

ЭДС холостого хода неидеального гетероперехода

© В.А. Борщак, В.А. Смытына, Е.В. Бритацкий[†], А.А. Карпенко, Н.П. Затовская

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
65082 Одесса, Украина

(Получена 15 октября 2012 г. Принята к печати 22 октября 2012 г.)

Показана возможность применения модели туннельно-рекомбинационного переноса для расчета эдс холостого хода освещенного неидеального гетероперехода. Применена методика фотовозбуждения светом различного спектрального состава, объяснено различие в поведении зависимости эдс от освещенности. Проведен расчет значений фотоэдс гетероперехода с учетом преобладания туннельно-рекомбинационного механизма переноса в барьерной области и с учетом изменения формы потенциального барьера при освещении. Показано, что рассчитанные при разных уровнях освещения зависимости хорошо согласуются с полученными экспериментально.

1. Введение

В работе [1] предложен метод применения модели Мотта [2] (туннельно-прыжковой проводимости, разработанной для некристаллических материалов) для описания проводимости неоднородных структур, например проводимости в области пространственного заряда (ОПЗ) неидеального гетероперехода. Показано также, как учитывать влияние процессов, происходящих на гетерогранице таких структур для вычисления протекающего тока и вольт-амперной характеристики (ВАХ). В то же время в работах [3,4] показано, как освещение неидеального гетероперехода может менять ширину ОПЗ гетероперехода и форму потенциального барьера, тем самым воздействуя на его проводимость [5]. Все это необходимо учитывать при определении эдс холостого хода неидеального гетероперехода.

2. Определение эдс холостого хода неидеального гетероперехода

Для определенности далее рассматривается гетеропереход CdS-Cu₂S, который представляет собой резко асимметричную структуру, в которой практически вся ОПЗ находится в более высокоомном CdS. Согласно [6], выражение для ВАХ освещенного гетероперехода имеет вид

$$j = n_c \exp\left(-\frac{\varphi_0}{kT}\right) e v_\delta \frac{s_\delta \exp\left(\frac{eU}{kT} - 1\right)}{v_\delta + s_\delta} - \frac{e v_\delta L \gamma \eta}{v_\delta + s_\delta}. \quad (1)$$

Здесь n_c — концентрация основных носителей в квазинейтральной области CdS, φ_0 — высота барьера, s_δ — скорость поверхностной рекомбинации, v_δ — дрейфовая скорость на гетерогранице, L — плотность падающей энергии, γ — коэффициент собирания в Cu₂S (без учета потерь на гетерогранице), η — квантовый выход. Следует иметь в виду, что в работе [7] рассматривался только термодиффузионный механизм токопереноса, т.е. в формуле (1) туннельно-прыжковые механизмы не учитываются.

Из (1) можно легко получить выражение для напряжения холостого хода U_{oc} гетерофотоэлемента, положив $j = 0$:

$$\frac{v_\delta}{v_\delta + s_\delta} L \gamma \eta = \left(\frac{v_\delta}{v_\delta + s_\delta} L \gamma \eta + e v_\delta n_0 \right) \frac{s_\delta e^{\frac{\varphi_0}{kT}}}{v_\delta + s_\delta} \left(e^{\frac{U_{oc}}{kT}} - 1 \right). \quad (2)$$

Здесь левая часть определяет поток фотогенерированных в области Cu₂S электронов через границу раздела, а правая часть — обратный термодиффузионный ток. Расчет показывает, что при росте интенсивности возбуждающего света вплоть до солнечной для гетероперехода CdS-Cu₂S всегда выполняется неравенство

$$\frac{v_\delta}{v_\delta + s_\delta} L \gamma \eta \ll e v_\delta n_0. \quad (3)$$

Учитывая это, после простых преобразований из соотношения (2) легко получить явное выражение для определения U_{oc} . Учитывая, что в квазинейтральной области CdS $n_0 = N_D$, и обозначив $L \gamma \eta = j_0$, получим

$$U_{oc} = \varphi_0 + kT \ln \left(\frac{j_0}{e s_\delta N_D} + e^{\frac{\varphi_0}{kT}} \right). \quad (4)$$

Из (4) видно, что эдс холостого хода от параметра v_δ не зависит (следовательно, не зависит от формы потенциального барьера), а определяется только скоростью генерации носителей в Cu₂S и скоростью их рекомбинации на гетерогранице.

