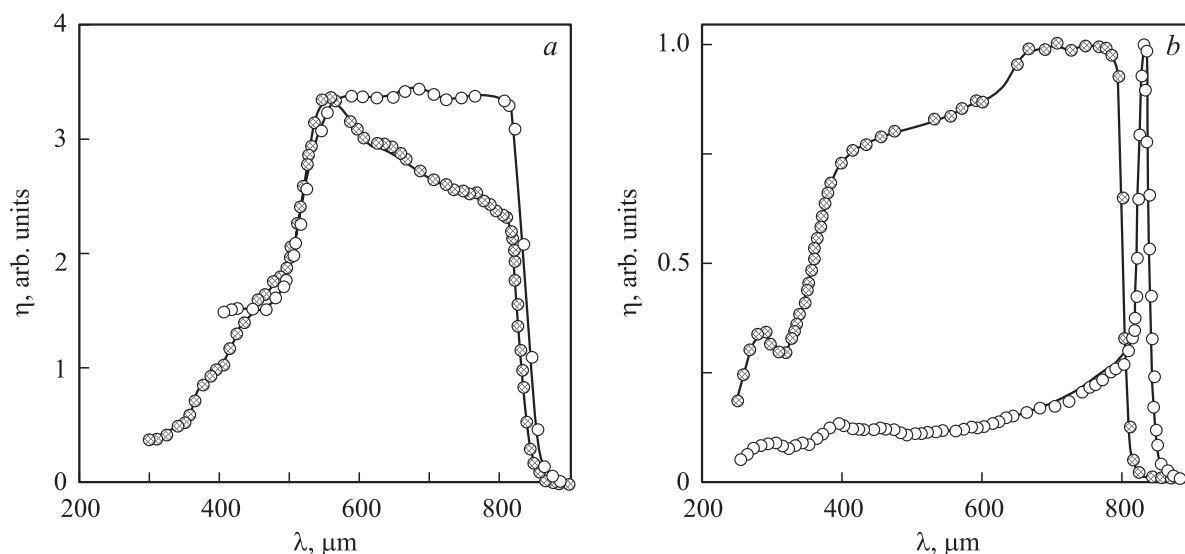


Рис. 2. Типичные спектры монохроматического квантового выхода тонкопленочной гетероструктуры CdS/CdTe (a) и диода Au/n-CdTe, изготовленного на монокристалле (b). Температура измерения 300 K.

заряд электрона, V — напряжение, k — постоянная Больцмана. Фактор „идеальности“ n для термоэлектронной эмиссии и рекомбинации в обедненном слое равен соответственно 1 или 2, а в общем случае величина n находится между 1 и 2 (иногда больше 2).

Наши результаты свидетельствуют о том, что вольт-амперная (I – V) характеристика структуры CdS/CdTe описывается теорией генерации–рекомбинации Саа–Нойса–Шокли с учетом особенностей процессов, происходящих в гетеропереходе, без привлечения полупирической формулы (1) [18].

На рис. 3 представлены типичные I – V -характеристики исследуемых гетероструктур при двух температу-

рах (302 и 358 K). Из измеренных токов вычтены токи через шунтирующее сопротивление R_{sh} (рис. 1, b), что обычно учитывается в эквивалентной схеме фотовольтаического устройства [12,15,18]. Для обеих температур значения $R_{sh} = 2.1 \cdot 10^9$ и $1 \cdot 10^8$ Ом были определены из начальных (линейных) участков I – V -характеристик ($V < 0.1$ В). Следует заметить, что поправки, учитывающие токи через шунт R_{sh} , оказались незначительными.

Как видно из рис. 3, полученные зависимости имеют сложную форму. При 302 K кривая $I(V)$ следует зависимости, близкой к $I \propto \exp(qV/2kT)$, в пределах немногим более 2 порядков изменения тока и только при низких напряжениях ($V < 0.4$ В). При повышенной температуре (358 K) такая зависимость едва просматривается. Обратный ток при $|V| < 0.1$ В возрастает с напряжением довольно резко, а при больших $|V|$ его зависимость становится сублинейной в широком диапазоне напряжений вплоть до начала электрического пробоя при $|V| > 10$ –15 В.

2.3. Физическая интерпретация вольт-амперных характеристик

Рассмотрим энергетическую диаграмму тонкопленочного гетероперехода n -CdS/ p -CdTe, несколько упрощенную, но позволяющую описать основные характеристики солнечных элементов этого типа (рис. 4) [11,12]. Диаграмма показана без слоев SnO₂ или ITO, омических контактов, которые могут быть весьма разнообразными, но, с другой стороны, не имеют прямого отношения к рассматриваемым вопросам [19]. Обратим прежде всего внимание на то, что ввиду большой проводимости CdS (концентрация электронов составляет $\sim 10^{17}$ см⁻³ [13]) обедненный слой диодной структуры практически сосредоточен в p -CdTe, и искривление зон в основном

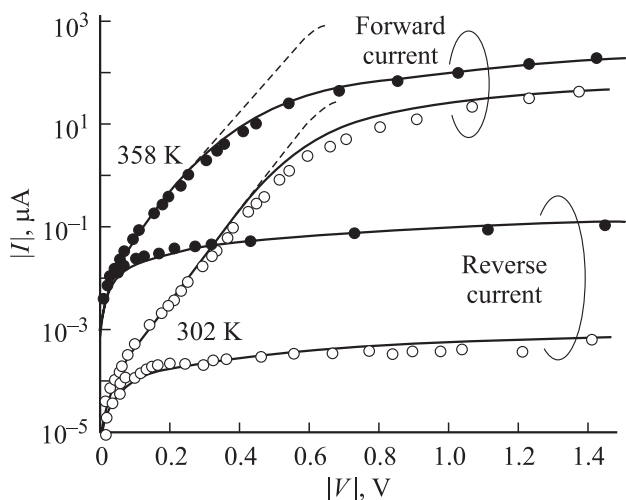


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики гетероструктуры CdS/CdTe при разных температурах. Точки — эксперимент, сплошные кривые — результаты расчета по формуле (7). Штриховые кривые — результаты расчета без учета падения напряжения на сопротивлении объемной части пленки CdTe.

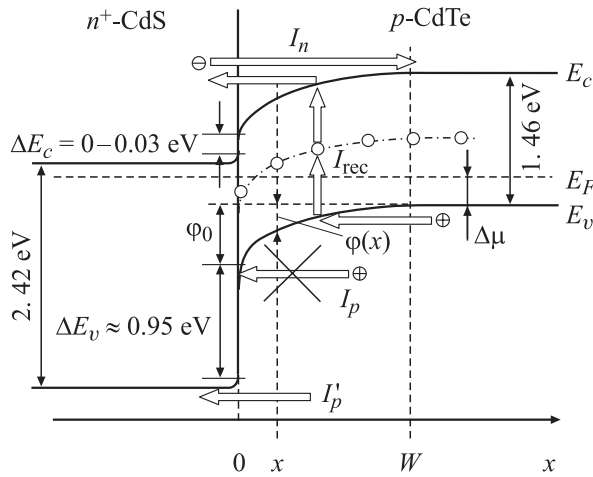


Рис. 4. Энергетическая диаграмма гетероперехода CdS/CdTe. Показаны переходы при прямом смещении, соответствующие рекомбинационному току I_{rec} , надбарьерному току дырок I_p , надбарьерному току электронов I_n . При обратном смещении направления перехода противоположны указанным. ΔE_c и ΔE_v — разрывы в зоне проводимости (E_c) и валентной зоне (E_v) соответственно.

приходится также на слой CdTe (ϕ_0 на рис. 4). Таким образом, ход потенциальной энергии в гетеропереходе можно описать (как и в диоде Шоттки) параболическим законом [9]

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

где W — ширина обедненного слоя,

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

ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника, ϵ_0 — электрическая постоянная, $(N_a - N_d)$ — концентрация нескомпенсированных акцепторов в слое CdTe; энергия $\phi(x)$ отсчитывается от потолка валентной зоны E_v в объемной части пленки CdTe.

Полагается, что основным механизмом переноса заряда в диоде Шоттки является диффузионное (надбарьерное) прохождение основных носителей [9]. Однако в рассматриваемом гетеропереходе „нормальный“ дырочный надбарьерный ток как раз невозможен (I_p на рис. 4, перечеркнутая стрелка). Концентрация дырок, способных попасть в валентную зону CdS из CdTe, (ток I'_p) на много порядков меньше, чем электронов, которые могут перейти в зону проводимости CdTe из CdS. Однако и для электронов, неосновных носителей в CdTe, энергетический барьер также высок (ток I_n на рис. 4). Таким образом, если исключить туннелирование, наиболее вероятным механизмом переноса заряда при прямом смещении является рекомбинация в обедненном слое с участием уровней, расположенных вблизи середины запрещенной зоны CdTe, как наиболее эффективных

центров рекомбинации (ток I_{rec} на рис. 4). Для обратного смещения направление всех переходов нужно изменить на противоположное, а в обедненном слое происходит, наоборот, генерация, а не рекомбинация.

Скорость генерации–рекомбинации в сечении x обедненного слоя при напряжении V определяется выражением [20]

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

где $n(x, V)$ и $p(x, V)$ — концентрации носителей в зоне проводимости и валентной зоне, n_0 и p_0 — их равновесные значения, τ_{n0} и τ_{p0} — эффективные времена жизни электронов и дырок в обедненном слое соответственно, а величины n_1 и p_1 определяются глубиной залегания генерационно-рекомбинационного уровня E_t (энергетическое расстояние от потолка валентной зоны),

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

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

т.е. равны концентрациям равновесных электронов и дырок при условии, что уровень Ферми E_F совпадает с уровнем E_t . В формулах (5) и (6) $N_c = 2(m_n kT / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$ и $N_v = 2(m_p kT / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$ — эффективные плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне, m_n и m_p — эффективные массы электронов и дырок соответственно.

Рекомбинационный ток при прямом смещении и генерационный при обратном находятся интегрированием $U(x, V)$ по всему обедненному слою:

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

(A — площадь диода), причем в выбранной системе отсчета выражения для концентрации электронов и дырок приобретают вид [21]

$$n(x, V) = N_c \exp\left[-\frac{E_g - \Delta\mu - \phi(x, V) - qV}{kT}\right], \quad (8)$$

$$p(x, V) = N_v \exp\left[-\frac{\Delta\mu + \phi(x, V)}{kT}\right], \quad (9)$$

где $\Delta\mu$ — энергетическое расстояние между уровнем Ферми и краем валентной зоны в объемной части CdTe.

Результаты расчета I – V -характеристики по формуле (7) с учетом (2)–(6), (8) и (9) представлены на рис. 3 сплошными кривыми. При расчете глубина залегания генерационно-рекомбинационного уровня E_t была принята равной 0.7 эВ, взято значение $\Delta\mu = 0.314$ эВ исходя из того, что удельное сопротивление пленки CdTe равно $2 \cdot 10^4$ Ом·см, а подвижность дырок 80 см²/В·с [18]. Для наилучшего согласия результатов расчета с экспериментом времена жизни электронов и дырок в обедненном слое τ_{n0} и τ_{p0} пришлось принять равными $4 \cdot 10^{-11}$ с.

