

Создание и фотоэлектрические свойства структур окисел–CdTe

© Г.А. Ильчук, В.И. Иванов-Омский⁺, В.Ю. Рудь*, Ю.В. Рудь⁺, Р.Н. Бекимбетов⁺, Н.А. Украинец

Государственный университет "Львовська политехника",
79013, Львов, Украина

*Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

⁺Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 2 марта 2000 г. Принята к печати 16 марта 2000 г.)

Предложен новый технологический процесс формирования энергетического барьера на кристаллах теллурида кадмия и получены выпрямляющие фоточувствительные анизотипные и изотипные структуры на его основе. Исследованы и обсуждаются фотоэлектрические свойства полученных структур в зависимости от геометрии их освещения естественным и линейно поляризованным излучением. Сделан вывод о возможности применения новой технологии для создания на основе теллурида кадмия фотопреобразовательных структур различного назначения.

Теллурид кадмия CdTe считается одним из наиболее перспективных полупроводниковых материалов для применения в разработках дешевых солнечных элементов больших площадей [1]. Эффективность фотопреобразования таких устройств доведена до 15%, тогда как теоретическая оценка этого параметра значительно выше и достигает 25% [2–4]. По этой причине число работ по созданию новых технологий и изучению фотоэлектрических процессов в различных типах фоточувствительных структур из CdTe интенсивно разрастается. Данная работа принадлежит этому актуальному направлению и посвящена первым исследованиям фотоэлектрических явлений в структурах окисел–CdTe, при получении которых нами реализован новый подход в формировании фоточувствительных структур из CdTe, позволяющий существенно упростить технологию и соответственно снизить стоимость их производства.

Методика эксперимента

Для получения фоточувствительных структур использовались электрически однородные монокристаллы CdTe *n*- и *p*-типа проводимости с концентрацией свободных носителей заряда $10^{16}–10^{17}$ см⁻³ при $T = 300$ К. Выращивание монокристаллов осуществлялось направленной кристаллизацией расплава, близкого к стехиометрии CdTe, при контролируемом парциальном давлении паров кадмия, которое как раз и определяло тип и концентрацию основных носителей заряда [5].

На основании выполненного цикла физико-технологических исследований было установлено, что в условиях термообработки на воздухе монокристаллических пластин CdTe *n*- и *p*-типов проводимости с зеркальными плоскостями естественного скола (100), а также с механически и затем химически полированными плоскостями с произвольной кристаллографической ориентацией на поверхности этих пластин возникают однородно окрашенные тонкие (~ 0.5 мкм) пленки *n*-типа проводимости. Эти пленки обладают хорошей адгезией

по отношению к поверхности исходных подложек, а их толщина и окраска определяются температурой и временем термообработки в выбранных, в результате выполненных детальных исследований, условиях.

Как только процесс термообработки переводился в вакуумированную ампулу ($P = 10^{-2}–10^{-5}$ мм рт. ст.), при сохранении остальных технологических параметров окрашенные пленки на поверхности кристаллов *n*- и *p*-CdTe вообще не образовывались. Поэтому есть все основания считать, что термообработка пластин теллурида кадмия в воздушной среде вызывает образование тонких интерференционных пленок естественного окисла. Этот технологический процесс весьма прост и легко контролируется температурой и временем термообработки.

Путем механической шлифовки пластин *n*- и *p*-CdTe, прошедших термообработку в воздушной среде, слой естественного окисла, который в последующем будет обозначаться как *Ox*, удаляется со всех сторон подложки, за исключением одной. На полученных структурах *Ox/n*-CdTe и *Ox/p*-CdTe исследовались стационарные вольт-амперные характеристики (ВАХ) и спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования η в естественном и линейно поляризованном излучении.