Величина U_{oc} определяется из условия равенства двух потоков носителей: из Cu₂S в CdS и обратным потоком из CdS в Cu₂S, обусловленным различными механизмами переноса носителей через барьер. Последние могут быть как термоактивационными, так и туннельными. Введение в модель туннельно-рекомбинационных токов (j_T), текущих сквозь потенциальный барьер, и учет неравенства (3) приводит (2) к более общему выражению:

$$\frac{v_\delta}{v_\delta + s_\delta} L \gamma \eta = e v_\delta n_0 \frac{s_\delta e^{\frac{\varphi_0}{kT}}}{v_\delta + s_\delta} \left(e^{\frac{U_{oc}}{kT}} - 1 \right) + j_T. \quad (5)$$

Теперь правая часть определяет обратные как термодиффузионный, так и туннельно-рекомбинационный токи.

[†] E-mail: brytav@ukr.net

Для расчета j_T , обусловленного движением носителей по локализованным состояниям и их рекомбинацией на границе раздела, необходимо задать высоту $\varphi_0 - U_{oc}$, ширину барьера ω , а также зависимость $\varphi(x)$, которая, согласно [3,4], в условиях освещения может сильно отличаться от квадратичной, что оказывает сильное влияние на величину v_δ , определяющую левую часть формулы (5).

Эти параметры в условиях возбуждения широкозонного CdS, в котором локализован барьер, можно однозначно определить, задавая значения темновой емкости C_D и фотоемкости перехода C_L . При проведении эксперимента и для расчетов удобно пользоваться зависимостями $v_\delta(C_D, U_{oc})$, $U_{oc}(C_L)$, $j_T(C_L, U_{oc})$. Если предположить, что элемент освещается только длинноволновым светом, то для любых его интенсивностей указанные параметры будут определяться только уменьшением высоты барьера до величины $\varphi_0 - U_{oc}$ и связанным с этим некоторым уменьшением его ширины. Оценочные расчеты показывают, что при $U_{oc} < 0.7$ В (выполняется вплоть до солнечной освещенности) туннельно-рекомбинационный ток j_T на несколько порядков превышает термодиффузионную компоненту.

Значит, для небольших интенсивностей возбуждающего света выражение (5) для определения U_{oc} неидеального гетероперехода упрощается до вида

$$L\gamma\eta \frac{v_\delta(U, C_\Phi)}{v_\delta(U, C_\Phi) + s_\delta} = j_T(U, C_\Phi). \quad (6)$$

Как отмечалось выше, туннельные токи и рекомбинация на границе раздела неидеального гетероперехода существенно влияют на его фотоэлектрические свойства. Вопрос о величине потерь фотоэдс весьма сложен, так как здесь необходимо учитывать не только поток свободных носителей, пересекающих гетерограницу, а также его уменьшение за счет рекомбинации, но и эффективное шунтирование барьера туннельными токами.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены экспериментально полученные зависимости эдс холостого хода фотоэлементов CdS-Cu₂S от фотоемкости, находящейся в непосредственной зависимости от освещенности образцов белым светом [5]. Исследуемые образцы отличались по технологическим параметрам формирования гетероперехода, в частности, варьировалось время нанесения пленок и температура подложки при нанесении базового слоя CdS. Эти отличия обусловили разделение измеренных зависимостей на три характерных типа. Некоторые элементы демонстрировали насыщение эдс холостого хода при относительно небольших значениях фотоемкости и соответственно при невысоких интенсивностях белого света (рис. 1, кривая 1). Для ряда образцов напряженность холостого хода, быстро достигнув максимальной величины, несколько уменьшалась с ростом емкости,