При расчете учтено падение напряжения на последовательно включенном сопротивлении объемной части пленки CdTe $R_s = 5 \cdot 10^4$ и $1.9 \cdot 10^5$ Ом при 302 и 358 К соответственно (рис. 1, б), значения R_s найдены из зависимости дифференциального сопротивления диода от напряжения при прямом смещении. Ход кривых без учета падения напряжения на этом сопротивлении, влияние которого проявляется только при больших прямых токах, показан на рис. 3 штриховыми линиями.

Из рис. 3 следует хорошее согласие результатов расчета с экспериментом, что подтверждает правильность выбора физической модели происходящих в гетероструктуре n -CdS/ p -CdTe процессов. Подчеркнем, что при расчете использован только один подгоночный параметр, одинаковый для обеих температур, — эффективное время жизни носителей в области пространственного заряда $\tau = \tau_{n0} = \tau_{p0}$. Выбранная модель, таким образом, правильно описывает не только зависимость тока от напряжения при обеих полярностях, но и температурные изменения I – V -характеристики диода.

Для повышения структурного качества гетерограницы и фотоэлектрических характеристик структуры CdS/CdTe обычно отжигают при температуре 450–550°C, в результате чего энергетическая диаграмма перехода несколько изменяется, особенно в слое, прилегающем к границе раздела. Это, однако, не может существенно изменить результаты расчета I – V -характеристики, поскольку величина тока является результатом интегрирования скорости генерации–рекомбинации $U(x, V)$ по всему обедненному слою и конкретный ход потенциала особого значения не имеет [22].

Таким образом, характерные для тонкопленочного гетероперехода n -CdS/ p -CdTe зависимости прямого тока от напряжения $I \propto \exp(qV/nkT)$ (n — фактор „идеальности“ диода) проявляются в узком интервале изменения тока, а при повышенных напряжениях вообще не наблюдаются. Анализ энергетической диаграммы гетероперехода n -CdS/ p -CdTe показывает, что надбарьерный (диффузионный) ток основных носителей является пренебрежимо малым, а основным механизмом переноса заряда является генерация–рекомбинация в обедненном слое. Математическое описание наблюдаемой I – V -характеристики и ее температурного изменения достигается в рамках модели Саа–Нойса–Шокли с учетом особенностей исследуемого гетероперехода и влияния обязательных элементов эквивалентной схемы фотовольтаической структуры, каковыми являются шунтирующее и последовательно включенное сопротивления (R_{sh} и R_s).

3. Требования к электропроводности материала

Активной областью фотовольтаической структуры является обедненный слой, где фотогенерированные электроны и дырки разводятся действующим там электрическим полем (дрейфовая составляющая фототока), и

прилегающая к нему нейтральная область из которой неосновные носители вводятся в барьерную область благодаря диффузии (диффузионная составляющая фототока). Как уже отмечалось во введении, излучение поглощается практически полностью, если толщина слоя CdTe превышает ~ 3 мкм. Создавать слой толще 4–5 мкм не следует, во-первых, из соображений экономии материала, а во-вторых, во избежание электрических потерь, обусловленных ненужным падением напряжения V_s на последовательно включенном сопротивлении объемной части пленки R_s .

3.1. Удельное сопротивление материала

Очевидно, что во избежание электрических потерь, связанных с наличием R_s , удельное сопротивление материала не должно быть слишком высоким. Для оценки примем предельно допустимое значение V_s равным 0.01 В. При солнечном облучении AM1.5 плотность тока короткого замыкания J_{sc} в эффективном солнечном элементе на основе CdTe близка к 20 мА/см². Из условия $J_{sc}R_s = 0.01$ В имеем максимально допустимое значение $R_s = 0.5$ Ом. Принимая толщину нейтрального слоя CdTe $d_s = 3$ –5 мкм, найдем максимальное удельное сопротивление материала $\rho = R_s A / d_s \approx 10^3$ Ом · см, чему соответствует концентрация дырок в валентной зоне $p = 1/q\mu_p \approx 10^{14}$ см^{–3} при подвижности дырок $\mu_p = 50$ см²/В · с. Исключая вырождение дырок в валентной зоне, энергию уровня Ферми найдем из уравнения

$$\Delta\mu = kT \ln\left(\frac{N_v}{p}\right), \quad (10)$$

откуда при 300 К и эффективной массе дырок $m_p = 0.35m_0$ получаем $\Delta\mu = 0.27$ эВ.

Таким образом, для исключения потерь, связанных с падением напряжения на объемной части пленки CdTe, уровень Ферми должен отстоять от потолка валентной зоны не далее чем на ~ 0.3 эВ. Это требование несложно удовлетворить, легируя полупроводник акцепторной примесью с малой энергией ионизации, например, 0.05–0.1 эВ, до концентрации $\sim 10^{15}$ см^{–3} или выше. Дело, однако, усложняется тем, что даже сверхчистые монокристаллы CdTe всегда содержат остаточные примеси Cu, Fe, Au, Ag, As, P и других элементов в концентрации, достигающей 10^{15} – 10^{16} см^{–3} [23,24]. К неконтролируемым примесям добавляются электрически активные дефекты, возникающие в процессе изготовления материала, при его механической и химической обработке. Вакансии Cd, например, образуют одно- или двухзарядные акцепторы, а вместе с примесью, например Cl, — донорные комплексы (так называемые А-центры). Вакансии Te, атомы Te в междоузлиях (или на месте атомов Cd) также действуют подобно примесям различного типа и т.п. В результате в запрещенной зоне всегда имеются мелкие и глубокие уровни как акцепторного, так и донорного типа, т.е. CdTe всегда является частично компенсированным полупроводником. Подобное

наблюдается и в тонких пленках CdTe, используемых в солнечных элементах. Методами фотоиндуцированной спектроскопии и рядом других исследований выявлено около 200 мелких и глубоких уровней в запрещенной зоне тонкопленочного CdTe (см. работу [25] и ссылки в ней).

Рассматривая требования к электропроводности материала, необходимо учитывать, что положение уровня Ферми в запрещенной зоне полупроводника зависит не только от энергии ионизации и концентрации примесей, но и от степени их компенсации. Согласно формуле (3), концентрацией некомпенсированных примесей определяется также ширина области пространственного заряда — одна из самых важных характеристик фотовольтаической структуры. Процесс компенсации, имеющий важные особенности в CdTe, поэтому требует более подробного рассмотрения.

3.2. Степень компенсации проводимости

В некомпенсированном полупроводнике *p*-типа проводимости, содержащем несколько акцепторных примесей, положение уровня Ферми, а значит электропроводность, определяет самый мелкий акцепторный уровень. Энергетическое положение уровней, более удаленных от валентной зоны (хотя бы на несколько kT), значения не имеет [26,27]. В компенсированном полупроводнике положение уровня Ферми существенно зависит от концентрации донорной примеси.

Рассмотрим дырочный полупроводник с тремя акцепторными и одним компенсирующим донорным уровнем (рис. 5). Концентрации доноров и акцепторов трех типов обозначим через N_d, N_{a1}, N_{a2} и N_{a3} , их энергии ионизации через E_d, E_{a1}, E_{a2} и E_{a3} соответственно. Условие электронейтральности для такой схемы уровней имеет вид

$$n + N_{a1}^- + N_{a2}^- + N_{a3}^- = p + N_d^+, \quad (11)$$

где $N_d^+, N_{a1}^-, N_{a2}^-, N_{a3}^-$ — концентрации заряженных доноров и акцепторов. Энергию ионизации акцепторов, как и уровня Ферми ($\Delta\mu$), будем отсчитывать от потолка валентной зоны, а доноров — от дна зоны проводимости. Тогда концентрации электронов в зоне проводимости n и дырок в валентной зоне p , заряженных доноров и акцепторов определяются формулами:

$$n = \frac{N_c}{\exp[(E_g - \Delta\mu)/kT] + 1}, \quad (12)$$

$$p = \frac{N_v}{\exp[\Delta\mu/kT] + 1}, \quad (13)$$

$$N_d^+ = \frac{N_d}{g_d \exp[-(E_g - E_d - \Delta\mu)/kT] + 1}, \quad (14)$$

$$N_{ai}^- = \frac{N_{ai}}{g_a \exp[(E_{ai} - \Delta\mu)/kT] + 1}, \quad (15)$$

$i = 1, 2, 3$. Для определенности примем энергии ионизации акцепторных уровней равными значениям, проявляющимся на опыте в CdTe, — $E_{a1} = 0.1$ эВ, $E_{a2} = 0.44$ эВ, $E_{a3} = 0.72$ эВ, а энергию ионизации донорной примеси $E_d = 0.1$ эВ [26]. Факторы спинового вырождения при-

месей в выражениях (14) и (15), g_d и g_a , примем равными 1, что в величину энергии термической активации вносит незначительную погрешность, равную $kT \ln g_d$ или $kT \ln g_a$ (меньше ± 0.01 эВ при 300 К).

На рис. 5 представлены полученные в результате компьютерного расчета уравнения (11) зависимости энергии уровня Ферми $\Delta\mu$ от концентрации донорной примеси N_d при одинаковой концентрации всех трех типов акцепторов 10^{16} см^{-3} [26,27]. Как видно, в компенсированном полупроводнике положение уровня Ферми (а значит, и проводимость) уже не определяется примесью или дефектом с наименьшей энергией ионизации. В области малых значений N_d , не достаточных для компенсации самого мелкого акцептора, уровень Ферми медленно удаляется от валентной зоны при увеличении N_d (разумеется, $\Delta\mu \approx E_{a1}/2$ при $N_d \rightarrow 0$ и $T \rightarrow 0$). При приближении N_d к N_{a1} это перемещение ускоряется, а при $N_d = N_{a1}$ уровень Ферми „перескакивает“ в область энергий $\Delta\mu \approx E_{a2}$. При дальнейшем увеличении N_d уровень Ферми снова медленно удаляется от валентной зоны, пока N_d не приблизится к $N_{a1} + N_{a2}$. Как только N_d становится равным $N_{a1} + N_{a2}$, уровень Ферми делает новый „прыжок“ в область энергий $\Delta\mu \approx E_{a3}$. Заметим, что положение уровня Ферми, а значит и электропро-

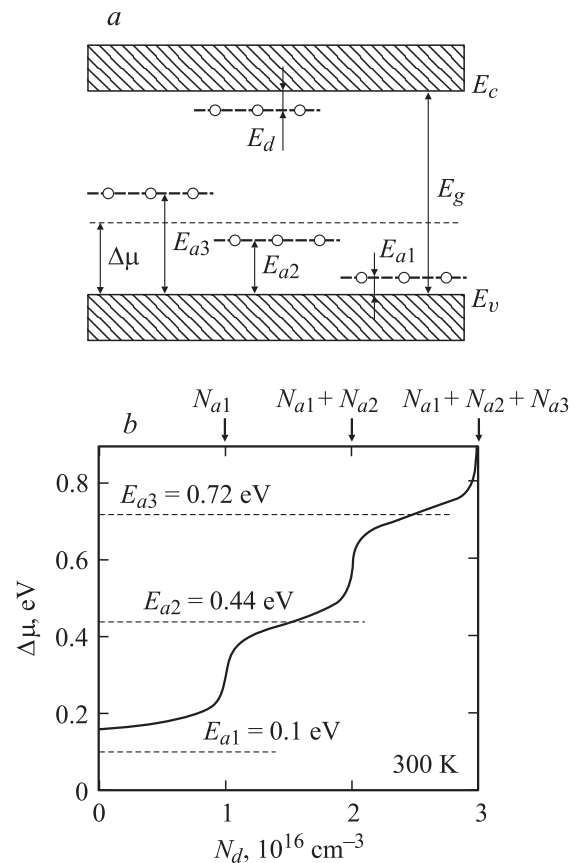


Рис. 5. Схема полупроводника с одним донорным и тремя акцепторными уровнями (а) и зависимость энергии уровня Ферми $\Delta\mu$ от концентрации компенсирующей донорной примеси N_d при наличии трех акцепторных уровней и концентрации акцепторов каждого типа 10^{16} см^{-3} (б).