Результаты и их обсуждение

Как показывают результаты измерения ВАХ, все полученные нами анизотипные (*n*-*Ox/p*-CdTe) и изотипные (*n*-*Ox/n*-CdTe) структуры обнаруживают четкое выпрямление. На рис. 1 представлена типична для анизотипных структур ВАХ. Из нее следует, что при напряжениях смещения $|U| \simeq 2$ В в таких структурах отношение прямого тока к обратному обычно не ниже 10^3 , а пропускное направление реализуется при положительной полярности внешнего смещения на подложке *p*-CdTe. Начальный участок ВАХ в таких структурах описывается обычным диодным уравнением в фактором

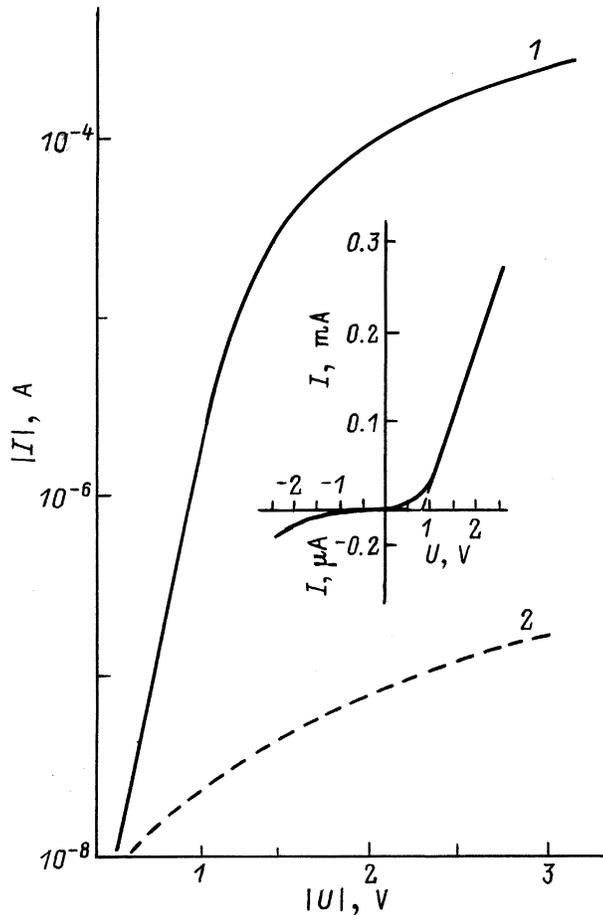


Рис. 1. Стационарная вольт-амперная характеристика (ВАХ) структуры $n\text{-Ox}/p\text{-CdTe}$ при $T = 300\text{ K}$ (образец 1). Пропускному направлению отвечает отрицательная полярность внешнего смещения на пленке окисла. 1 — прямая ветвь ВАХ, 2 — обратная.

неидеальности $n \approx 4.5$, что может быть следствием влияния последовательного сопротивления. В области напряжений смещения $U > 1.2\text{ В}$ прямая ветвь ВАХ в таких структурах следует соотношению

$$U = U_0 + R_0 I. \quad (1)$$

Остаточное сопротивление в этих структурах $R_0 \approx 10^4\text{ Ом}$, а напряжение отсечки $U_0 \approx 0.75\text{ В}$. Обратная ветвь стационарной ВАХ анизотипных структур следует степенному закону $I_{oc} \propto U^\alpha$, где показатель $\alpha \approx 0.85$ в области $U < 3\text{ В}$, тогда как в области напряжений $U > 3.5\text{ В}$ нарастание тока характеризуется приближением величины α к единице. Обратный ток в полученных анизотипных структурах $I_r \approx 3 \cdot 10^{-8}\text{ А}$ вблизи $U \approx 1\text{ В}$, а его увеличение с ростом напряжения смещения обусловлено, по-видимому, несовершенствами на периферии исследованных образцов.

В случае изотипных структур $n\text{-Ox}/n\text{-CdTe}$ также имеет место выпрямление, однако пропускное направле-

ние теперь реализуется при отрицательной полярности внешнего смещения на подложке $n\text{-CdTe}$. Выпрямляющие свойства изотипных структур оказались существенно хуже, чем анизотипных.