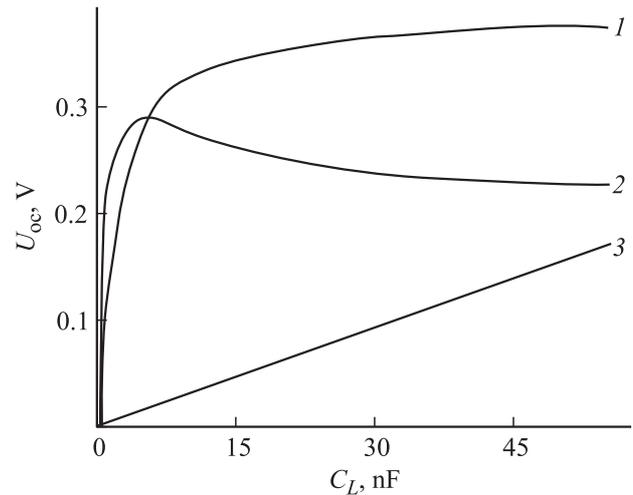


Рис. 1. Экспериментальные зависимости эдс холостого хода фотоэлементов CdS-Cu₂S от значения фотоемкости C_L , зависящей от интенсивности возбуждающего белого света.

зависящей от освещенности (рис. 1, кривая 2). Иногда наблюдался близкий к линейному рост U_{oc} (рис. 1, кривая 3). Как было показано ранее, при преобладании туннельно-рекомбинационных механизмов токопереноса, определяющего значение U_{oc} , его величина значительно зависит от параметров потенциального барьера гетероструктуры — его высоты, ширины и формы.

Увеличение интенсивности белого света приводит к протеканию двух одновременных процессов — к линейному ($j_0 = L\gamma\eta$) росту генерации носителей в Cu₂S за счет длинноволнового света и к изменению формы потенциального барьера за счет коротковолновой составляющей спектра. Все это весьма затрудняет интерпретацию и осложняет численное моделирование экспериментальных результатов.

В связи с этим был применен экспериментальный прием, заключающийся в раздельном рассмотрении факторов и механизмов, определяющих динамику фотоэдс. Вначале фотоэлементы освещались только длинноволновой составляющей ($\lambda > 950$ нм) и фиксировалась зависимость напряжения холостого хода от интенсивности света. При этом исключалось возбуждение широкозонного CdS и соответственно параметры барьера изменялись незначительно (только за счет уменьшения его высоты в режиме эдс холостого хода до величины $\varphi_0 - U_{oc}$). Одна из типичных экспериментальных кривых представлена на рис. 2. Полученные зависимости не проявляли насыщения или снижения величины U_{oc} с ростом интенсивности длинноволновой подсветки, как это наблюдалось для белого света (рис. 1, кривые 1, 2).

Затем проводилось одновременное освещение образца постоянным по интенсивности длинноволновым светом и изменяющейся по величине коротковолновой подсветкой. В этом случае скорость фотогенерации носителей в Cu₂S не менялась, а величина U_{oc} определялась только изменением формы потенциального барьера. Характерная для данной методики зависимость представлена на

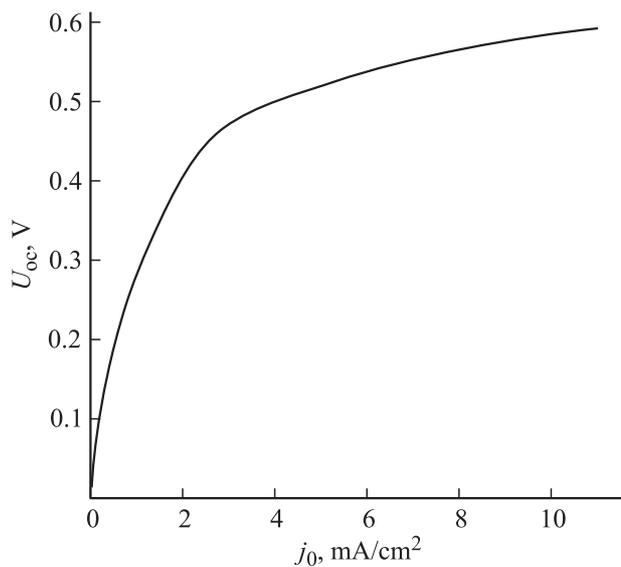


Рис. 2. Зависимость эдс холостого хода от интенсивности освещения длинноволновым светом ($\lambda > 950$ нм). Интенсивность пропорциональна величине фототока кремниевого фотоэлемента.

