

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

На правах рукописи

ТАРАСЕНКО ВЛАДИМИР ПЕТРОВИЧ

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОТО-
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ
 $p\text{-Cu}_{1,8}\text{S}/n\text{-CdTe}$ И $p\text{-Cu}_{1,8}\text{S}/n\text{-CdSe}$

01.04.10- физика полупроводников и диэлектриков

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

КИЕВ - 1992

Работа выполнена в Институте полупроводников АН Украины

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Павелец Сергей Ерьевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Горбань Анатолий Петрович
кандидат физико-математических наук
Кильчицкая Светлана Сергеевна

Ведущая организация: Харьковский политехнический институт

Защита состоится 14 декабря 1992г. в 14.15 на заседании
специализированного совета К.016.25.01 в Институте полупроводни-
ков АН Украины (252650, Киев-28, проспект Науки, 45).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
полупроводников АН Украины.

Автореферат разослан 18 ноября 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

Беллев А.Е.



ЛІННБ України ім.В.Стефаніка



00691435 (S)

Актуальность проблемы. Современная энергетика, получающая основную часть энергии в результате сжигания таких полезных ископаемых как нефть, уголь и газ, оказалась в последнее время в кризисе. Загрязнение окружающей среды, а также быстрое истощение запасов нефти, угля и газа заставляют искать новые экологически чистые источники энергии, которые были бы лишены указанных выше недостатков.

Повышенный интерес, в этой связи, привлекает к себе полупроводниковая фотоэнергетика, в основе которой лежит прямое фотоэлектрическое преобразование энергии. Объясняется это не только отсутствием у нее основных недостатков традиционной энергетике, но также возможностью использовать солнечные батареи (СБ) в космосе, в труднодоступных районах Земли, а также в микроватной технике (для питания калькуляторов, часов и т.д.).

Большинство солнечных батарей, выпускаемых в настоящее время промышленностью, производится на основе дорогостоящего монокристаллического кремния. Поэтому использование их (несмотря на высокую эффективность, до 20%) в большой энергетике пока нецелесообразно. Для решения этой проблемы необходимо разработать новые типы солнечных преобразователей (СП), которые были бы значительно дешевле, но имели бы достаточно высокую эффективность.

В поисках, направленных на снижение стоимости СП, можно выделить два направления: 1- использование дорогостоящих солнечных преобразователей в сочетании с дешевыми концентраторами; 2- снижение стоимости самого преобразователя.

Солнечные преобразователи с концентраторами, в силу таких трудностей, как работа только от прямого солнечного излучения, а также сложная система слежения, имеют ограниченную область применения. Поэтому более широкое распространение получили попытки снизить стоимость самого СП. Так, например, неплохие результаты в этом направлении получены при создании фотопреобразователей на основе аморфного и поликристаллического кремния (с КПД 12 и 15 % соответственно). Благодаря невысокой цене доля этих преобразователей в общем объеме выпуска всех СП с каждым годом постоянно увеличивается.

Еще одной альтернативой дорогостоящим монокристаллическим СП, являются тонкопленочные поликристаллические солнечные преобразователи, широкое исследование которых только начинается. Перспектив-

Ность указанных преобразователей определяется рядом достоинств:

1. Низкая, по сравнению с монокристаллическими СП стоимость. Достигается это за счет уменьшения толщины СП (от 500 до 5 мкм) ввиду применения примозонного п/п, а также благодаря использованию более простых и дешевых технологий создания тонкопленочных поликристаллических СП.

2. Потенциальная возможность использования этих преобразователей в космосе. Объясняется это повышенной радиационной стойкостью, а также большим значением мощности, приходящейся на единицу веса.

3. Возможность изготовления элементов на больших площадях в интегральном исполнении, включая гибкие подложки.

В результате исследований, проведенных в последние годы, были определены наиболее перспективные п/п материалы, пригодные для создания эффективных тонкопленочных поликристаллических СП. Ими оказались, в основном, халькогениды металлов: CdS , $(ZnCd)S$, $CdSe$, $CdTe$, $CuInSe_2$, $Cu_{2-x}S$.

Наиболее подходящей барьерной структурой для тонкопленочных солнечных преобразователей, оказался гетеропереход с широкозонным "окном".

В результате были разработаны такие эффективные тонкопленочные СП как $p-Cu_2S / n-CdS$ (КПД=7%), $n-CdS / p-CdTe$ (КПД=10%), $n-(ZnCd)S / p-CuInSe_2$ (КПД=12%).

Важно отметить, что такой перспективный полупроводник как $n-CdTe$, ввиду отсутствия для него подходящего широкозонного "окна" p -типа проводимости, оказался непригодным для использования его в тонкопленочных СП.

Однако после того как была предложена структура вырожденный п/п-п/п, где в качестве прозрачной составляющей использовалась стабильная фаза сульфида меди, дигинит ($Cu_{18}S$), теллурид кадмия p -типа проводимости оказался одним из наиболее подходящих для создания тонкопленочных преобразователей.