При освещении неполяризованным излучением обоих типов структур и независимо от локализации светового зонда вдоль их поверхности возникает фотовольтаический эффект, полярность которого соответствует направлению выпрямления. Так, например, в случае анизотипных структур образующийся слой собственного окисла всегда заряжается отрицательно, причем знак фотонапряжения сохраняется во всей области фоточувствительности полученных структур $n\text{-Ox}/p\text{-CdTe}$. Для лучших структур фотонапряжение холостого хода достигает $\sim 0.2\text{ В}$, а фототок короткого замыкания $\sim 0.3\text{ мкА}$ при освещении со стороны окисного слоя несфокусированным светом лампы накаливания мощностью $\sim 100\text{ Вт}$. Максимальная вольтовая ($S_u \approx 2000\text{ В/Вт}$) и токовая ($S_i = 5\text{ мА/Вт}$) фоточувствительности достигнуты в анизотипных структурах.

Типичная спектральная зависимость относительной квантовой эффективности фотопреобразования η , определенной как отношение фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов, для одной из полученных анизотипных структур $n\text{-Ox}/p\text{-CdTe}$ приведена на рис. 2. Длинноволновый край фоточувствительности

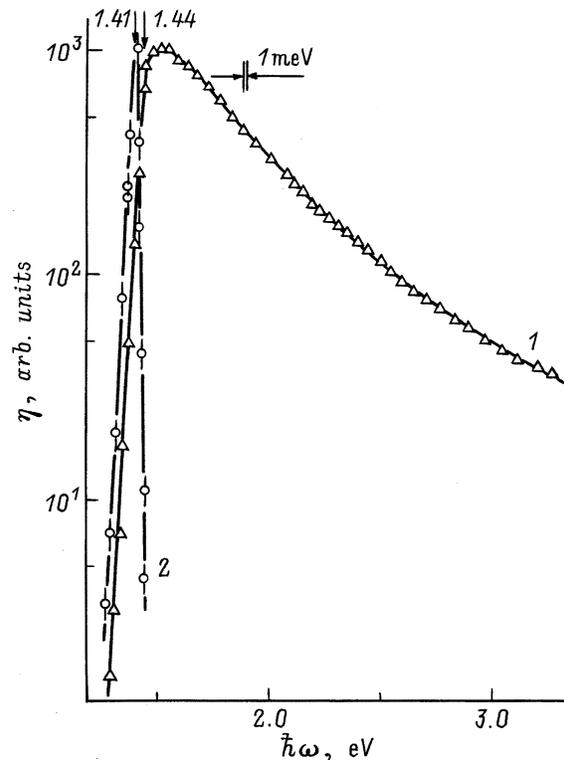


Рис. 2. Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования структуры $n\text{-Ox}/p\text{-CdTe}$ в неполяризованном освещении при $T = 300\text{ K}$ (образец 3). 1 — освещение со стороны пленки окисла, 2 — со стороны подложки CdTe.