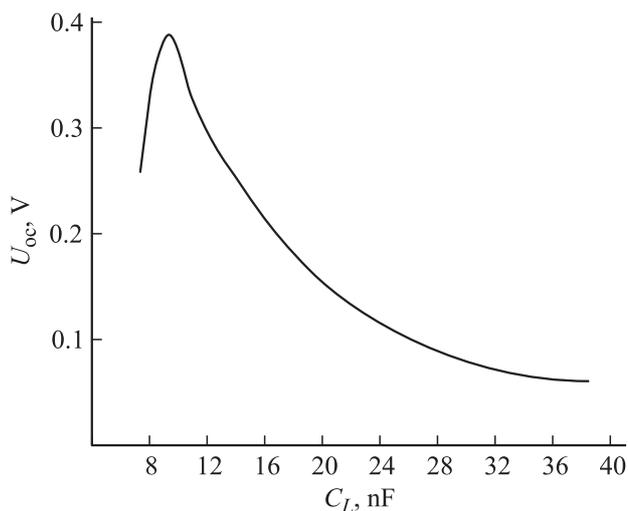


Рис. 3. Зависимость эдс холостого хода, генерированной постоянным длинноволновым светом, от фотоемкости C_L , зависящей от интенсивности дополнительной коротковолновой подсветки ($\lambda < 520$ нм).

рис. 3. Полученная экспериментальная кривая демонстрирует быстрый начальный рост, максимум и затем медленное уменьшение U_{oc} .

4. Анализ и обсуждение результатов

При анализе экспериментальных результатов применялась рассмотренная выше модель туннельно-рекомбинационного переноса в освещенном гетеропереходе. Эта модель при учете механизма переноса неравновесных носителей из Cu_2S через гетерограницу дает возможность провести достаточно точное численное

моделирование процессов, определяющих эдс холостого хода неидеальной гетероструктуры $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$.

Решение задачи определения U_{oc} неидеального гетероперехода сводится к численному поиску такого значения и в формуле (6), при котором для заданной освещенности L и форме барьера (которая определяется темновой и фотоемкостью, а также величиной U) удовлетворяется равенство (6). Искомое U будет значением эдс холостого хода или U_{oc} фотоэлемента.

Интерпретация и численное моделирование полученных результатов проводились отдельно для случая освещения фотоэлемента только длинноволновым светом, при наличии дополнительной коротковолновой подсветки и при освещении перехода неразложенным светом широкого диапазона.

4.1. Освещение фотоэлемента только инфракрасным светом с $\lambda > 950$ нм

При изменении величины освещенности в этом случае будет меняться только скорость генерации носителей в Cu_2S ($L\gamma\eta$), но не форма потенциального барьера (за счет внутреннего смещения лишь несколько меняется его ширина). Это значит, что с ростом интенсивности инфракрасного света величина эффективного шунтирующего сопротивления перехода изменяется только за счет понижения барьера на величину U_{oc} . Поэтому для расчета j_T можно пользоваться методикой, разработанной для расчета темновых туннельно-рекомбинационных токов [1]. Изменение коэффициента разделения носителей на гетерогранице, который определяется зависимостью v_δ от величины смещения, также будет невелико. Все это определяет характер зависимости $U_{oc}(L)$. Эта задача решалась численно.

Приведенные на рис. 4 зависимости U_{oc} от величины $j_0 = L\gamma\eta$ рассчитаны при следующих значениях параметров, определяющих j_T и величину $\frac{v_\delta}{v_\delta + s_\delta}$:

$$C_D = 12.5 \text{ нФ}, \quad s_\delta = 3000 \text{ м/с}, \quad N_0 = 10^{27} \text{ м}^{-3}, \\ T = 300 \text{ К}, \quad E_0 = 0.8 \text{ эВ}.$$

Такие значения параметров N_0 , E_0 , характеризующие распределение локализованных состояний в запрещенной зоне, по которым осуществляется туннельно-прыжковый перенос, дают наилучшее сходство расчетных и экспериментальных температурных и вольт-амперных зависимостей j_T . Приведенные значения темновой емкости и скорости поверхностной рекомбинации свободных носителей на гетерогранице типичны для исследуемой структуры [8]. Эти значения использовались для всех кривых, представленных на рис. 4. При значении $N_r = 10^{18} \text{ м}^{-2}$ расчетная кривая хорошо совпадает с экспериментальной, приведенной на рис. 2.