Цель работы. Исследование механизмов прохождения тока в ПП, $p-Cu_{18}S / n-CdTe$, изучение влияния поликристалличности базового слоя ($n-CdTe$) на свойства солнечного преобразователя, а также выяснение путей оптимизации параметров СП путем применения диэлектрической, полупроводниковой, и варизонной прослоек.

Основные задачи исследований.

1. Изучение механизмов прохождения тока в ПП $p-Cu_{1,8}S/n-CdTe$.
2. Исследование влияния поликристалличности базового слоя на фотovoltaический эффект в СП $p-Cu_{1,8}S/n-CdTe$.
3. Определение основных закономерностей процессов рекомбинации, разделения и переноса носителей заряда в СП $p-Cu_{1,8}S/n-CdTe$ с диэлектрической (TeO_2) и полупроводниковой прослойками.
4. Исследование влияния сверхтонкой варизонной прослойки в структуре $p-Cu_{1,8}S/(ZnTe)_x(CdSe)_{1-x}/n-CdSe$ на электрические и фотоэлектрические свойства ПП.
5. Изучение характеристик разработанных фотопреобразователей и изготовление на основе данных структур солнечных батарей, эффективно работающих при низких уровнях освещенности.

Научная новизна и положения выносимые на защиту.

1. Исследованы механизмы прохождения прямого и обратного токов в ПП $p-Cu_{1,8}S/n-CdTe$. Установлена реализация рекомбинационно-туннельных токов при прямых смещениях. Впервые наблюдалось две стадии туннельного пробоя при обратных смещениях.
2. Показано, что обволакивание зерен поликристаллического слоя $CdTe$ окислом TeO_2 , может приводить к снижению чувствительности в длинноволновой области у незащищенных от атмосферного воздействия образцов.
3. Исследовано влияние диэлектрической и полупроводниковой прослоек на процессы рекомбинации, разделения и переноса носителей заряда в СП, $p-Cu_{1,8}S/n-CdTe$. Установлено, что высокая чувствительность фотопреобразователя (ФП) на основе $CdTe$ связана с образованием низкоомного приповерхностного слоя в процессе окисления поверхности теллурида кадмия. Впервые предложено применение полупроводниковой прослойки в структуре $p-Cu_{1,8}S/n-CdTe$ и показано, что это приводит к увеличению чувствительности ФП в коротковолновой области спектра.
4. Впервые разработаны и исследованы структуры на основе $n-CdSe$ со сверхтонким варизонным слоем $(ZnTe)_x(CdSe)_{1-x}$. Показано, что введение варизонной прослойки позволяет ограничить перенос основных фотоносителей в прозрачную компоненту СП и снизить темновые диодные токи.
5. Разработаны физико-технологические принципы создания тонко-

пленочных поликристаллических солнечных преобразователей на основе $n\text{-CdTe}$ и $n\text{-CdSe}$. Изготовлены солнечные батареи, в интегральном исполнении, для микроватной техники.

Личный вклад автора, заключается в выполнении комплекса исследований электрических и фотоэлектрических свойств $\text{In}_x\text{P}_{1-x}\text{S}/n\text{-CdTe}$; изучении влияния поликристалличности базового слоя на длинноволновую чувствительность тонкопленочных поликристаллических СП на основе $n\text{-CdTe}$; предложении использовать полупроводниковую и варизонную прослойки в СП на основе $n\text{-CdSe}$ с целью увеличения чувствительности СП в коротковолновой области; обработке и обобщении полученных результатов. Автор также принимал участие в разработке технологии создания тонкопленочных поликристаллических СБ на основе $n\text{-CdTe}$ и $n\text{-CdSe}$ в интегральном исполнении для работы при низких уровнях освещенности.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на III Всес. конф. "Физические процессы в гетероструктурах" в г.Одесса, 1982г., VI Всес.конф. "Химия и физика и технологическое применение халькогенидов" в г.Тбилиси, 1983г., II Всес.конф. "Возобновляемые источники энергии" в г.Ереване, 1985 г., Координационное совещание социалистических стран по физическим проблемам оптоэлектроники ("Оптоэлектроника-89") в г.Баку, 1989г., Всес.конф. "Фотоэлектрические явления в полупроводниках" в г.Ташкенте, 1989 г

Публикации. Основные результаты диссертации отражены в 19 публикациях, из которых 7 статей и одно авторское свидетельство на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы по данной теме, трех оригинальных глав, выводов и заключения. Она содержит 133 страницы текста, 45 рисунков, одну таблицу и 151 ссылку на литературные источники.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение посвящено общей характеристике работы, обоснованию актуальности темы исследований, формулировке цели работы и решаемых в соответствии с ней задач, раскрытию новизны и положений работы, выносимых на защиту. Здесь же дано краткое содержание диссертации.

В первой главе проведен обзор литературы по теме тонкопленочные поликристаллические солнечные преобразователи, показана перспективность $n\text{-CdTe}$ для создания на его основе тонкопленочных поликрист-

таллических СП, в заключение описаны основные свойства сульфида меди применяемого в нашей работе в качестве прозрачной компоненты фото-преобразователей.