водность материала, всякий раз определяются частично компенсированным верхним уровнем. Когда, наконец, N_d превысит суммарную концентрацию всех акцепторов $N_{a1} + N_{a2} + N_{a3}$, уровень Ферми перемещается в верхнюю половину запрещенной зоны (проводимость становится электронной и резко возрастает).

Следует подчеркнуть, что процесс компенсации самого глубокого уровня происходит независимо от наличия уже полностью компенсированных менее глубоких уровней. Влияние этих уровней сводится к тому, что на их компенсацию „израсходовано“ необходимое количество доноров (в реальном случае под N_d следует понимать суммарную концентрацию всех доноров). На процесс компенсации частично компенсированного уровня практически не влияют также расположенные выше более глубокие уровни, исключая очень узкую переходную область легирования $N_d = (1 \pm 0.05)N_a$, когда происходит скачок уровня Ферми. Выполнить столь жесткое условие — $N_d = (1 \pm 0.05)N_a$ — в значительном объеме полупроводника представляется нереальным. Более вероятным является состояние, когда уровень Ферми при изменении N_d медленно перемещается, находясь вблизи акцепторного уровня (так называемый pinning). Чем выше концентрация компенсируемой примеси N_a , тем в большем интервале изменения компенсирующей примеси N_d уровень Ферми удерживается уровнем компенсируемой примеси. Напротив, уровень Ферми практически не захватывается компенсируемой примесью, если ее концентрация низка.

Таким образом, наличие множества примесей и дефектов различного типа, образующих в запрещенной зоне уровни различной глубины, объясняют трудности получения CdTe с воспроизводимыми свойствами. Из изложенного вытекает также возможное решение проблемы: для фиксирования уровня Ферми, а значит электропроводности материала, необходимо специальное легирование акцепторной примесью с концентрацией, намного превышающей концентрацию неконтролируемых примесей и дефектов (10^{15} – 10^{16} см $^{-3}$), влияние которых окажется нивелированным. Чтобы получить низкоомный материал, исключая электрические потери на последовательном сопротивлении фотовольтаической структуры, легирующая примесь должна вносить в запрещенную зону относительно мелкий уровень.

3.3. Требование к величине энергии ионизации легирующей примеси

Пусть концентрация легирующей акцепторной примеси N_a составляет 10^{17} см $^{-3}$. Согласно формуле (3), такому значению N_a в отсутствие компенсации ($N_d = 0$) соответствует ширина области пространственного заряда $\sim 10^{-5}$ см = 0.1 мкм, что обеспечивает поглощение в ней незначительной части солнечного излучения. Времена неосновных носителей заряда, а значит, и диффузионная длина электронов, в слое CdTe тонкопленочной гетероструктуры малы, и нельзя полагаться на собирание заряда только в нейтральной части пленки. Поэтому желательно расширить область пространственного

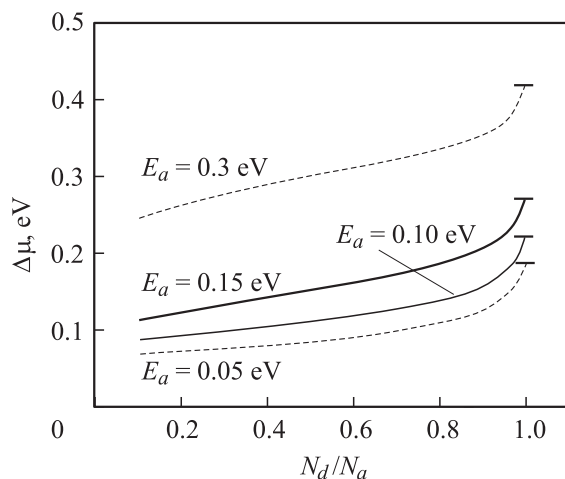


Рис. 6. Положение уровня Ферми в зависимости от степени компенсации N_d/N_a для четырех акцепторных уровней с $E_a = 0.05, 0.1, 0.15, 0.3$ эВ и донорного уровня с $E_d = 0.3$ эВ. Концентрация акцепторов каждого типа $N_a = 10^{17}$ см $^{-3}$. Отмечено положение уровня Ферми при $N_d/N_a = 0.99$. Температура 300 К.

заряда, используя компенсацию примерно на порядок. В соответствии с формулой (3) для этого необходимо иметь концентрацию некомпенсированных акцепторов $N_a - N_d$ на 2 порядка меньше, чем N_a , т.е. обеспечить степень компенсации $N_d/N_a = 0.99$.

Чтобы найти энергию ионизации легирующей примеси, для которой $\Delta\mu < 0.3$ эВ при степени компенсации 0.99, мы рассчитали зависимости $\Delta\mu$ от степени компенсации для акцепторов с малой энергией ионизации, $E_a = 0.05, 0.10$ и 0.15 эВ (рис. 6, где для сравнения показана кривая для $E_a = 0.3$ эВ). Как видно, для всех мелких акцепторов с $E_a = 0.05, 0.10$ и 0.15 эВ даже при степени компенсации 0.99 уровень Ферми заходит в глубину запрещенной зоны не более чем на 0.3 эВ (показано горизонтальными черточками), в то время как примесь с энергией ионизации 0.3 эВ этому требованию не удовлетворяет. Заметим, что результаты расчета мало изменятся, если концентрацию легирующей примеси N_a увеличить на порядок, т.е. принять равной 10^{18} см $^{-3}$ (все кривые слегка сместятся вниз).

3.4. Экспериментальные результаты

Проанализируем теперь результаты наших исследований электропроводности слоя CdTe в гетероструктуре стекло/ITO/CdS/CdTe. На рис. 7, а представлены температурные зависимости удельного сопротивления ρ пленки p-CdTe, измеренные на двух образцах. Для удельного сопротивления можно записать

$$\rho = \frac{1}{q\mu_p p} = \frac{1}{q\mu_p N_v \exp(-\Delta\mu/kT)}, \quad (16)$$

а для подвижности дырок в монокристаллическом CdTe в области $T > 200$ К хорошо выполняется выражение (даже при больших концентрациях примесей, когда

доминирует рассеяние оптическими фононами) [28,29]

$$\mu_p = 4 \cdot 10^5 T^{-3/2} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}. \quad (17)$$

Разумеется, в поликристаллических пленках подвижности отличаются от задаваемых формулой (17). Однако замена μ_p точными значениями внесет некоторые количественные поправки в результаты расчета, но не может повлиять на сделанные выводы.

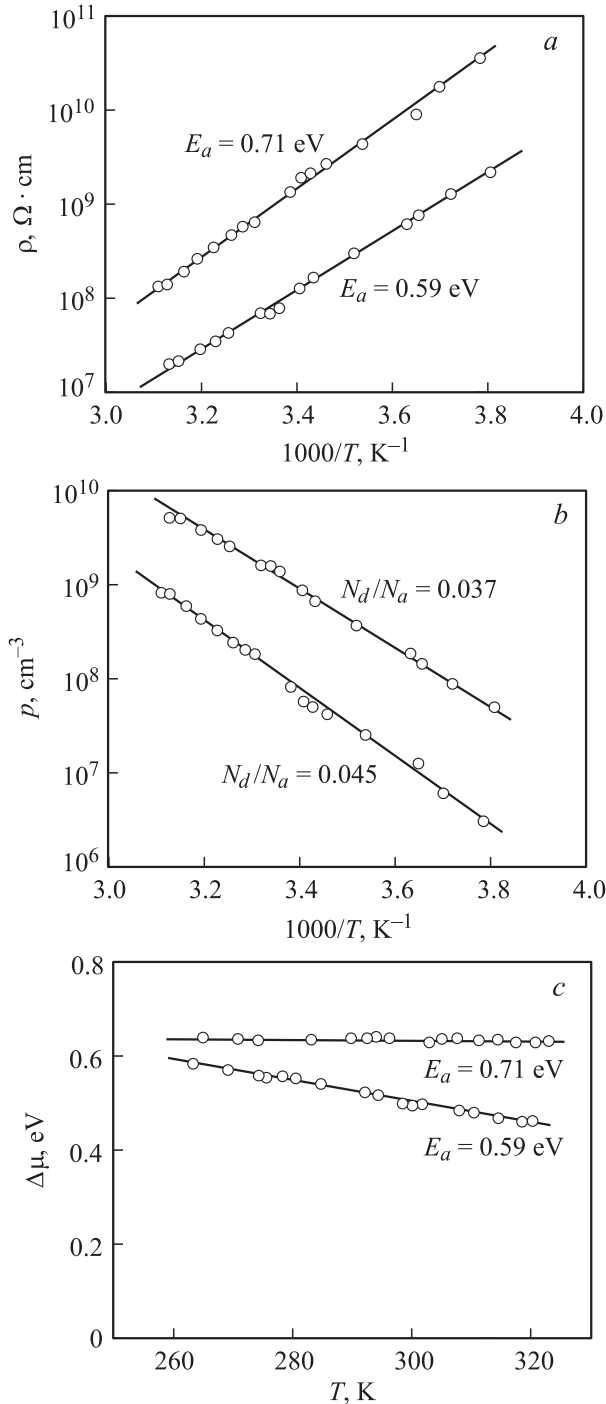


Рис. 7. Температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$, концентрации дырок $p(T)$ и энергии уровня Ферми $\Delta\mu(T)$ для двух образцов пленок p -CdTe.

При повышении температуры эффективная плотность состояний в валентной зоне возрастает $\propto T^{3/2}$, а подвижность дырок уменьшается $\propto T^{-3/2}$. Поэтому, не допуская заметной ошибки, можно принять, что температурная зависимость ρ определяется только экспоненциальным множителем, т.е. наклон линейной зависимости $\lg \rho$ от $1000/T$ дает энергию активации ΔE . Исследуемые пленки CdTe оказались высокоомными (рис. 7, а), что свидетельствует о довольно высокой степени компенсации, когда энергия термической активации проводимости ΔE совпадает с энергией ионизации компенсируемой примеси E_a [30,31]. Найденные из результатов, представленных на рис. 7, а, величины E_a для двух образцов составляют 0.59 и 0.71 эВ. Теперь, зная ρ и μ_p , нетрудно найти концентрацию дырок p ; температурные зависимости показаны на рис. 7, б. В условиях компенсации концентрация дырок определяется формулой [30,31]

$$p = \frac{N_a - N_d}{N_d} N_v \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (18)$$

т.е., зная p , можно найти величину $(N_a - N_d)/N_d$, а значит, и степень компенсации N_d/N_a . Для исследованных образцов она оказалась равной 0.037 и 0.045. На рис. 7, в показана температурная зависимость энергии уровня Ферми $\Delta\mu(T)$ для этих же образцов, найденная из зависимости $p(T)$ с использованием формулы (10).