4.2. Наличие дополнительной коротковолновой подсветки, влияющей на ширину и форму потенциального барьера в CdS

Предположим, что интенсивность длинноволнового света остается неизменной (в (6) $L\gamma\eta = \text{const}$), а

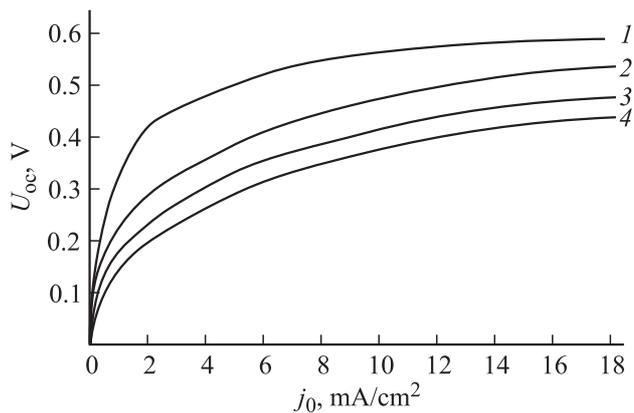


Рис. 4. Зависимости U_{0c} от величины j_0 , рассчитанные при разных значениях концентрации поверхностных центров рекомбинации на гетерогранице N_r : 10^{18} , $2 \cdot 10^{18}$, 10^{19} , 10^{20} м⁻² (кривые 1–4 соответственно).

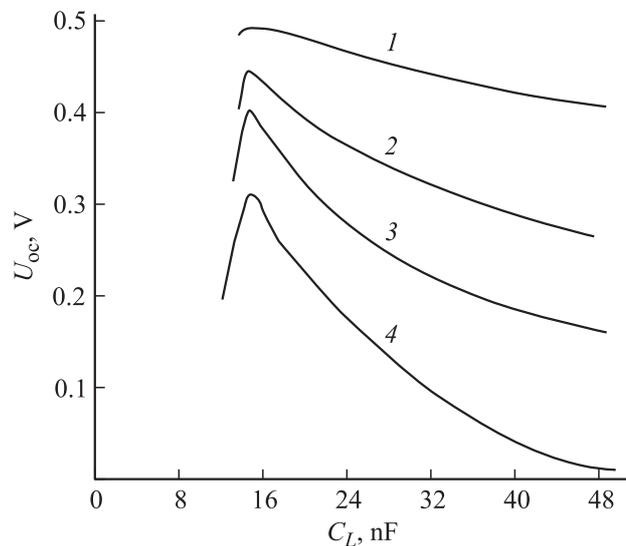


Рис. 5. Зависимости U_{0c} от величины фотоемкости, рассчитанные при различных значениях концентрации поверхностных центров рекомбинации N_r : 10^{18} , $2 \cdot 10^{18}$, 10^{19} , 10^{20} м⁻² (кривые 1–4 соответственно). Кривая 4 рассчитана для случая ограничения j_T только переносом в ОПЗ.

меняется только величина коротковолновой подсветки, которая в расчетах задается через фотоемкость гетероперехода C_L . В отличие от предыдущего случая теперь в вычислениях необходимо для каждого значения фотоемкости (для интенсивности коротковолнового света) находить соответствующий ей ход потенциального барьера [3,4]. Однако при этом следует иметь в виду, что в режиме холостого хода высота барьера будет составлять величину $\varphi_0 - U_{0c}$.

Вычисления проводились при тех же значениях параметров, что и в случае рис. 4. Величина $j_0 = L\gamma\eta$, определяемая только постоянной генерацией в Cu_2S , была принята равной 10 mA/cm^2 , а фотоемкость менялась в пределах $12.5\text{--}50 \text{ нФ}$. Как и ранее, вычисления

проводились для нескольких значений поверхностной концентрации центров рекомбинации на гетерогранице N_r , определяющих ее эффективную проводимость. Расчетные зависимости $U_{0c}(C_L)$ представлены на рис. 5. Хорошо видно качественное соответствие их экспериментальной кривой рис. 3.