Широкомасштабное использование монокристаллических солнечных преобразователей, наиболее распространенных в настоящее время, ограничено тем, что стоимость их остается все еще достаточно высокой. Снижение цены монокристаллических СП можно осуществить за счет существенного уменьшения толщины преобразователя. Для этого необходимо использовать вместо непрямозонного полупроводника (это обычно кремний) прямозонный. Объясняется это тем, что в прямозонных п/п глубина поглощения света на два порядка меньше, поэтому и толщина СП может быть также уменьшена на два порядка (с 500 мкм до 5 мкм). Использование монокристаллических пластин такой толщины затруднено, ввиду их хрупкости, а создание толстых монокристаллических СП на основе прямозонных п/п нецелесообразно. Поэтому для удешевления СП разумно использовать поликристаллические или аморфные слои на основе прямозонных полупроводников.

Солнечные преобразователи на основе тонких поликристаллических пленок проявили себя наиболее перспективными, поскольку технологические процессы создания этих СП оказались простыми и экономичными.

В результате многолетних исследований, проведенных в этой области, определился круг перспективных п/п материалов, пригодных для создания тонкопленочных поликристаллических СП. К ним относятся халькогениды металлов, среди которых наиболее перспективными есть: $CuInSe_2$, $CdTe$, $CdSe$, CdS , $(ZnCd)S$, $Cu_{2-x}S$.

Наиболее перспективными структурами для тонкопленочных поликристаллических СП оказались ПП с широкозонным "окном" и ПП вырожденный п/п-п/п (ВПП).

Первой тонкопленочной поликристаллической структурой, которая получила сначала широкое распространение, а затем была хорошо изучена является СП $Cu_{2-x}S / CdS$. КПД этих элементов достиг 10%. Однако попытки внедрить их в промышленность в ФРГ, США и Франции оказались неудачными из-за деградации параметров СП (что происходит вследствие диффузии меди в CdS) и поэтому от них пришлось отказаться.

Наиболее значительные результаты были получены на структурах

n - $(Zn\ Cd)\ S$ / p - $Cu\ In\ Se_2$ (КПД=14,1%) и n - $Cd\ S$ / p - $(Hg\ Cd)\ Te$ (КПД = 13,1%), однако более практичными оказались СП n - $Cd\ S$ / p - $Cu\ In\ Se_2$ (КПД=11%) и СП n - $Cd\ S$ / p - $Cd\ Te$ (КПД=12,8%) соответственно, что связано с довольно хорошей стабильностью и простотой технологии изготовления СП. В частности, преобразователи n - $Cd\ S$ / p - $Cd\ Te$ выпускаются уже серийно в Японии.

Следует однако отметить, что основной сложностью для СП n - $Cd\ S$ / p - $Cu\ In\ Se_2$ является относительная сложность технологии, а для СП n - $Cd\ S$ / p - $Cd\ Te$ проблема состоит в создании омического контакта к p - $Cd\ Te$.

Что касается $Cd\ Te$ p -типа проводимости, то из анализа литературы видно, что этот перспективный полупроводник не получил в настоящее время должного внимания. Основной причиной этого есть то, что барьеры Шоттки и МДП структуры в поликристаллическом исполнении имеют, в силу ряда причин, низкую эффективность, а также и то, что для $Cd\ Te$ p -типа проводимости нет низкоомного широкозонного окна p -типа проводимости. А структура p - $Cu_{2-x}\ S$ / n - $Cd\ Te$ была незаслужено забыта.

Однако в работе показано, что она является перспективной. На ней достигнута эффективность 11% и имеется возможность для улучшения ее параметров.

В качестве прозрачной компоненты преобразователей в данной работе использовался ($Cu_{1,8}\ S$)- p -тип p -типа проводимости сильное вырождение которого ($5 \cdot 10^{21}\ \text{см}^{-3}$) достигается за счет изменения стехиометрии.

Во второй главе исследованы электрические и фотоэлектрические свойства СП p - $Cu_{1,8}\ S$ / n - $Cd\ Te$. Отсутствие широкозонных "окон" p -типа проводимости повышает актуальность исследований, направленных на выяснение возможности эффективного использования с теллуридом кадмия p -типа проводимости сильновырожденной модификации сульфида меди $Cu_{1,8}\ S$. Изучено также влияние поликристалличности базового слоя на спектральную чувствительность данной структуры.

Зонная диаграмма СП p - $Cu_{1,8}\ S$ / n - $Cd\ Te$ была построена с использованием параметров, взятых из литературы, а также полученных при помощи независимых измерений. При построении диаграммы для $Cd\ Te$ были взяты следующие величины: ширина запрещенной зоны 1,45 эВ; энергия электронного сродства 4,3 эВ и расстояние от дна зоны

проводимости до уровня Ферми 0,2 эВ.

При построении диаграммы были также использованы такие параметры для $Cu_{1.8}S$: термическая ширина запрещенной зоны 0,85 эВ, энергия электронного сродства 4,35 эВ. Отметим, что эти параметры были определены для сульфида меди ($Cu_{1.8}S$), полученного по используемой в данной работе технологии.

Существенной особенностью зонной диаграммы данного ПП, есть разрыв в валентных зонах ПП который не препятствует переходу основных носителей (дырок) из фоточувствительной компоненты ($CdTe$) в прозрачную составляющую ($Cu_{1.8}S$), что является необходимым условием для эффективного функционирования СП.