Приведенные на рис. 7 результаты объясняют причины низкой эффективности исследований гетероструктуры CdS/CdTe. Специально не легированные слои CdTe излишне высокоомны, из-за чего уровень Ферми слишком удален от валентной зоны, а степень компенсации слишком низкая для обеспечения достаточно широкого обедненного слоя (суммарная концентрация акцепторов вряд ли заметно ниже $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$).

4. Рекомбинационные потери на поверхности раздела CdS/CdTe

Трудно предположить, что поверхностная рекомбинация тонкопленочной структуры себя не проявляет (см. рис. 2) из-за низкой плотности состояний на границе CdS/CdTe. Вероятнее всего, это происходит из-за действия электрического поля, напряженность которого вблизи поверхности CdTe, согласно (2), равна

$$F(x, V) = \frac{1}{q} \frac{d}{dx} \varphi(x) = \frac{2(\varphi_0 - qV)}{qW} \left(1 - \frac{x}{W}\right), \quad (19)$$

т.е. может быть достаточно высокой при узкой области пространственного заряда W .

При наличии нескольких примесей (дефектов) различного типа ширина области пространственного заряда определяется разностью между суммарными концентрациями акцепторов и доноров, что, разумеется, подтверждается решением уравнения Пуассона для полупроводника с несколькими акцепторными и донорными примесями [27]. При большой концентрации некомпенсированных акцепторов $N_a - N_d$ (низкой степени компенсации) концентрация дырок p в валентной зоне

также высока. Следует подчеркнуть, что концентрация нескомпенсированных акцепторов остается высокой и при удалении уровня Ферми от валентной зоны, хотя концентрация свободных дырок в этом случае оказывается значительно меньшей [26,27]. Таким образом, принимая, что ширина области пространственного заряда определяется концентрацией дырок в валентной зоне полупроводника p , а не концентрацией нескомпенсированных акцепторов $N_a - N_d$, можно допустить существенную ошибку. Подчеркнем, что в случае компенсированного полупроводника, содержащего один мелкий акцепторный и один донорный уровни, подобные эффекты практически не проявляются и поэтому не рассматриваются [30,31].

4.1. Зависимость рекомбинационных потерь от параметров диодной структуры

Влияние глубоких примесей и (или) последовательно-го сопротивления объемной части барьерной структуры усложняет экспериментальные методы определения W , в частности делает невозможным использование емкостного метода. Однако зависимость эффективности (коэффициента) собирания заряда от скорости поверхностной рекомбинации позволяет найти величину $N_a - N_d$, а значит, и W . Действительно, выражение для внутреннего фотоэлектрического квантового выхода диода Шоттки в полупроводнике p -типа проводимости, найденное из уравнения непрерывности с учетом поверхностной рекомбинации, имеет вид [32]

$$\eta(\alpha) = \frac{1 + (S/D_p) \exp(-W^2/W_0^2) [A(\alpha) - D_1(\alpha)]}{1 + (S/D_p) \exp(-W^2/W_0^2) B} - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_n} - D_2(\alpha). \quad (20)$$

Здесь

$$W_0 = \left[\frac{2\epsilon\epsilon_0 kT}{q^2(N_a - N_d)} \right]^{1/2}, \quad (21)$$

$$A(\alpha) = \int_0^W \exp \left[-\alpha x + \left(\frac{x-W}{W_0} \right)^2 \right] dx, \quad (22)$$

$$B = \int_0^W \exp \left(\frac{x-W}{W_0} \right)^2 dx, \quad (23)$$

α — коэффициент поглощения, $D_1(\alpha) = (D_n/D_p)F_5(\alpha)$ и $D_2(\alpha) = (1/L_p)F_5(\alpha)$, причем $F_5(\alpha)$ — величина, зависимость которой от α выражена через интегралы (22) и (23); S — скорость поверхностной рекомбинации, D_p, D_n — коэффициенты диффузии дырок и электронов, L_n, L_p — диффузионные длины электронов и дырок.

Для удобства анализа зависимости η от параметров диодной структуры выражение (20) можно упростить. На границе раздела между обедненным слоем и нейтральной областью ($x = W$) фотогенерированные дырки втягиваются сильным электрическим полем в область пространственного заряда, и поэтому можно принять $\Delta p(W) = 0$. Это означает, что, не внося существенной

ошибки, можно пренебречь в формуле (20) членами $D_1(\alpha)$ и $D_2(\alpha)$ [33]. Подынтегральная функция в (22), $f(x)$, экспоненциально убывает при увеличении x . Поэтому интегрирование можно заменить умножением максимального 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. Таким образом, значение x , удовлетворяющее этому условию, можно найти из равенства

$$\exp \left[-\alpha x + \left(\frac{x-W}{W_0} \right)^2 \right] = \exp \left(\frac{W}{W_0} \right)^2 e^{-1}, \quad (24)$$

которое сводится к квадратному уравнению

$$x^2 - (\alpha W_0^2 + 2W)x + W_0^2 = 0, \quad (25)$$

имеющему решение

$$x = \frac{\alpha W_0^2 + 2W}{2} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4W_0^2}{(\alpha W_0^2 + 2W)^2}} \right) \approx \left(\alpha + \frac{2W}{W_0^2} \right)^{-1} = \left(\alpha + \frac{2}{W} \frac{\phi_0 - qV}{kT} \right)^{-1} \quad (26)$$

(поскольку второе слагаемое под корнем намного меньше 1, $\sqrt{1-x} \approx 1-x/2$). Аналогично при замене интегрирования в (23) можно получить выражение для x в виде

$$x \approx \left(\frac{2}{W} \frac{\phi_0 - qV}{kT} \right)^{-1}. \quad (27)$$

Итак, для зависимости внутреннего фотоэлектрического квантового выхода от α можно записать

$$\eta(\alpha) = \frac{1 + (S/D_p) \left(\alpha + \frac{2}{W} \frac{\phi_0 - qV}{kT} \right)^{-1}}{1 + (S/D_p) \left(\frac{2}{W} \frac{\phi_0 - qV}{kT} \right)^{-1}} - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_n}. \quad (28)$$

Сравнение кривых $\eta(\alpha)$, рассчитанных по точной формуле (20) и упрощенной (28) в широком диапазоне изменения α , представлено на рис. 8. При расчетах принято: высота барьера $\phi_0 = 1$ эВ, коэффициент диффузии электронов $D_n = kT\mu_n/q = 25$ см²/с при их подвижности $\mu_n = 1000$ см²/В·с, диэлектрическая проницаемость CdTe $\epsilon = 10.6$. Концентрация нескомпенсированных акцепторов $N_a - N_d$ изменялась в пределах $10^{14} - 10^{17}$ см⁻³, время жизни электронов τ_n — в пределах $10^{-10} - 10^{-6}$ с ($L_n = (\tau_n D_n)^{1/2}$), скорость поверхностной рекомбинации S — в пределах $10^2 - 10^7$ см/с. Варьирование параметров $N_a - N_d$, τ_n и S — сильно видоизменяет форму кривых $\eta(\alpha)$. Однако во всех случаях кривые, рассчитанные по формуле (20) и формуле (28), оказываются очень близкими. На рис. 8 показаны кривые для той комбинации параметров, когда наблюдается наибольшее различие кривых. Как видно, даже в этом случае формула (28) довольно хорошо аппроксимирует точную формулу (20).

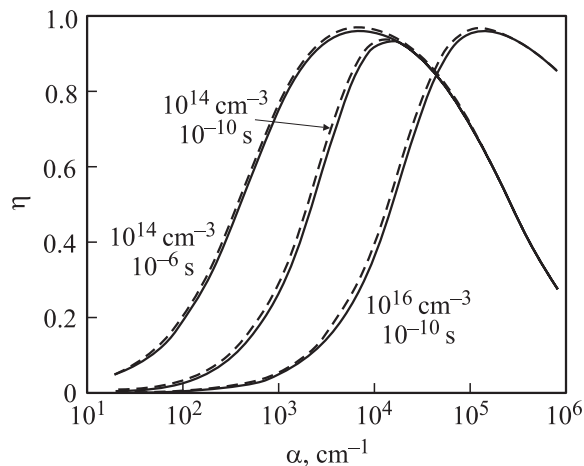


Рис. 8. Сопоставление зависимостей фотоэлектрического квантового выхода диода Шоттки η от коэффициента поглощения α , рассчитанных по формуле (20) (сплошная линия) и по формуле (28) (штриховая линия). Указаны концентрации некомпенсированных акцепторов и времена жизни неосновных носителей. Скорость поверхностной рекомбинации 10^7 см/с.

На рис. 9 приведены спектры фотоэлектрического квантового выхода, рассчитанные по формуле (28) для различных концентраций некомпенсированных примесей при скорости поверхностной рекомбинации $S = 0$ (a) и $S = 10^7$ см/с (b). Время жизни электронов τ_n принято равным 10^{-9} с, кривая поглощения $\alpha(\lambda)$ взята из работы [10]. Из рисунка видно, что при широкой барьерной области ($N_a - N_d = 10^{11} - 10^{13}$ см $^{-3}$) и $S = 0$ квантовая эффективность η равна 1 практически во всем спектральном диапазоне, а при сужении W (увеличении $N_a - N_d$) η уменьшается в длинноволновой области (при малых α), так как все большая часть фотонов поглощается за пределами области пространственного заряда.

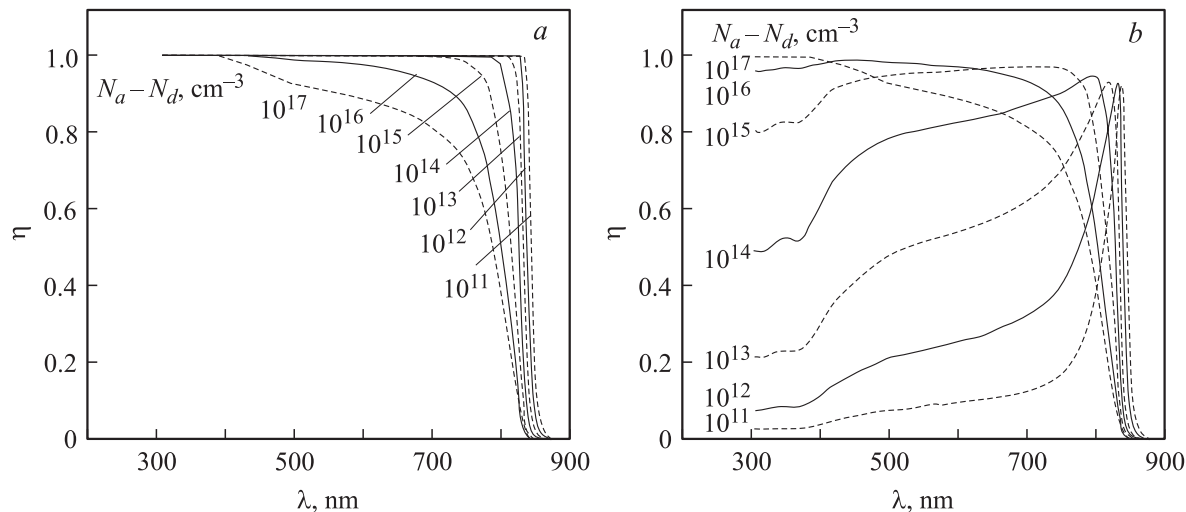


Рис. 9. Спектральное распределение фотоэлектрического квантового выхода при различных концентрациях некомпенсированных примесей: a — $S = 0$, b — $S = 10^7$ см/с.