Резкий начальный рост напряжения холостого хода при небольшом увеличении фотоемкости обусловлен ростом потока генерированных в Cu_2S носителей через границу раздела за счет уменьшения их рекомбинации на гетерогранице с ростом величины $\left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=0}$. Таким образом, уменьшение рекомбинации приводит к быстрому возрастанию левой части (6) при относительно небольшом увеличении j_T . Поэтому равенство (6) удовлетворяется при более высоких значениях U , чем в отсутствие дополнительной подсветки. Дальнейшее увеличение фотоемкости, а значит, и величины v_δ приводит к тому, что коэффициент $\frac{v_\delta}{v_\delta + s_\delta}$ при $v_\delta \gg s_\delta$ стремится к единице. Это значит, что почти все носители, генерированные длинноволновым светом в узкозонном Cu_2S и подошедшие к границе раздела, пересекают ее и попадают в квазинейтральную область CdS , создавая фотоэдс. Так как генерация в Cu_2S есть величина постоянная, дальнейший рост фотоемкости, обусловленный увеличением интенсивности коротковолновой подсветки, не приводит к заметному возрастанию потока носителей из Cu_2S через гетерограницу и росту U_{0c} . Однако за счет продолжающегося сокращения ширины потенциального барьера увеличивается величина обратного туннельно-рекомбинационного тока j_T [5]. Это приводит к тому, что равенство (6) удовлетворяется при более низких величинах U , поэтому U_{0c} начинает спадать с дальнейшим возрастанием фотоемкости.

4.3. Случай освещения фотоэлемента белым светом широкого диапазона

При расчете зависимости напряжения холостого хода от интенсивности неразложенного света (именно такой случай реализуется на практике) следует учитывать, что в отличие от двух случаев, рассмотренных выше, в формуле (6) меняется как скорость генерации носителей $L\gamma\eta$ в Cu_2S (за счет изменения длинноволновой компоненты белого света), так и фотоемкость (за счет изменения коротковолновой компоненты), от которой зависят коэффициент разделения носителей гетерограницей и величина j_T . Определив экспериментально зависимость $C_L = C_L(L')$, где L' — интенсивность белого света (см. вставку на рис. 6), при расчете эдс холостого хода каждому значению L' или $j_0 = L'\gamma\eta$ можно поставить в соответствие величину C_L .

Полученные таким образом зависимости напряжения холостого хода от фотоемкости, рассчитанные при различных значениях поверхностной концентрации (N_r) центров рекомбинации на гетерогранице (сечение захвата этих центров предполагалось, как и ранее, равным 10^{-19} м^2), представлены на рис. 6.

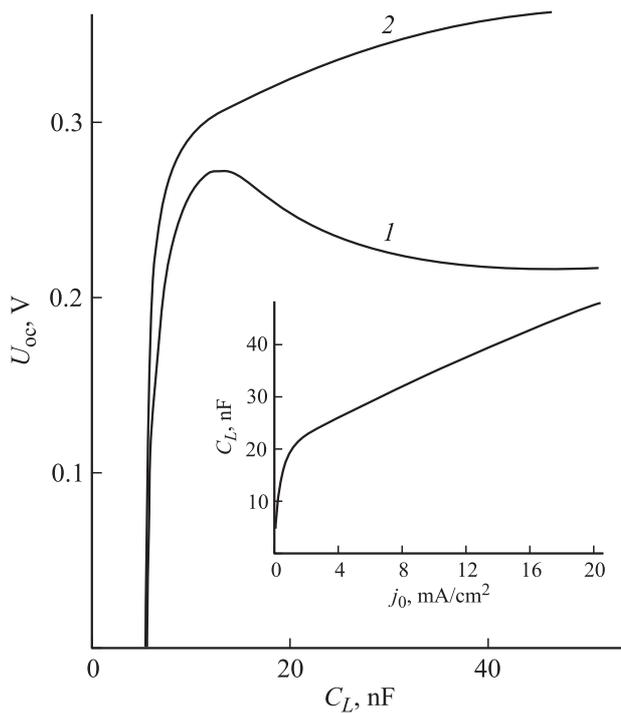


Рис. 6. Расчетная зависимость U_{oc} гетерофотоэлемента при освещении белым светом от его фотоемкости для двух значений $N_r = 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (кривая 1) и $N_r = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (кривая 2). На вставке — экспериментальная зависимость фотоемкости от величины $j_0 = L'\gamma\eta$ (L' — интенсивность белого света), измеренная для неидеальной гетероструктуры CdS-Cu₂S.