Прямые ветви ВАХ ПП $p-Cu_{1.8}S/n-CdTe$ при различных температурах имеют характерный излом, который наблюдается для высокоомных образцов при температурах, начиная с комнатной и ниже, а для более низкоомных - при более низких температурах.

Участок ВАХ с меньшим наклоном хорошо описывается выражением:

$$I_T = I_{от} \exp(BT) \exp(\alpha U),$$

где B не зависит от T и U , а α слабо зависит от температуры. Указанная зависимость дает основание предположить, что при больших U возможна реализация туннельного механизма прохождения тока.

Участки ВАХ с большим наклоном удовлетворительно описываются выражением, характерным для теплового (в нашем случае рекомбинационного) процесса

$$I_r = I_{or} \exp(-E_g/kT) \exp(eV/\beta kT).$$

Кроме появления двух участков на ВАХ необходимо обратить внимание на необычное изменение механизма при повышении температуры при фиксированном напряжении. При низких температурах ток имеет тепловой характер, а при повышении температуры наблюдается туннелирование. Графики, построенные в координатах ($\lg I - T$) и ($\lg I - 1/T$), подтверждают сказанное.

Для объяснения рассмотренных закономерностей естественно предположить, что реализуется рекомбинационно-туннельный (РТ) механизм тока: электроны в s -зоне n -полупроводника в области объемного заряда рекомбинируют с дырками, туннелирующими из v -зоны $Cu_{1.8}S$. Реализация указанного механизма возможна вследствие сильного вырождения сульфида меди. Рекомбинационный и туннельный механизмы протека-

ют последовательно и связаны параметрами центров рекомбинации в ОПЗ. Полный ток поэтому будет определяться механизмом, обладающим меньшей пропускной способностью, и переход может обладать либо тепловыми, либо туннельными свойствами.

Обратные ветви ВАХ исследуемой структуры, построенные в двойном логарифмическом масштабе, имеют два участка. Сильная степенная зависимость тока от напряжения $I_{05} \sim U^m$ при больших смещающих напряжениях ($U > U^*P$) с $m > 8$ (8-9 для различных образцов) дает основание предположить реализацию туннельного пробоя: электроны из ν -зоны $Cu_{18}S$ туннелируют в с-зону $CdTe$. В пользу туннельного механизма говорят следующие факты: 1- "мягкий" характер пробоя, 2- напряжение пробоя U^*P уменьшается с ростом температуры, 3- слабая экспоненциальная зависимость обратного тока от температуры свидетельствует о том, что термическая активация не является очевидно преобладающим процессом, 4- известно, что для обратного туннелирования тока экспериментальная зависимость $I_{05}(U)$ может выглядеть одновременно как степенная функция и как экспоненциальная типа $I_{05} \sim \exp[A(U_d + U)^{1/2}]$. ВАХ исследуемых образцов спрямляются в обоих масштабах.

Приведенные экспериментальные факты дают основание предположить, что в исследуемых структурах еще до начала доминирования зонного туннельного тока обратный ток имеет туннельную природу. Если это так, то очевидно следует говорить о двух стадиях туннельного пробоя. При этом наиболее вероятный механизм туннельного тока в области низких напряжений - туннельно-генерационный механизм (ТГ): электроны из ν -зоны $Cu_{18}S$ туннелируют на локальные уровни в ОПЗ и затем термически забрасываются в с-зону $n-CdTe$. Генерационная компонента ТГ тока течет последовательно с туннельной компонентой, и характер общего тока определяется меньшей составляющей, в нашем случае - туннельной.

Проведены сравнительные исследования тонкопленочных поликристаллических МДП структур $Au / TeO_2 / n-CdTe$ и структур ПДП с сильновырожденной составляющей $p-Cu_{18}S / TeO_2 / n-CdTe$.

При исследовании ВАХ обнаружено для обоих переходов хорошее совпадение закономерностей прохождения обратного тока.

Прямые ветви ВАХ имеют существенные различия в механизмах прямого тока исследованных МДП и ПДП структур: Обе ветви описываются

выражением $I = I_0 \exp(eV/\beta kT)$, однако параметры ВАХ заметно различаются. Значения I_0 и β при комнатной температуре соответственно для ПДП и МДП равны 10^{-9} и 10^{-10} А/см², 2 и 1,1.

То, что прямые ветви ВАХ пересекаются, дополнительно свидетельствует о принципиальном различии механизмов тока. Действительно, при больших V ток МДП структуры больше, следовательно, в случае ПДП структуры соответствующий канал тока закрыт. Если в МДП преобладает ток электронов из CdTe в металл через промежуточные состояния, то естественно предположить, что в случае ПДП этот канал блокируется запрещенной зоной $Cu_{18}S$.

При низких значениях V ток через МДП меньше, следовательно, в ПДП структуре существует дополнительная возможность для перехода электрона из CdTe в $Cu_{18}S$. Одна из вероятных гипотез указанного различия связана с тем, что в случае ПДП структуры туннельный переход из CdTe в $Cu_{18}S$ является прямым (без участия фонона или частицы примеси). Для МДП структуры указанный переход может реализоваться посредством непрямого туннелирования, вероятность которого меньше.