таких структур при освещении как со стороны окисной пленки, так и со стороны подложки CdTe совпадает и следует экспоненциальному закону. Крутизна длинноволнового края η составляет $S = \delta(\ln \eta) / \delta(\hbar\omega) \simeq 65 \text{ эВ}^{-1}$, что соответствует прямым межзонным переходам в CdTe [6]. Энергетическое положение длинноволнового края η и излом в спектральной зависимости fotocувствительности вблизи $\hbar\omega_1 \simeq 1.44 \text{ эВ}$ в случае освещения структуры со стороны окисла (рис. 2, кривая 1) коррелирует с шириной запрещенной зоны CdTe [7]. Резкий коротковолновый спад η при $\hbar\omega > 1.41 \text{ эВ}$ в случае освещения структур со стороны подложки (рис. 2, кривая 2) связан именно с сильным межзонным поглощением в кристалле подложки. При этом область фотогенерации носителей с ростом $\hbar\omega > 1.41 \text{ эВ}$ все более "прижимается" к наружной поверхности подложки и соответственно удаляется от активной области структур на расстояния, которые превышают длину диффузионного смещения фотоэлектронов в теллуриде кадмия, что и приводит в конечном счете к "обрыву" fotocувствительности ($\eta \rightarrow 0$). При освещении структур $n\text{-Ox}/p\text{-CdTe}$ со стороны подложек спектры η , как правило, узкоселективные и характеризуются полной шириной полосы η на ее полувысоте $\delta_{1/2} \simeq 25 \text{ мэВ}$. С переходом к освещению структур со стороны окислой пленки спектры fotocувствительности становятся широкополосными и при этом $\delta_{1/2} \simeq 390\text{--}400 \text{ мэВ}$. Последнее может быть основанием для предположения о формировании на поверхности CdTe (при термообработке на воздухе) тонкой пленки широкозонного окисла. Коротковолновый спад η при освещении структур со стороны пленки окисла вплоть до 3.2 эВ — плавный. Поэтому отсутствие резких особенностей в спектрах коротковолновой fotocувствительности при освещении структур со стороны окисла неполяризованным светом не дает серьезных оснований даже для оценки ширины запрещенной зоны вещества пленки окисла, образующейся при термообработке CdTe на воздухе.

В условиях освещения полученных структур Ox/CdTe линейно поляризованным излучением (ЛПИ) вдоль нормали как к поверхности CdTe, так и окисной пленки фототок короткого замыкания i не обнаружил какой-либо зависимости от пространственной ориентации вектора электрического поля \mathbf{E} световой волны. Этот факт позволяет сделать вывод о том, что фотоактивное поглощение в обоих компонентах полученных структур изотропно, и поэтому коэффициент естественного фотоэффекта $P_N = 0$ [8].

При наклонном падении ЛПИ, как только угол падения θ становится отличным от 0° , структуры Ox/CdTe обнаруживают наведенный фотоэффект [9], который оказался существенно различным по величине и характеру угловых зависимостей фототоков для исследованных геометрий освещения полученных структур. Так, в случае освещения структур со стороны CdTe угловые зависимости фототоков короткого замыкания i^P (вектор \mathbf{E} параллелен плоскости падения (ПП) излучения) и i^S

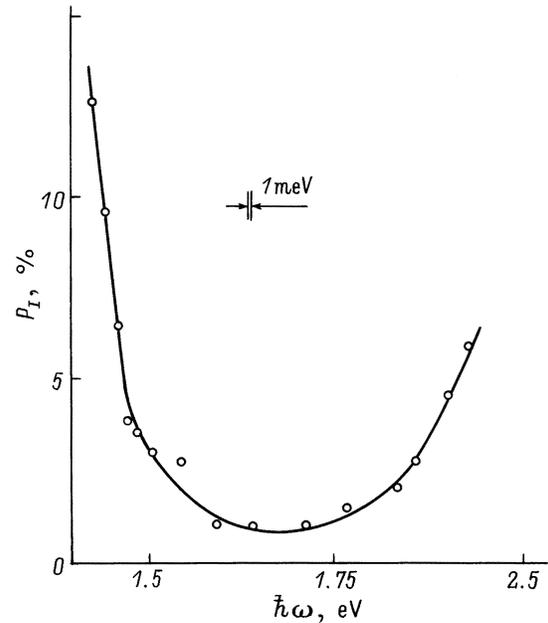


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента наведенного фотоэффекта структуры $n\text{-Ox}/p\text{-CdTe}$ при $T = 300 \text{ K}$, $\theta = 70^\circ$ (образец 3). Освещение со стороны пленки окисла.

($\mathbf{E} \perp \text{ПП}$) подобны наблюдавшимся ранее в барьерах Шоттки на CdTe [10].