Поверхностная рекомбинация сильнее всего проявляет себя в коротковолновой области и при малых $N_a - N_d$ (низкой напряженности электрического поля). По мере увеличения $N_a - N_d$, а значит, и напряженности поля, влияние поверхностной рекомбинации ослабевает, а при $N_a - N_d = 10^{16} - 10^{17}$ см $^{-3}$ фактически устраняется.

Из рис. 9 следует, что, варьируя величины $N_a - N_d$, S и τ_n , можно получить спектры фоточувствительности самой различной формы, в том числе и схожие с экспериментальными кривыми, представленными на рис. 2. Подчеркнем, что формула (28), как и (20), описывает спектральное распределение внутреннего фотоэлектрического квантового выхода. Измеряемый спектр усложнен эффектами поглощения, отражения и интерференции в слоях ИТО и CdS, учет которых требует отдельного рассмотрения. Однако важную информацию о потерях, обусловленных поверхностной рекомбинацией, можно получить, не вникая в эти проблемы.

4.2. Ширина области пространственного заряда

В коротковолновой области спектра (большие α) поглощение фотонов происходит вблизи самой поверхности слоя CdTe. В этом случае вторым слагаемым в (28) можно пренебречь и тем самым исключить зависимость η от времени жизни неосновных носителей τ_n . Для исключения и влияния изменения ширины области пространственного заряда W , коэффициент поглощения α должен быть настолько большим, чтобы глубина проникновения излучения α^{-1} была намного меньше W . В этом случае отличие η от 1 обусловлено только поверхностной рекомбинацией ($\eta = 1$ при $S = 0$), влияние которой ослабевает при уменьшении $N_a - N_d$ и обратном смещении. Появляется возможность, задавшись S , рассчитать зависимость η от обратного смещения V при разных $N_a - N_d$, сопоставляя ее с экспериментом. Результаты

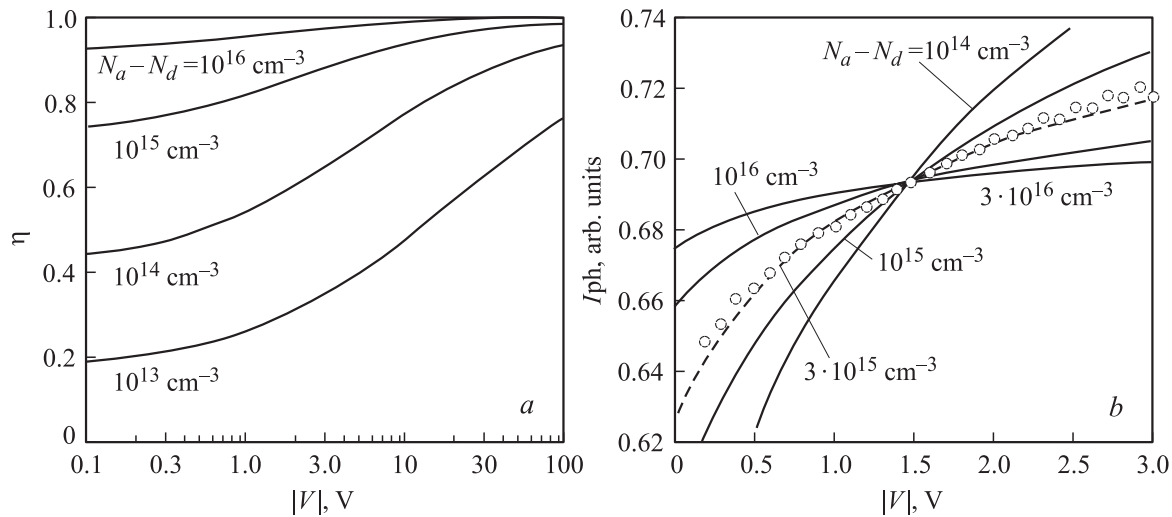


Рис. 10. *a* — зависимости фотоэлектрического квантового выхода гетероперехода CdS/CdTe от напряжения обратного смещения при возбуждении излучением с $\lambda = 400 \text{ нм}$ ($\alpha = 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$), расчет для $N_a - N_d = 10^{13} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$. *b* — сопоставление измеренной зависимости фототока от напряжения гетероперехода CdS/CdTe при возбуждении излучением с $\lambda = 400 \text{ нм}$ (точки) с рассчитанными зависимостями фотоэлектрической эффективности ($\alpha = 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$) при различной концентрации некомпенсированных примесей, нормированными при $V = -1.5 \text{ В}$ (сплошные линии).

таких расчетов представлены на рис. 10, *a*. Кривые $\eta(V)$ рассчитаны для $\alpha = 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, что для CdTe соответствует длине волны $\lambda = 400 \text{ нм}$. Это значение α соответствует эффективной глубине проникновения излучения $0.333 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, что меньше ширины области пространственного заряда W даже при $N_a - N_d = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (действительно, $[2\epsilon\epsilon_0\phi_0/q^2(N_a - N_d)]^{1/2} \approx 10^{-5} \text{ см}$ при $\phi_0 = 1 \text{ эВ}$ и $N_a - N_d = 10^{17} \text{ см}^{-3}$). При расчетах скорости поверхностной рекомбинации S была принята равной 10^7 см/с (для исследуемой гетероструктуры CdS/CdTe величина S вряд ли меньшая). Как и ожидалось, роль поверхностной рекомбинации при низкой концентрации некомпенсированных акцепторов сильна, но ослабляется при увеличении обратного смещения, так что в конечном счете $\eta \rightarrow 1$ для каждой из кривых. Важно, что при увеличении $N_a - N_d$ зависимость η от V заметно ослабевает.

На рис. 10, *b* показаны результаты сопоставления расчетных зависимостей $\eta(V)$ с экспериментом. Точками показаны результаты измерения зависимости от V фототока $I_{ph}(V)$, возбуждаемого излучением с $\lambda = 400 \text{ нм}$ (для CdTe это соответствует $\alpha = 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ [10]). Для удобства сравнения каждая из рассчитанных зависимостей $\eta(V)$ нормировкой приведена к экспериментальной кривой при $V = -1.5 \text{ В}$. Как видно из рисунка, ход экспериментальной зависимости $I_{ph}(V)$ практически совпадает с кривой, рассчитанной при $N_a - N_d = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, и заметно расходится с кривыми, рассчитанными при других значениях $N_a - N_d$. Если при расчете концентрацию некомпенсированных акцепторов принять втрое большей или меньшей, рассчитанная кривая заметно „поворачивается“ относительно экспериментальной по или против часовой стрелки соответственно.

Полученные результаты приводят к выводу, что концентрация некомпенсированных акцепторов в

слое CdTe исследуемой гетероструктуры близка к $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Между тем удельное сопротивление пленки CdTe при комнатной температуре составляет $\rho = 2 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а концентрация свободных дырок при подвижности $\mu_p = 60 - 80 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ равна $p = 1/q\rho\mu_p = (4 - 5) \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$. Наблюдается расхождение между $N_a - N_d$ и p примерно на 8 порядков, которое естественно объясняется в свете вышеизложенного. Действительно, энергия термической активации в пленке CdTe, найденная из температурной зависимости $\ln p$ от $1000/T$, равна 0.59 эВ , а степень компенсации $N_d/N_a = 0.034$. Из условия $N_d/N_a = 0.034$ получаем $N_a - N_d = 0.964N_a$, т.е. концентрация некомпенсированных акцепторов практически равна концентрации самих акцепторов.

Таким образом, малая концентрация свободных дырок (большое удельное сопротивление) обусловлена тем, что электропроводность пленки CdTe определяется частично компенсированной примесью, образующей в запрещенной зоне глубокий уровень $E_a = 0.59 \text{ эВ}$. Подобные результаты получаются и на других образцах. Концентрация некомпенсированных акцепторов в слое CdTe находится в интервале $(0.3 - 3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Для дальнейшего наиболее важно, что даже в высокоомной пленке CdTe концентрация некомпенсированных примесей довольно высока, следствием чего является относительно узкая ширина области пространственного заряда и, значит, высокая напряженность электрического поля, препятствующая поверхностной рекомбинации.

4.3. Время жизни неосновных носителей

Фотоэлектрические измерения позволяют определить и другой ключевой параметр, определяющий эффективность собирания заряда в гетероструктуре CdS/CdTe, —

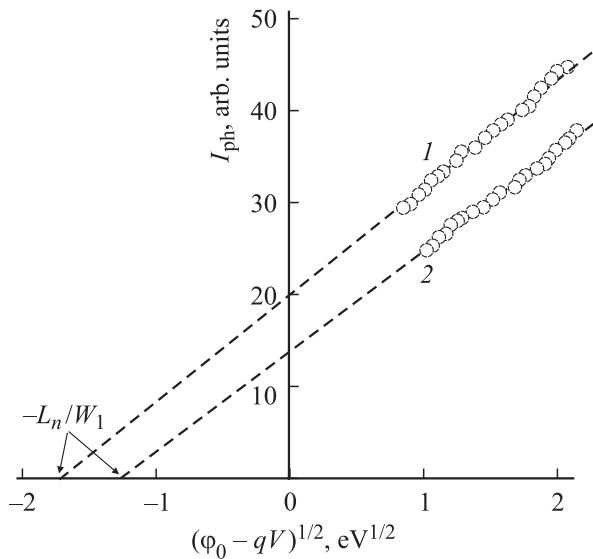


Рис. 11. Сопоставление экспериментальных зависимостей фототока I_{ph} , возбуждаемого излучением с $\lambda = 830$ нм, от напряжения с расчетом по формуле (30). Отсечка на оси абсцисс дает значение $-L_n/W_1$. 1, 2 — разные образцы.

время жизни неосновных носителей (электронов) в нейтральной области слоя CdTe. В самом деле, при малых значениях коэффициента поглощения α числитель и знаменатель первого слагаемого в выражении (28) становится равным 1 и мы имеем известную формулу Гартнера [34]

$$\eta(\alpha) = 1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_n}. \quad (29)$$

Если к тому же коэффициент поглощения настолько мал, что $\alpha W \ll 1$, разложение в ряд дает $\exp(-\alpha W) \approx 1 - \alpha W$ и

$$\eta(\alpha) = \alpha \frac{L_n + W}{1 + \alpha L_n} = \alpha \frac{L_n + W_1 \sqrt{\varphi_0 - qV}}{1 + \alpha L_n}, \quad (30)$$

т.е. при малых значениях коэффициента поглощения ($\alpha \ll W^{-1}$) фотоэлектрическая эффективность становится линейной функцией $\sqrt{\varphi_0 - qV}$.

В соответствии с выражением (30) на рис. 11 приведены зависимости фототока, возбуждаемого излучением с $\lambda = 850$ нм ($\alpha \approx 500 \text{ см}^{-1}$, т.е. $\alpha^{-1} = 20 \text{ мкм}$, что намного больше W), от $\sqrt{\varphi_0 - qV}$. Как видно, полученные зависимости хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Пересечение с осью абсцисс одной из них (точки и прямая 1) дает значение $-1.72 \text{ эВ}^{-1/2}$, которое согласно (30) равно $-L_n/W_1$. Принимая $N_a - N_d = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, получаем $W_1 = W/\sqrt{\varphi_0 - qV} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ см} \cdot \text{эВ}^{-1/2}$, и далее $L_n \approx 9 \cdot 10^{-4} \text{ см}$. Используя соотношение $L_n = (\tau_n D_n)^{1/2}$ и приняв $D_n = 25 \text{ см}^2/\text{с}$, находим время жизни электронов $\tau_n \approx 5 \cdot 10^{-10} \text{ с}$. Для другого образца (точки и прямая 2) $\tau_n \approx 4 \cdot 10^{-11} \text{ с}$.