В результате исследований было установлено, что у образцов, подвергшихся отжигу, длинноволновая чувствительность меньше, чем у неотожженных образцов.

Известно, что в процессе отжига поликристаллического слоя CdTe происходит образование окисла TeO_2 не только на фронтальной поверхности, но также и на межкристаллических гранях. Окисел в свою очередь приводит к возникновению запорного контакта, который порождает электрическое поле вдоль межкристаллических граней, а также к появлению дополнительных поверхностных состояний. Появление электрического поля вдоль граней кристаллитов приводит к тому, что рожденные здесь фотоносители будут притягиваться к межзеренным границам где будут рекомбинировать не внося вклад в фототок внешней цепи.

Отрицательное воздействие кислорода на длинноволновую чувствительность СП может быть сведено к минимуму. Для этого необходимо произвести герметизацию готового преобразователя путем корпусирования или покрытия лаком.

Другое проявление поликристалличности базового слоя заключается в увеличении коэффициента поглощения света за счет многократного отражения и преломления на гранях кристаллитов.

В третьей главе исследуется и анализируется возможность целенаправленного изменения свойств $\text{III } \rho\text{-Cu}_{18}\text{S} / n\text{-CdTe}$ и $\rho\text{-Cu}_{18}\text{S} / n\text{-CdSe}$ путем использования сверхтонких диэлектрических, полупроводниковых и варизонных промежуточных слоев.

Одной из особенностей тонкопленочных поликристаллических СП на основе поверхностно-барьерных структур (НП), связанной с поликристаллическостью базового слоя, является увеличение поглощения света за счет многократного преломления и отражения его на гранях кристаллитов. Это обстоятельство, являющееся само по себе положительным фактом, предъявляет повышенные требования к свойствам границы раздела III . Увеличение и без того высокого значения коэффициента поглощения света в базовом слое (используются прямозонные p/n), приводит к существенному увеличению потерь, связанных с поверхностью раздела III , в том числе и в длинноволновой области спектра. Это рекомбинационные потери за счет поверхностной рекомбинации через локальные уровни на границе раздела, а также потери, вызванные переходом электронов над барьером против поля, в прозрачную компоненту СП.

Потери фотоносителей, при формировании фототока можно разделить на такие компоненты: потери, определяемые прозрачной составляющей $\rho\text{-Cu}_{18}\text{S}$, потери, связанные с рекомбинацией в объеме и на границе раздела III .

Исследования показали, что вклад в фототок III , определяемый фотоносителями рожденными в Cu_{18}S пренебрежимо мал, поэтому толщина прозрачной составляющей Cu_{18}S определяется оптимальным соотношением слоевого сопротивления (100-150 Ом / \square) и пропусканием слоя. Оптимальная толщина слоя Cu_{18}S_0 была определена экспериментальным путем, она равняется 300-500 Å. Отметим, что пропускание этого слоя, в видимой области излучения составляет около 80%.

Потери связанные с объемом базового слоя $n\text{-CdTe}$ состоят из фотоносителей рожденных светом на расстоянии большем, чем $(W + L_p)$ от границы раздела III . Здесь W - ширина ОПЗ, L_p - длина диффузии неосновных носителей в $n\text{-CdTe}$.

Известно, что для уменьшения потерь фототока используют диэлектрические прослойки. Поэтому для улучшения характеристик СП $\rho\text{-Cu}_{18}\text{S} / n\text{-CdTe}$ был использован оксид TeO_2 , который легко получить на поверхности теллурида кадмия, посредством отжига на

воздухе. В результате экспериментальных исследований было установлено, что спектральная чувствительность у отожженных образцов значительно больше, чем у неотожженных во всей области длин волн.

Один из механизмов уменьшения потерь на границе раздела в случае образования на поверхности $CdTe$ диэлектрической пленки TeO_2 связан с увеличением электрического поля локализованного непосредственно у освещаемой поверхности ОП. Причина перелокализации ОПЗ определяется следующими закономерностями.

При окислении на поверхности теллурида кадмия, кроме диэлектрического оксида TeO_2 , образуется также проводящий оксид CdO и более сложные оксиды, например $CdTeO_3$. Однако, поскольку из-за высокой химической активности теллура вероятность образования TeO_2 наибольшая, возможно скапливание на поверхности $CdTe$ "освободившегося" кадмия и образование низкоомной приповерхностной области. Существование слоя, легированного кадмием-донорной примесью, достаточно тонкого, чтобы экранировать полностью контактную разность потенциалов, приводит к перераспределению величины E электрического поля ОПЗ. При этом увеличивается электрическое поле $E_{пов}$ у освещаемой поверхности ОП, которое препятствует переходу основных носителей из $n-CdTe$ в прозрачную компоненту, что в свою очередь и приводит к увеличению спектральной чувствительности у обработанных на воздухе преобразователей.

Известно также, что существует возможность потерь фототока в результате эмиссии и диффузии электронов в ОПЗ в направлении, противоположном их дрейфу в электрическом поле.