С переходом к освещению структур со стороны пленки окисла характер угловой зависимости i^S кардинально изменяется и она становится подобной i^P . Такая трансформация была установлена ранее в целом ряде гетеропереходных систем и тонких пленках кремния, когда поступающее из воздуха в тонкую пленку линейно поляризованное излучение испытывает интерференцию и коэффициент наведенного фотоэффекта при достижении условий просветления испытывает резкий спад $P_I \rightarrow 0$ [9,11–14]. Именно такой эффект проявился в спектральной зависимости коэффициента наведенного фотоэффекта структуры $n\text{-Ox}/p\text{-CdTe}$ при ее освещении со стороны пленки окисла (рис. 3). Видно, что в области высокой fotocувствительности таких структур (рис. 2, кривая 2) коэффициент наведенного фотоэффекта падает до низкого и нехарактерного для CdTe значения 1–2%, что указывает на достижение хорошего просветления пленкой окисла в широкой спектральной области. Если принять во внимание, что при освещении этой же структуры со стороны подложки CdTe $P_I \simeq 50\%$ на аналогичных углах падения ЛПИ $\theta \simeq 70^\circ$, то становится очевидной сильная "реакция" наведенного фотоэффекта на реконструкцию поверхности CdTe в результате ее взаимодействия с воздухом. Действительно, величина P_I в результате такого окисления CdTe падает от 50 до 1–2%, что может быть использовано для экспрессной диагностики технологического процесса создания антиотражающих покрытий на поверхности теллурида кадмия.

Таким образом, в результате выполненных физико-технологических исследований показано, что термообработка теллурида кадмия на воздухе может найти применение в разработках по созданию высокоэффективных и дешевых фотопреобразовательных структур на его основе, а поляризационные исследования фоточувствительности могут использоваться в диагностике процессов окисления CdTe.

Список литературы

- [1] *Polycrystalline Semiconductors V-Bulk materials, Thin Films and Devices*, ed. by J.H. Werner, H.P. Strunk and H.W. Schock. *Proc. 5th Int. Conf.*, Schwabich Gmund, Germany, Sep. 13–18, 1998 (Scitec Publ. Ltd. Switzerland, 1999).
- [2] H.S. Ullal, K. Zweibel, B. Von Roedern. *Proc. 26th IEEE PVSC*, Anaheim, CA USA (1997) p. 301.
- [3] H. Ohyama, T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Huguchi, T. Arita, S. Shibusani, T. Nashio, J. Nakajima, M. Tsuji, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Omura, M. Murozono. *Proc. 26th IEEE PVSC*, Anaheim, CA USA (1997) p. 343.
- [4] R.W. Brirkmize, E. Elser. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **27**, 625 (1997).
- [5] О.А. Матвеев, С.В. Прокофьев, Ю.В. Рудь. *Изв. АН СССР, ЖНМ*, **5**, 1175 (1969).
- [6] *Physics and Chemistry of II–VI Compounds*, ed. by M. Aven, J.S. Prener (North-Holland, Amsterdam, 1967).
- [7] *Физико-технические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник (М., Наука, 1979).
- [8] Ф.П. Кесаманлы, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **33**, 513 (1999).
- [9] Г.А. Ильчук, Н.А. Украинец, В.И. Иванов-Омский, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **33**, 553 (1999).
- [10] V.Yu. Rud', Yu.V. Rud', H.W. Schock. *Sol. St. Phenomena*, **67–68**, 421 (1999).
- [11] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **33**, 954 (1999).
- [12] В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. *ФТП*, **33**, 425 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

Creation and photoelectric properties of oxide / CdTe structures

G.A. Ilchuk, V.I. Ivanov-Omskii⁺, Yu.V. Rud'^{*}, V.Yu. Rud'⁺, R.N. Bekembetov⁺, N.A. Ukrainets

State University "Lviv'ska Politehnika",
79013 Lviv, Ukraine

^{*}State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

⁺Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract On the basis of CdTe crystals a new technology for making the energy barrier has been proposed and the rectifying photosensitive aniso-type and isotype structures are obtained. It is found that photoelectric properties of the structures depend on their illumination geometry both for natural and light-polarized radiations. Ways for employing new technologies for creation of various types of photoconversion structures on the CdTe basis are being discussed.