5. Потери, обусловленные рекомбинацией в области пространственного заряда

Генерация электронно-дырочной пары дает вклад в фототок в цепи фотовольтаической структуры при условии, что и электрон, и дырка пройдут область пространственного заряда без рекомбинации или захвата уровнем в запрещенной зоне полупроводника. Рассмотрим, какие условия для этого должны выполняться.

Расстояние, которое электрон проходит вдоль поля в течение времени жизни τ_n без рекомбинации (захвата), определяется его подвижностью μ_n (часто оперируют произведением $\tau_n \mu_n$) и напряженностью электрического поля F :

$$\lambda_n = \mu_n F \tau_n. \quad (31)$$

Аналогично определяется и средняя длина дрейфа дырки:

$$\lambda_p = \mu_p F \tau_p. \quad (32)$$

Проблема эффективности собирания заряда усложняется тем, что электроны и дырки имеют различные времена жизни и подвижности. Пусть электронно-дырочная пара возникла в обедненном слое толщиной W на расстоянии x от отрицательно заряженного электрода (см. рис. 4). Чтобы покинуть обедненный слой, электрон должен пройти путь x , а дырка $W - x$. Если электрон имеет большее время жизни и большую подвижность (для CdTe произведение $\tau_n \mu_n$ не менее чем на порядок превышает произведение $\tau_p \mu_p$), наиболее благоприятные для разделения зарядов условия создаются вблизи сечения $x = W$, а наименее благоприятные вблизи $x = 0$.

В случае однородного электрического поля ($F = \text{const}$) эффективность собирания заряда описывается известным уравнением Гехта [35,36]:

$$\eta_c = \frac{\lambda_n}{W} \left[1 - \exp\left(-\frac{W-x}{\lambda_n}\right) \right] + \frac{\lambda_p}{W} \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{\lambda_p}\right) \right]. \quad (33)$$

В диодной структуре проблема дополнительно усложняется из-за неоднородности электрического поля в области пространственного заряда. Воспользуемся тем, что согласно формуле (19) напряженность электрического поля линейно уменьшается от поверхности в глубь полупроводника и поэтому учет неоднородности поля может быть сведен к замене F в формулах (31) и (32) средними значениями F на участке $(0, x)$ для электронов и на участке (x, W) для дырок:

$$F_{(x,W)} = \frac{1}{2} \left[\frac{2(\varphi_0 - qV)}{qW} \left(1 - \frac{x}{W} \right) + 0 \right] = \frac{(\varphi_0 - qV)}{qW} \left(1 - \frac{x}{W} \right), \quad (34)$$

$$F_{(0,x)} = \frac{1}{2} \left[\frac{2(\varphi_0 - qV)}{qW} + \frac{2(\varphi_0 - qV)}{qW} \left(1 - \frac{x}{W} \right) \right] = \frac{(\varphi_0 - qV)}{qW} \left(2 - \frac{x}{W} \right). \quad (35)$$

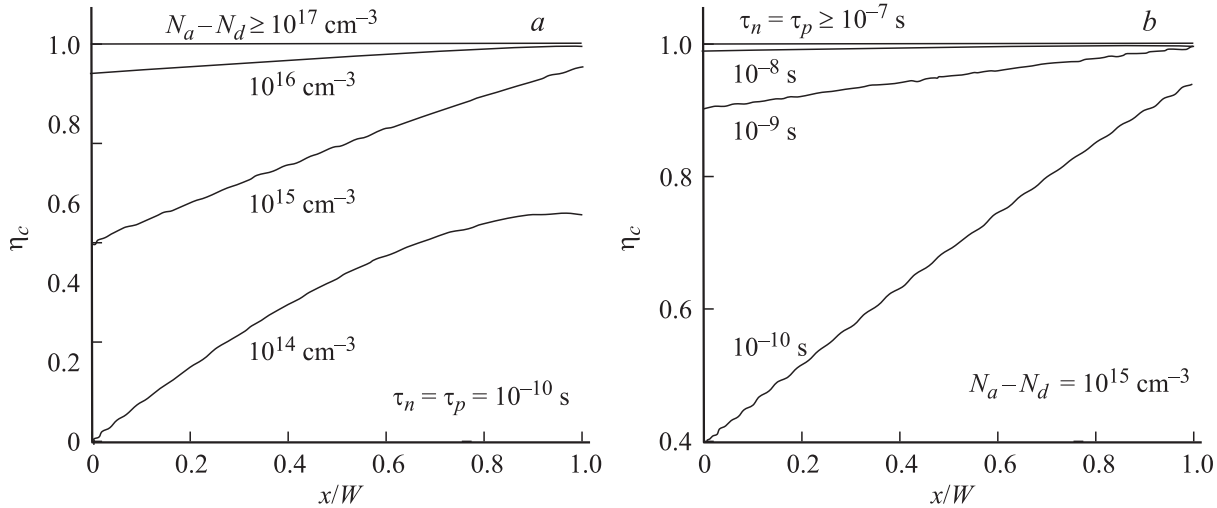


Рис. 12. Эффективность собирания заряда в диоде Шоттки на p -CdTe в зависимости от координаты возникновения электронно-дырочной пары при различной концентрации нескомпенсированных акцепторов, времени жизни носителей 10^{-10} с (а) и различном времени жизни носителей, концентрации нескомпенсированных акцепторов 10^{15} см $^{-3}$ (б).

Итак, для диода Шоттки на основе p -CdTe уравнение Гехта приобретает вид

$$\eta_c = \frac{\mu_p F_{(x,W)} \tau_p}{W} \left[1 - \exp\left(-\frac{W-x}{\mu_p F_{(x,W)} \tau_p}\right) \right] + \frac{\mu_n F_{(0,x)} \tau_n}{W} \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{\mu_n F_{(0,x)} \tau_n}\right) \right]. \quad (36)$$

На рис. 12 приведены кривые эффективности собирания заряда $\eta_c(x)$, рассчитанные по формуле (36) при фиксированном времени жизни носителей и различных значениях $N_a - N_d$ (а), а также при фиксированном значении $N_a - N_d$ и различном времени жизни носителей (б). Как видно, при низкой концентрации нескомпенсированных акцепторов ($10^{14} - 10^{15}$ см $^{-3}$) и малом времени жизни носителей ($10^{-9} - 10^{-10}$ с) потери на рекомбинацию в области пространственного заряда могут быть значительными. Однако при $N_a - N_d > 10^{16}$ см $^{-3}$ и времени жизни носителей больше 10^{-8} с такого типа потерями можно пренебречь.

6. Плотность тока короткого замыкания и коэффициент полезного действия солнечного элемента CdS/CdTe

Полученные результаты позволяют уточнить некоторые требования к параметрам материала и барьерной структуры, обеспечивающим высокую эффективность собирания заряда в солнечных элементах на основе CdTe. Из изложенного следует, что наиболее важными такими параметрами являются концентрация нескомпенсированных акцепторов $N_a - N_d$, время жизни носителей заряда в обедненном слое $\tau_{n0} = \tau_{p0}$ и

скорость поверхностной рекомбинации S . Акцентируя внимание на достижении максимальной эффективности собирания заряда, ограничим диапазон изменения параметров: $N_a - N_d > 10^{15}$ см $^{-3}$, времена жизни носителей $> 10^{-9}$ с. Верхний предел изменения установим $N_a - N_d = 10^{18}$ см $^{-3}$ и $\tau_{n0} = \tau_{p0} = 3 \cdot 10^{-6}$ с — величина, близкая к рекордному времени жизни, наблюдаемому для CdTe. Важно, что при таких условиях практически можно пренебречь рекомбинацией в области пространственного заряда, т.е. при расчетах эффективности собирания заряда можно пользоваться формулой (28).

Расчет плотности тока короткого замыкания J_{sc} проведем для условий солнечного облучения AM1.5, используя для спектрального распределения излучения таблицы Международной организации стандартизации ISO 9845-1 (1992) [37]. Спектральную плотность потока фотонов излучения найдем как $\Phi_i/h\nu_i$, где Φ_i — спектральная плотность мощности излучения (мВт·см $^{-2}$ ·нм $^{-1}$), $h\nu_i$ — энергия фотона (эВ). Тогда

$$J_{sc} = q \sum_i T(\lambda_i) \frac{\Phi_i(\lambda_i)}{h\nu_i} \eta(\lambda_i) \Delta\lambda_i, \quad (37)$$

где q — как и раньше, заряд электрона, $\eta(\lambda_i)$ — монохроматический квантовый выход, определяемый выражением (28), $T(\lambda_i)$ — коэффициент пропускания слоев, предшествующих поглощающему слою CdTe (с учетом отражений на границах раздела) на длине волны λ_i , $\Delta\lambda_i$ — интервал длин волн между соседними в таблице значениями λ_i . Скорость поверхностной рекомбинации примем равной 10^7 см/с, а $\varphi_0 - qV = 0.7$ эВ.

На рис. 13,а приведены результаты расчета J_{sc} при условии, что все фотоны полного (а не только прямого) солнечного излучения AM1.5 достигают фронтальной поверхности слоя CdTe, т.е. при $K(\lambda_i) = 1$. Из представленных результатов следуют важные практические

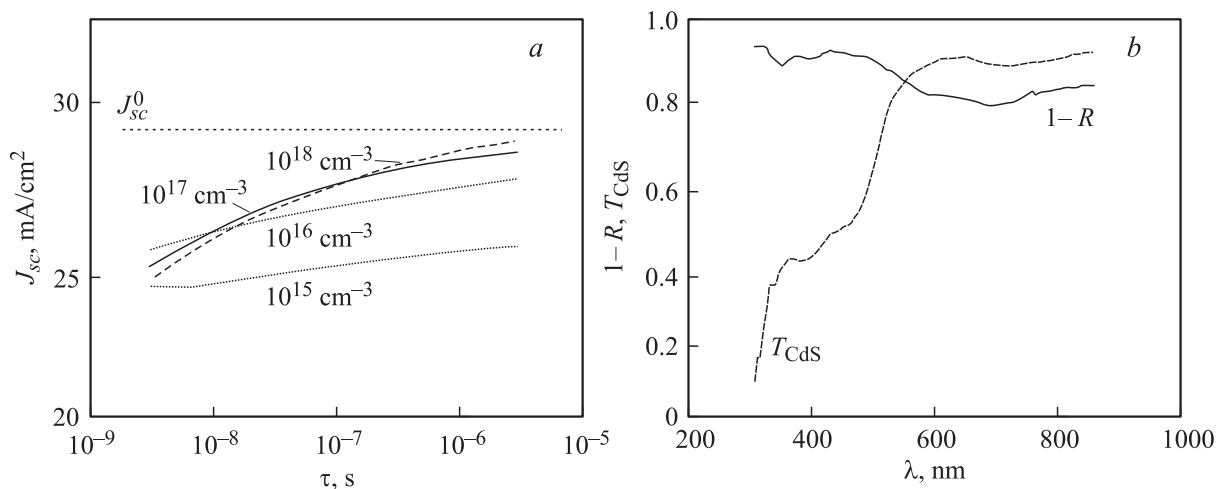


Рис. 13. *a* — плотность тока короткого замыкания J_{sc} в условиях солнечного облучения AM1.5 в зависимости от времени жизни носителей τ при различных концентрациях нескомпенсированных акцепторов $N_a - N_d$ (значения указаны); J_{sc}^0 — значение J_{sc} при полном сборе заряда. *b* — отражательная способность солнечного модуля CdS/CdTe (R) и пропускание слоя CdS (T_{CdS}).