Снижение эффекта переноса электронов наблюдается в МДП структурах, где диэлектрический промежуточный слой ограничивает переход электронов из полупроводника в металл. Однако использование диэлектрика не всегда возможно, что связано с трудностями, основными из которых следующие: I-Диэлектрический слой, ограничивая перенос электронов, должен оставаться туннельнопрозрачным для дырок, что не всегда реализуется. Этот факт, а также высокое удельное сопротивление диэлектрика, ограничивают толщину прослойки, которая должна быть порядка 10-30 Å. Получение сплошного (непористого) слоя указанной толщины на рельефной поверхности, не представляет трудностей в случае существования естественного диэлектрического оксида, а при отсутствии такового получить сплошной слой практически

невозможно. 2- Ограничение в выборе оптимального диэлектрического слоя приводит к ограничению числа перспективных стабильных структур.

Чтобы обойти указанные трудности, предлагается использовать полупроводниковую прослойку. Для этого п/п должен иметь оптимальную ширину запрещенной зоны, которая должна быть такой, чтобы для электронов переходящих из фоточувствительной компоненты ($CdTe$) в прозрачную ($Cu_{18}S$) образовался дополнительный барьер, а для дырок нет.

Исследования спектральной зависимости коэффициента собирания Q проведенные для СП $p-Cu_{18}S/n-CdTe$, с использованием п/п прослойки и без нее показали, что в первом случае происходит увеличение спектральной чувствительности СП в коротковолновой области спектра.

Для тонкопленочных поликристаллических СП со структурой выращенный полупроводник-полупроводник одинаково существенными могут быть потери фотоносителей, как на границе раздела ПП, так и в объеме фотоувствительной составляющей, из-за низких значений длины диффузии неосновных носителей тока ($L_p < 1$ мкм). Известный метод борьбы с потерями на границе раздела ПП- увеличение напряженности электрического поля у освещаемой поверхности предполагает уменьшение ширины ОПЗ, что в нашем случае недопустимо, ввиду увеличения объемных потерь. Поэтому нами, впервые, было предложено использовать сверхтонкую варизонную прослойку, применение которой дает возможность получить большое электрическое поле у освещаемой поверхности и сохранить при этом оптимальную ширину ОПЗ.

Характерной особенностью предложенной нами гетероструктуры $p-Cu_{18}S / (ZnTe)_x(CdSe)_{1-x} / n-CdSe$, является то, что ширина варизонного слоя ($\sim 0,1$ мкм) намного меньше ширины ОПЗ (~ 1 мкм). Исследования данной структуры проводились в сравнении с гетеропереходом $p-Cu_{18}S/n-CdSe$.

Вольтамперные характеристики исследуемых структур указывают на то, что их поведение типично для структур с p-составляющей сульфидом меди, в которых реализуется туннельный и рекомбинационно-туннельный механизм прохождения тока. Важно отметить, что величина диодного тока для структуры с варизонной прослойкой на по-

рядок меньше и составляет $I_0 \sim 10^{-8} \text{ А/см}^2$.

Сравнение зависимостей $Q(\lambda)$ исследуемых структур показывает, что структура с варизонной прослойкой имеет большую чувствительность в коротковолновой области спектра.

Сильное электрическое поле, локализованное у освещаемой поверхности ШП снижает эффективную скорость подвода основных носителей к границе раздела ПП. При этом уменьшаются потери фотоносителей на освещаемой поверхности, уменьшается туннельная компонента темного тока через ПП, а сохранение протяженности фотоактивной области $(W + L_p)$ сохраняет неизменной длинноволновую чувствительность ШП.

В четвертой главе описана технология изготовления тонкопленочных поликристаллических СП на основе $n\text{-CdTe}$ и $n\text{-CdSe}$, показано, что при введении между p - и n -компонентами структуры защитных промежуточных слоев происходит стабилизация свойств гетеропереходов, приведены также экспериментальные эксплуатационные характеристики полученных СП. В заключение главы даны перспективы широкого применения тонкопленочных поликристаллических солнечных преобразователей.

Для получения слоя CdTe использовался метод квазизамкнутого объема с одним отростком в который помещался теллурид кадмия. Для получения структуры с варизонным слоем был использован объем с двумя отростками в которые помещались ZnTe и CdSe .

Осаждение прозрачной компоненты (Cu_xS) на базовые слои ($n\text{-CdTe}$ и $n\text{-CdSe}$) осуществлялось в открытом вакууме ($\sim 10^{-5} \text{ Торр}$) из молибденового испарителя взрывным методом.

Толщина базовых слоев составляла ~ 7 мкм, а прозрачной компоненты $\sim 400 \text{ \AA}$.

Из литературы хорошо известно, что процессы старения структуры $p\text{-Cu}_x\text{S}/n\text{-CdS}$ связаны с изменением стехиометрии Cu_{2-x}S , что происходит за счет диффузии меди к границе раздела гетероперехода. Скопившаяся, таким образом, на границе медь приводит к увеличению диодных токов I_0 (уменьшение V_{xx}) и к уменьшению диффузионного потенциала V_d гетероперехода.