При достаточно большой концентрации ($N_r = 10^{18} \text{ м}^{-2}$) скорость рекомбинации оказывается настолько большой, что, как показывают расчеты, ток j_T , текущий через гетеропереход, ограничивается только прыжковой проводимостью в ОПЗ. При увеличении интенсивности возбуждающего белого света L' ширина барьера гетероперехода уменьшается, что приводит к росту фотоемкости и туннельного тока j_T . Это может привести к более быстрому росту правой части уравнения (6) по сравнению с ростом его левой части при увеличении L' и, следовательно, к уменьшению U_{oc} при росте фотоемкости (рис. 6, кривая 1).

Для концентрации $N_r = 10^{16} \text{ м}^{-2}$ скорость поверхностной рекомбинации будет меньшей, и граница раздела начинает существенно ограничивать ток j_T . Так как процесс рекомбинации на гетерогранице носителей заряда, движущихся по локализованным состояниям, не зависит от параметров барьера, при увеличении фотоемкости туннельно-рекомбинационный ток j_T возрастает слабее, чем в том случае, когда этот ток определяется только проводимостью ОПЗ. В этом случае при увеличении L' правая часть в уравнении (6) растет слабее левой и участка падения U_{oc} не наблюдается (рис. 6, кривая 2). Вместе с тем имеет место существенное ограничение роста эдс холостого хода и стремление этой величины к насыщению, что и наблюдается экспериментально (рис. 1, кривая 1). Как видно на рис. 6, расчетные кривые

хорошо соответствуют экспериментально полученным зависимостям, приведенным на рис. 1 (кривые 1, 2).

5. Заключение

Таким образом, показано, что зависимость эдс холостого хода неидеального гетероперехода от условий освещения можно рассчитать, учитывая прежде всего туннельно-рекомбинационные токи утечки, зависящие от формы потенциального барьера и скорости рекомбинации на гетерогранице. При этом снижение эдс фотоэлементов на основе неидеальных гетероструктур может быть объяснено и промоделировано при учете модели туннельно-рекомбинационного переноса. Главным источником потерь являются механизмы, связанные с прыжковой проводимостью по локализованным состояниям в области пространственного заряда. Показано, что снижение поверхностной концентрации центров рекомбинации N_r приводит к уменьшению потерь фотоэдс.

Список литературы

- [1] В.А. Борщак, Д.Л. Василевский. ФТП, **23**, 2076 (1989).
- [2] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1, с. 42 [Пер. с англ.: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford, Clarendon Press, 1971) v. 1].
- [3] D.L. Vasilevski. *Sensors Actuators A*, **55**, 167 (1996).
- [4] D.L. Vasilevski, M.S. Vinogradov, V.A. Barscak. *Appl. Surf. Sci.*, **103**, 383 (1996).
- [5] В.А. Борщак, В.А. Смынтына, А.П. Балабан, Е.В. Бритацкий, Н.П. Затовская. ФТП, **45**, 922 (2011).
- [6] T.S. Te Velde. *Sol. St. Electron.*, **16**, 1305 (1973).
- [7] М.С. Виноградов, В.А. Борщак, Д.Л. Василевский. *Электрон. техн., сер. 2, Полупроводниковые приборы*, **1** (185), 46 (1987).
- [8] V.A. Borschak. In: *Photoelectronics* (Odessa, Ukraine, 2002) v. 11, p. 92.

Редактор Т.А. Полянская

Illuminated nonideal heterojunction conductivity dependence on external bias

V.A. Borschak, V.A. Smyntyna, Ie.V. Brytavskiy, A.A. Karpenko, N.P. Zatovskaya

Odessa National University,
65082 Odessa, Ukraine

Abstract In the work the possibility of tunnel-recombination current transport model application for emf calculation of illuminated nonideal heterojunction is shown. The technique of photoexcitation with light of different spectral composition was used. The difference of emf on illumination dependences is explained. Heterojunction photo-emf was calculated taking into account the prevalence of tunnel-recombination mechanism of transport in the barrier region and potential barrier form changing shape upon exposure to light. It is shown, that emf dependencies calculated at various illumination intensities are in good agreement with those observed experimentally.