выводы: эффективное собирание заряда происходит при условии, что время жизни носителей и концентрация нескомпенсированных акцепторов $N_a - N_d$ превышают $10^{-7} - 10^{-8}$ с и $10^{16} - 10^{17}$ см $^{-3}$ соответственно. При меньших $N_a - N_d$ плотность тока короткого замыкания уменьшается из-за поверхностной рекомбинации, а при меньшем времени жизни электронов — из-за уменьшения вклада диффузионной составляющей фототока. Плотность тока короткого замыкания J_{sc} вплотную приближается к максимально возможному значению $J_{sc}^0 = 29.2$ мА/см 2 , когда $N_a - N_d > 10^{17} - 10^{18}$ см $^{-3}$ (значение J_{sc}^0 найдено из (37) при $\eta(\lambda_i) = 1$). Хотя при столь высокой концентрации нескомпенсированных акцепторов в области пространственного заряда поглощается относительно малая часть излучения, высокая эффективность фотоэлектрического преобразования достигается за счет диффузионной компоненты фототока, для чего время жизни носителей должно быть достаточно большим ($\sim 10^{-6}$ с). Заметим, что значению $J_{sc}^0 = 29.2$ мА/см 2 (рекордное экспериментальное

Плотность тока короткого замыкания тонкопленочной фотовольтаической структуры на основе CdTe для условий прямого и полного солнечного облучения, рассчитанная для концентрации нескомпенсированных примесей $10^{15} - 10^{17}$ см $^{-3}$, времени жизни электронов $10^{-8} - 10^{-6}$ с

Конфигурация	J_{sc} , мА/см 2	
	Прямое облучение	Полное облучение
1. Базовая структура	13.5–14.4	17.0–18.9
2. Антиотражающее покрытие, поглощение слоем CdS	16.2–17.2	21.0–22.4
3. Антиотражающее покрытие, минимизация поглощения в CdS	18.5–20.6	27.2–28.5
4. Отсутствие потерь	21.9	29.2

значение $J_{sc} = 26.7$ мА/см 2 [5]) соответствует $\sim 61\%$ мощности падающей солнечной энергии, т.е. ~ 59 из 96 мВт/см 2 при условии полного облучения AM1.5.

Приходится, таким образом, внести коррективы в сформулированные выше требования к концентрации нескомпенсированных акцепторов и времени жизни носителей. Главной причиной низкой эффективности исследуемых модулей CdS/CdTe является малое время жизни носителей ($10^{-10} - 10^{-11}$ с), что обусловлено имеющимися в CdTe примесями и дефектами.

Рассмотрим теперь влияние оптических потерь на эффективность фотоэлектрического преобразования в гетеропереходе CdS/CdTe на стеклянной подложке — наиболее распространенной конструкции солнечного элемента на основе CdTe. Для такой конструкции плотность тока короткого замыкания J_{sc} уменьшается из-за отражения от границ раздела воздух/стекло, стекло/ITO, ITO/CdS, CdS/CdTe, а также из-за поглощения главным образом в слое CdS. Потери на отражение могут быть существенно уменьшены в результате нанесения антиотражающего покрытия. Большую проблему составляет поглощение излучения в слое CdS, поскольку при его утоньшении возникает угроза „немонолитности“ слоя.

Учесть потери на поглощение в слое CdS можно, воспользовавшись результатами измерения оптического пропускания стеклянной подложки с нанесенным слоем ITO (T_{ITO}), а также двойным слоем ITO + CdS ($T_{ITO+CdS}$). Для оценки можно принять, что пропускание слоя CdS определяется как

$$T_{CdS} = \frac{T_{ITO+CdS}}{T_{ITO}}, \quad (38)$$

хотя условия отражения на границе раздела CdS/ITO и CdS/CdTe отличаются (коэффициент отражения в последнем случае меньший, поэтому пропускание, найденное по формуле (38), оказывается несколько заниженным). Найденное таким путем пропускание слоя

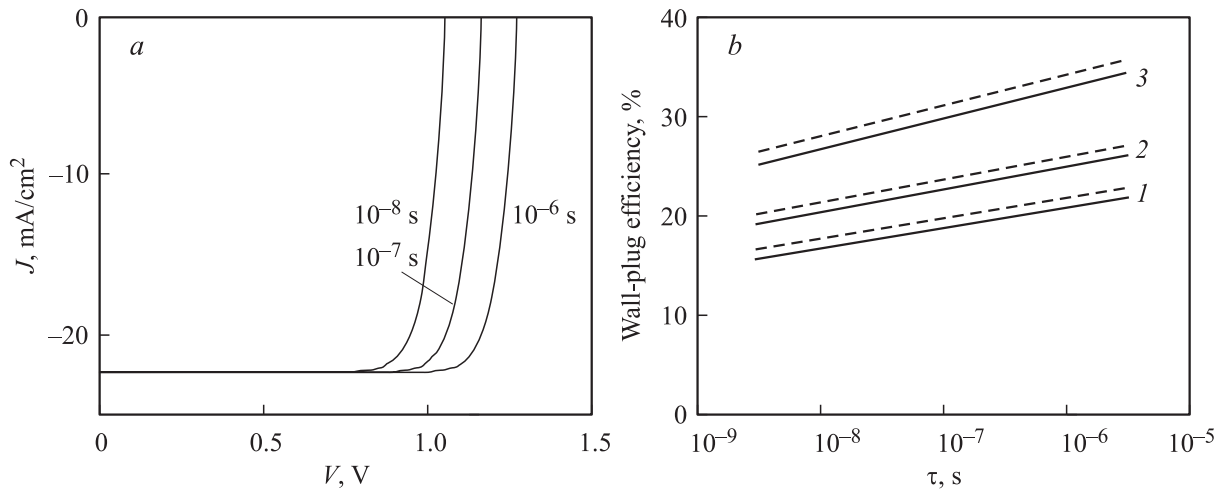


Рис. 14. *a* — вольт-амперные характеристики при освещении солнечного элемента CdS/CdTe с антиотражающими покрытиями при различных временах жизни электронов и $N_a - N_d = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (условия облучения AM1.5). *b* — предельные значения коэффициента полезного действия солнечного элемента CdS/CdTe в зависимости от времени жизни носителей τ : 1 — без принятия каких-либо мер, 2 — со 100%-ми антиотражающими покрытиями, 3 — с антиотражающими покрытиями и устранением поглощения слоем CdS; концентрация нескомпенсированных акцепторов в слое CdTe — 10^{16} см^{-3} (сплошные линии) и 10^{17} см^{-3} (штриховые).

CdS показано на рис. 13, *b*. Чтобы оценить потери, обусловленные отражением от фронтальной поверхности модуля CdS/CdTe без антиотражающего покрытия, там же приведена кривая $1 - R$, где R — измеренная отражательная способность модуля. Как видно, отражение на границах раздела и поглощение слоем CdS приводит к заметному уменьшению плотности тока короткого замыкания (10–20%).

В таблице сведены результаты расчетов J_{sc} , проведенных для различных структур солнечного элемента CdS/CdTe. Приведены данные для случая, когда какие-либо меры по уменьшению оптических потерь не предпринимаются, при сведении отражательной способности модуля к нулю в результате использования антиотражающих покрытий, при минимизации поглощения в слое CdS и, наконец, при полном отсутствии каких-либо оптических потерь. Как видно, если не предпринимать специальных мер, потери, обусловленные отражением от границ раздела и поглощением в слое CdS, могут составлять 25–30% от максимально возможной плотности тока короткого замыкания.

Обсудим, наконец, коэффициент полезного действия тонкопленочной солнечной гетероструктуры CdS/CdTe, сопоставляя плотность тока короткого замыкания J_{sc} с ее вольт-амперной характеристикой:

$$J(V) = q \int_0^w U(x, V) dx - J_{sc}, \quad (39)$$

где $U(x, V)$ — скорость генерации–рекомбинации в обедненном слое, определяемая формулами (2)–(6), (8), (9).

Легируя надлежащим образом поглощающий слой CdTe толщиной 3–5 мкм, вполне реально сделать его

достаточно низкоомным ($\rho = 0.1 - 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$), чтобы можно было пренебречь падением напряжения на последовательном сопротивлении нейтральной части слоя CdTe и принять формулу (39) без поправок. Чтобы пренебречь влиянием рекомбинации в обедненном слое, будем считать, что время жизни неосновных носителей (электронов) превышает 10^{-8} с (его максимальное значение в CdTe не превышает нескольких микросекунд), а чтобы исключить влияние поверхностной рекомбинации, концентрацию нескомпенсированных акцепторов в слое CdTe примем $N_a - N_d = 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Для оценки предельно возможных значений коэффициента полезного действия будем также считать, что высота барьера на контакте составляет не менее 1.1–1.3 эВ.

На рис. 14, *a* представлены вольт-амперные характеристики, рассчитанные по формуле (39) при $N_a - N_d = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и трех значениях времени жизни носителей $\tau_{n0} = \tau_{p0}$ ($10^{-8} - 10^{-6} \text{ с}$). Плотность тока короткого замыкания принята равной 22.4 мА/см^2 , что соответствует полному солнечному облучению источником AM1.5 диодной структуры с антиотражающими покрытиями (устранение поглощения слоем CdS представляется пока нерешенной задачей). Как видно из рисунка, при таких условиях напряжение холостого хода составляет 1.05–1.25 В (фактор заполнения кривой $J(V)$ в четвертом квадранте находится в пределах 0.8–0.85).

Имея зависимость плотности темнового тока от напряжения $J(V)$, несложно определить максимальную полезную электрическую мощность и, разделив ее на мощность полного солнечного облучения (96 мВт/см^2 для условий AM1.5), найти внутренний коэффициент полезного действия. Как видно из результатов расчета коэффициента полезного действия, приведенных на рис. 14, *b*, при изменении концентрации нескомпенсированных акцепторов и времени жизни электронов в

слое CdTe эффективность гетероструктуры CdS/CdTe изменяется в довольно широких пределах. Без антиотражающих покрытий, при обычно используемой толщине слоя CdS и времени жизни электронов 10^{-8} – 10^{-6} с внешний коэффициент полезного действия солнечного элемента находится в пределах $(20 \pm 3)\%$, а устранение оптических потерь позволяет увеличить коэффициент полезного действия в ~ 1.5 раза.