В случае СП $p\text{-Cu}_x\text{S}/n\text{-CdTe}$ кроме изменений связанных с диффузией меди из Cu_xS к границе ПП; возможно также и химическое взаимодействие сульфида меди с окисным слоем TeO_2 , выращиваемым

на поверхности n - $CdTe$ для оптимизации параметров СП. С окислом TeO_2 может реагировать как медь, так и химически активная сера, с образованием дополнительной промежуточной фазы (Cu_xO , SxO_2). Последствия такого взаимодействия - деградация СП. В качестве промежуточного защитного слоя в настоящей работе успешно был применен теллурид цинка.

Еще одной причиной деградации СП является воздействие внешней среды (кислород, влага). Так, например, в структуре p - $Cu_{18}S/n$ - $CdTe$ обволакивание окисной пленкой кристаллитов со временем приводит к снижению спектральной чувствительности в длинноволновой области. Однако устранение деградации, связанной с внешним воздействием, надежно устраняется путем корпусирования, или покрытия лаком (например, БМК) образцов с промежуточным защитным слоем.

Создание омического контакта и одновременное легирование осуществлялось при использовании сильнолегированного $CdS : In$. В данном методе контролируемое легирование базового слоя зависит от его толщины, структуры, температуры конденсации, а также от легирования подложки CdS . Воспроизводимость методики еще в большей степени ухудшается процессами сегрегации примеси на межзеренных границах, и как следствие, возможным закорачиванием барьерного перехода. Поэтому данная методика легирования n - $CdTe$ и создание к нему омического контакта не позволяют решить проблемы воспроизводимости и стабильности, а также преодолеть трудности при создании СП больших площадей.

Другой относительно неширокозонный представитель соединений A_2B_6 - селенид кадмия $CdSe$ - для получения достаточно низкоомной базовой области не требует легирования посторонней примесью, не существует для него и проблемы изготовления омического контакта. Однако преобразователями на основе $CdSe$, кроме более узкой, чем у $CdTe$ области спектральной чувствительности ($E_g(CdSe) = 1,7$ эВ), присутствуют также значительно более высокие значения обратных диодных токов I_0 (примерно на три порядка величины).

Поэтому нами было предложено использовать в качестве СП новую структуру вырожденный полупроводник-полупроводник со сверхтонкой варзонной прослойкой p - $Cu_{18}S / (ZnTe)_x (CdSe)_y / n$ - $CdSe$, которая использует достоинства $CdSe$ (низкоомность и хороший омический контакт), и устраняет его недостатки (высокие значения диодных токов).

Использование в данной структуре сверхтонкой варизонной прослойки $(ZnTe)_x(CdSe)_{1-x}$ кроме увеличения параметров солнечного преобразователя $\rho-Cu_{18}S/n-CdSe$, приводит также к стабилизации его свойств. Поэтому очевидно, что данная структура имеет большие перспективы чем СП $\rho-Cu_{18}S/n-CdTe$.

На основе $CdTe$ и $CdSe$ разработаны солнечные батареи, эффективно работающие при низких уровнях освещенности. Вариант тонкопленочного исполнения СБ позволяет осуществить интегральную конструкцию батареи, когда все элементы СБ и их последовательное соединение создаются в одном технологическом процессе на единой подложке, тем самым упрощается процесс сборки и повышается надежность коммутации. Разработанные СБ предназначены для автономного электропитания микроваттной электронной техники (микрокалькуляторы, электронные часы и т.д.). Конкурентоспособность СБ относительно выпускаемых промышленностью определяется простотой и экономичностью технологии их изготовления.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ заключаются в следующем:

1. Исследованы механизмы прохождения прямого и обратного токов в СП $\rho-Cu_{18}S/n-CdTe$. Установлена реализация рекомбинационно-туннельных токов при прямых смещениях. Впервые наблюдалось две стадии туннельного пробоя при обратных смещениях.

2. Изучено влияние поликристалличности базового слоя $CdTe$ в СП $\rho-Cu_{18}S/n-CdTe$. Установлено, что обволакивание зерен поликристаллического слоя $CdTe$ окислом TeO_2 может приводить к снижению чувствительности в длиноволновой области, у незащищенных от атмосферного воздействия образцов.

3. Исследовано влияние диэлектрической и полупроводниковой прослоек на процессы рекомбинации, разделения и переноса носителей заряда в СП, $\rho-Cu_{18}S/n-CdTe$.

4. Впервые разработаны и исследованы структуры на основе $n-CdSe$ со сверхтонким ($\sim 0,1$ мкм) варизонным слоем $(ZnTe)_x(CdSe)_{1-x}$. Показано, что введение варизонной прослойки позволяет ограничить перенос основных фотоносителей в прозрачную компоненту СП и снизить темновые диодные токи.

5. Разработаны физико-технологические методы создания тонкопленочных поликристаллических СП на основе $n-CdTe$ и $n-CdSe$. Изготовлены солнечные батареи в интегральном исполнении для микроваттной техники.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ :

1. Павелец С.Ю., Сванидзе Т.М., Тарасенко В.П. Особенности прохождения тока в гетеропереходах вырожденный полупроводник-полупроводник // УФЖ.-1983.-Т.28, №4.-С.581-585.
2. Павелец С.Ю., Сванидзе Т.М., Тарасенко В.П. Обратный ток гетеропереходов вырожденный полупроводник-полупроводник // ФП.-1983.-Т.17, Вып.7.- С.1330-1332.
3. Павелец С.Ю., Сванидзе Т.М., Тарасенко В.П. Механизм прохождения тока в гетеропереходах вырожденный полупроводник-полупроводник // В сб.: Ш Всесоюз. конф. по физическим процессам в гетероструктурах.- Одесса.-1982.-Т.1.
4. Павелец С.Ю., Сванидзе Т.М., Тарасенко В.П., Федорус Г.А. Гетеропереходы вырожденный полупроводник-полупроводник, халькогенид меди-теллурид кадмия // В сб.: Ш Всесоюз. конф. по физическим процессам в гетероструктурах.- Одесса.-1982.-Т.1.
5. Павелец С.Ю., Сванидзе Т.М., Тарасенко В.П. Фотопреобразователи на основе гетероперехода сульфид (селенид) меди -теллурид кадмия // В сб.: VI Всесоюз. конф. по химии, физике и техническому применению халькогенидов.- Тбилиси.-1983.
6. Павелец С.Ю., Сванидзе Т.М., Тарасенко В.П. Высокоэффективные тонкопленочные преобразователи солнечной энергии на основе теллурида кадмия // В сб.: Физика и техническое применение полупроводников A_2B_6 .- Вильнюс.-1983.-С.147-148.
7. Марченко А.И., Павелец С.Ю., Сванидзе Т.М., Тарасенко В.П. Эффективные тонкопленочные поликристаллические преобразователи солнечной энергии на основе халькогенидов металлов // В сб.: Возобновляемые источники энергии. II Всесоюз. конф.-Ереван.- Т.1.-С.104.-Черноголовка.- 1985.
8. Павелец С.Ю., Сванидзе Т.М., Тарасенко В.П. Спектры fotocувствительности тонкопленочных поликристаллических солнечных преобразователей на основе $CdTe$ / Гелиотехника.-1985.-№6.-С.31-35.
9. Павелец С.Ю., Сванидзе Т.М., Тарасенко В.П. Особенности фотопреобразователей на основе трехслойных полупроводниковых гетероструктур // ЖТФ.-1986.-Т.56, Вып.4.-С.805-807.
10. Вобренко Ю.Н., Колежук Н.В., Комащенко В.Н., Тарасенко В.П. и др. Тонкопленочные многослойные поликристаллические гетероструктуры на основе полупроводниковых соединений A_2B_6 , как эффективные

фотопреобразователи при малых уровнях освещенности // В сб.: Труды координационного совещания социалистических стран по физическим проблемам оптоэлектроники ("Оптоэлектроника -89"). - Баку. - 1989. - С. 25.

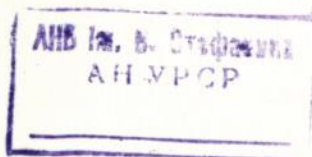
11. Бобренко Ю.Н., Колежук К.В., Тарасенко В.П. и др. Фотопреобразователи на основе твердых растворов и варизонных слоев соединений A_2B_6 // В сб.: Труды Всесоюзной конф. "Фотоэлектрические явления в полупроводниках". - Ташкент. - 1989. - С. 371-377.
12. Бобренко Ю.Н., Колежук К.В., Тарасенко В.П. и др. Тонкопленочные поликристаллические солнечные батареи для микроватной техники // IX международное совещание по фотоэлектрическим и оптическим явлениям в твердом теле. Резюме докладов. - Варна. - 1989. - С. 33.
13. Марченко А.И., Марченко Р.И., Павелец С.Ю., Тарасенко В.П. и др. Тонкопленочные поликристаллические фотопреобразователи $p-Cu_1,8/n-CdTe$ с промежуточным диэлектрическим слоем // ОПТ. - 1990. - Вып. 17. - С. 85-89.
14. Колежук К.В., Комашенко В.Н., Павелец С.Ю., Тарасенко В.П. и др. Тонкопленочные поликристаллические солнечные преобразователи с промежуточным сверхтонким варизонным слоем // Письма в ЖТФ. - 1990. - Т. 16. - Вып. 16. - С. 48-51.
15. Павелец С.Ю., Сванидзе Т.М., Тарасенко В.П. Тонкопленочные поликристаллические фотопреобразователи с МДП и ПДП структурами на основе теллурида кадмия // ФТП. - 1990. - Т. 24, Вып. 11. - С. 2058-2060.

ТАРАСЕНКО ВЛАДИМИР ПЕТРОВИЧ

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ $p-Cu_{1,8}S/n-CdTe$ И $p-Cu_{1,8}S/n-CdSe$

Подписано в печать 10.11.92г. Формат бумаги 60x84/16. Бумага офсетная 72гр/м². Офсетная печать. Усл.-печ. листов 1,25. Уч.-изд. листов 0,71. Тираж 100. Зак. 205. Бесплатно

Институт физики АН Украины, ОНТИ.
252028 Киев-28, ГСП, проспект Науки, 46.



469145

Ab 26.275

Ab 26.275

БЕСПЛАТНО