Полученные результаты приводят к выводу, что наблюдаемые более низкие значения коэффициента полезного действия даже на низкоомном CdTe объясняются, вероятнее всего, малыми временами жизни носителей заряда в поглощающем слое. Избавившись от дефектов и примесей, вносящих глубокие уровни в запрещенную зону, можно увеличить время жизни неосновных носителей до $\sim 10^{-7}$ с и тем самым поднять коэффициент полезного действия солнечного элемента с антиотражающими покрытиями до 22–23%, а при избавлении от поглощения слоем CdS — до $\sim 30\%$. Если бы удалось увеличить время жизни носителей до $\sim 10^{-6}$ с (как в монокристаллах), эффективность солнечного элемента CdS/CdTe с антиотражающими покрытиями повысилась бы до $\sim 25\%$, а при избавлении от поглощения слоем CdS — приблизилась бы к 35%, что выше обычно предсказываемого коэффициента полезного действия солнечного элемента на основе CdTe (28–30%).

7. Заключение

Представленные выше результаты выявляют важные особенности процессов, происходящих в тонкопленочной гетероструктуре CdS/CdTe, и позволяют уточнить некоторые требования, которые необходимо учитывать в технологии изготовления солнечных элементов. 1) В структуре CdS/CdTe, обеспечивающей полное поглощение излучения и исключающей в то же время электрические потери, энергия ионизации легирующей акцепторной примеси E_a в слое CdTe и степень ее компенсации N_d/N_a не должны превышать 0.1–0.15 эВ и 0.9–0.99 соответственно. 2) При увеличении концентрации нескомпенсированных акцепторов $N_a - N_d$ влияние поверхностной рекомбинации существенно ослабевает, а при $N_a - N_d = 10^{16}$ – 10^{17} см $^{-3}$ практически устраняется. 3) Рекомбинационными потерями в области пространственного заряда можно пренебречь при концентрации нескомпенсированных акцепторов $\gtrsim 10^{16}$ см $^{-3}$ и времени жизни носителей $\gtrsim 10^{-8}$ с. 4) Практически полное собирание заряда происходит, а плотность тока короткого замыкания вплотную приближается к максимально возможному значению (29.2 мА/см 2 для полного облучения AM1.5) при условии, что время жизни носителей $\gtrsim 10^{-6}$ с и концентрация нескомпенсированных акцепторов $\gtrsim 10^{16}$ – 10^{17} см $^{-3}$. 5) Оптические потери на отражение в тонкопленочной структуре CdS/CdTe без антиотражающих покрытий составляют 10–20%. 6) Главной причиной низкой эффективности исследуемых гетероструктур CdS/CdTe является малое время

жизни носителей заряда (10^{-10} – 10^{-11} с), обусловленное наличием в слое CdTe неконтролируемых примесей (дефектов). Уменьшив концентрацию примесей и дефектов, образующих глубокие уровни в запрещенной зоне, и увеличив время жизни носителей до 10^{-7} – 10^{-6} с, можно повысить коэффициент полезного действия фотovoltaической структуры CdS/CdTe с антиотражающими покрытиями по крайней мере до 23–25%, что существенно выше уровня, достигнутого к настоящему времени.

Игнорирование упомянутого ранее варизонного слоя CdTe $_x$ Si $_{1-x}$, образующегося при изготовлении или последующей термической обработке на контакте CdS/CdTe [4,5,8,38,39], не может, по-видимому, поставить под сомнение сделанные выводы относительно предельных значений плотности тока короткого замыкания и коэффициента полезного действия. Как следует из результатов, представленных на рис. 9, поверхностная рекомбинация проявляет себя только при низкой концентрации нескомпенсированных акцепторов в слое CdTe, а при $N_a - N_d > 10^{16}$ см $^{-3}$ ее влияние практически устраняется благодаря действию сильного электрического поля в барьерной области диодной структуры. Создание варизонного слоя, таким образом, приводит к положительному эффекту только в случае низких концентраций $N_a - N_d$. В этом случае, однако, становятся значительными потери, обусловленные рекомбинацией в расширяющейся при уменьшении $N_a - N_d$ области пространственного заряда (см. рис. 12). В гетероструктуре CdS/CdTe с параметрами, обеспечивающими ее предельную эффективность как солнечного элемента, варизонный слой CdTe $_x$ Si $_{1-x}$ особой роли не играет. При низких $N_a - N_d$, по-видимому, важнее „модификация“ системы уровней в запрещенной зоне CdTe, приводящая к увеличению времени жизни носителей, а значит — к более эффективному собиранию заряда, как это наблюдается в диодах Шоттки на CdTe, где варизонный слой вообще отсутствует [40].

Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность Dr. X. Mathew, Centro de Investigacion en Energia-UNAM, Mexico за предоставленные тонкопленочные гетероструктуры CdS/CdTe, В.М. Склярчуку за подготовку образцов для исследований, В.В. Мотушуку и Е.В. Грушко за проведенные измерения, а также всем участникам исследования за полезное обсуждение работы.

Список литературы

- [1] Э.И. Адирович, Ю.М. Юабов, Г.Р. Ягудасв. ФТП, **3** (1), 81 (1969).
- [2] K.W. Mitchel, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. J. Appl. Phys., **48** (10), 4365 (1977).
- [3] J.G. Werthen, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. J. Appl. Phys., **54** (5), 2750 (1983).
- [4] Л.А. Косяченко, В.П. Махний, В.Е. Баранюк. Гелиотехника, **5**, 17 (1988).
- [5] L.A. Kosyachenko, V.P. Makhniy. J. Cryst. Growth, **110**, 523 (1991).

- [6] J. Britt, C. Ferekides. Appl. Phys. Lett., **62** (22), 2851 (1993).
- [7] D.P. Holliday, J.M. Eggleston, K. Durose. J. Cryst. Growth, **186**, 543 (1998).
- [8] A. Hanafusa, T. Aramoto, M. Tsuji, T. Yamamoto, T. Nishio, P. Veluchamy, H. Higuchi, S. Kumasawa, S. Shibutani, J. Nakajima, T. Arita, H. Ohya, T. Hibino, K. Omura. Sol. Energy Mater. & Solar Cells, **67**, 21 (2001).
- [9] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984). [S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, N.Y., 1981)].
- [10] T. Toshifumi, S. Adachi, H. Nakanishi, K. Ohtsuka. Jap. J. Appl. Phys., **32**, 3496 (1993).
- [11] А. Фаренбрех, Р. Бьюб. *Солнечные элементы. Теория и эксперимент* (М., Энергоатомиздат, 1987). [A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. *Fundamentals of Solar Cells. Solar Energy Conversion* (Academic Press, N.Y., 1983)].
- [12] R.W. Birkmire, E. Eser. Ann. Rev. Mater. Sci., **27**, 625 (1997).
- [13] K. Durose, P.R. Edwards, D.P. Halliday. J. Cryst. Growth, **197**, 733 (1999).
- [14] I. Kaur, D.K. Pandua, K.L. Chopra. J. Electrochem. Soc., **127** (4), 943 (1980).
- [15] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, A. Romeo, V. Canevari. Sol. Energy Mater. & Solar Cells, **58**, 209 (1999).
- [16] G. Agostinelli, D.L. Batzner, M. Burgelma. Thin Sol. Films, **431–432**, 407 (2003).
- [17] Л.А. Косяченко, О.Л. Масляничук, В.В. Мотушчук, В.М. Склярчук. Sol. Energy Mater. & Solar Cells, **82**, (1–2), 65 (2004).
- [18] Л.А. Косяченко, Х. Матхев, В.В. Мотушук, В.М. Склярчук. ФТП, **39** (5), 569 (2005).
- [19] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thißen, T. Mayer, A. Klein, W. Jaegermann. Thin Sol. Films, **403–404**, 252 (2002).
- [20] C. Sah, R. Noyce, W. Shockley. Proc. IRE, **45**, 1228 (1957).
- [21] Л.А. Косяченко, В.П. Махний, И.В. Потыкевич. УФЖ, **22** (3), 476 (1977).
- [22] Г.Е. Пикус. *Основы теории полупроводниковых приборов* (М., Наука, 1965) с. 189.
- [23] D.M. Hofmann, W. Stadler, P. Christmann, B.K. Meyer. Nucl. Instrum. Meth., **A380**, 117 (1996).
- [24] M. Zha, E. Gombia, F. Bissoli, A. Zappettini, L. Zanotti. Phys. Status Solidi B, **229**, 15 (2002).
- [25] X. Mathew. Sol. Energy Mater. & Solar Cells, **76**, 225 (2003).
- [26] Л.А. Косяченко, А.В. Марков, Е.Л. Масляничук, И.М. Раренко, В.М. Склярчук. ФТП, **37** (12), 1420 (2003).
- [27] Л.А. Косяченко, О.Л. Масляничук, И.М. Раренко, В.М. Склярчук. Phys. Status Solidi C, **1**, 925 (2004).
- [28] С.С. Девлин. В кн.: *Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$* , под ред. С.А. Медведева (М., Мир, 1970). [S.S. Devlin. In: *Physics and Chemistry of II–VI Compounds*, ed. by M. Aven, J.S. Prener (North-Holland Publishing Company, N.Y., 1967)].
- [29] I. Turkevych, R. Grill, J. Franc, E. Belas, P. Hoschl, P. Moravec. Semicond. Sci. Technol., **17**, 1064 (2002).
- [30] K. Seeger. *Semiconductor Physics* (Springer Verlag, N.Y., 1973).
- [31] Дж. Блекмор. *Статистика электронов в полупроводниках* (М., Мир, 1964). [J.S. Blakemore. *Semiconductor Statistics* (Pergamon Press, Oxford, 1962)].
- [32] M. Lavagna, J.P. Pique, Y. Marfaing. Sol. St. Electron., **20**, 235 (1977).
- [33] Л.А. Косяченко, В.М. Склярчук, Ye.F. Склярчук, K.S. Ulyanitsky. Semicond. Sci. Technol., **14**, 373 (1999).
- [34] W.W. Gartner. Phys. Rev., **116** (1), 84 (1959).
- [35] K. Hecht. Zeits. Phys., **77**, 235 (1932).
- [36] S.O. Kasap. *Optoelectronics and Photonics: Principles and Practices* (Prentice Hall, N.J., 2001).
- [37] *Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1.5. International Organization for Standardization (ISO)*. www.iso.ch.
- [38] K. Durose, P.R. Edwards, D.P. Holliday. J. Cryst. Growth, **197**, 733 (1999).
- [39] B.T. Boyko, G.S. Khrypunov, O.P. Chernykh. Functional Mater., **7**, 406 (2000).
- [40] P.K. Raychaudhuri. J. Appl. Phys., **62**, 2025 (1987).

Редактор Л.В. Шаронова

Problems of photoelectric conversion in thin-film CdS/CdTe devices

L.A. Kosyachenko

Chernovtsy National University,
58012 Chernovtsy, Ukraine

Abstract We summarize the literature data and report new results of studying the photoelectric energy conversion in thin-film CdS/CdTe solar cells. The requirements imposed on the device characteristics for minimization of both the electrical losses and ensuring the effective absorption of solar radiation in the active region of the diode structure are discussed and specified. It is shown to which extent an incomplete collection of the photogenerated carriers is determined by recombination at the CdS/CdTe interface and in the depletion layer (space-charge region). The former is investigated on the base of the continuity equation with account made for surface recombination and the latter — from the Hecht equation. A comparison of the computed results with the experimental data shows that, in general, both types of recombination losses are essential but can be practically eliminated with a choose of the appropriate barrier structure and material parameters. The limiting values of the short circuit current and the efficiency of CdS/CdTe solar cell are also discussed.