

РЕЛАКСАЦИЯ ФОТО-ЭДС В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ
 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}/\text{CdTe}$ Г.М.МАМЕДОВ, С.И.АМИРОВА
Бакинский Государственный Университет
E-mail: mhhuseyn@yahoo.co.uk

Путем электрохимического осаждения из водного раствора созданы пленочные гетероструктуры типа $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}/\text{CdTe}$. Исследованы влияние приложенного напряжения, режима термической обработки, а также интенсивности и длительности импульсного напряжения на кинетику фото-эдс. Установлено, что релаксация фото-эдс связана только с поверхностными состояниями, концентрация которой сильно зависит от степени поликристалличности осаждаемых структур.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные солнечные элементы на основе пленок CdTe обладают значительной высокой эффективностью (почти 16 %) несмотря на их поликристаллическую природу, [1, 2]. Насколько мы знаем, запрещенная зона буферного материала должна быть достаточно широкой [3]. Несмотря на большое различие (9%) постоянных кристаллической решетки поликристаллов CdS и CdTe, значительная близость их электронного сродства делает сульфид кадмия перспективным буферным материалом для солнечных элементов CdS/CdTe. Однако слабая чувствительность этих элементов в более коротковолновой части спектра требует замену буфера-CdS с альтернативным материалом, т.е. материалом с более высокой шириной запрещенной зоны. Перспективным широкозонным полупроводником для этих целей являются пленки $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ [4]. Тем не менее, несмотря на простоту технологии получения этих пленок, трудности при осаждении более низкоомных пленок $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}$ методом электрохимического осаждения требуют получения новых альтернативных материалов.

В настоящей работе нами, добавлением селена к пленкам $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ и целенаправленным контролем режима термической обработки (ТО), которое является общепринятой технологической процедурой для уменьшения флуктуаций на границе раздела, т.е. для увеличения эффективности гетероструктур на основе полупроводников типа A_2B_6 [5-7], изготовлены высокоэффективные фотоэлементы $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}/\text{CdTe}$. Исследованы особенности физических явлений, влияющих на долговременную релаксацию и величину фото-эдс в изучаемых структурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые в работе пленочные гетероструктуры $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1} / \text{CdTe}$ были образованы посредством метода электрохимического осаждения.

Электрохимическое осаждение пленок $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ осуществлялось на подложках из стекла со слоем In_2O_3 (0.5 – 0.6 мкм) из водного раствора, содержащего CdSO_4 (0.3 М), ZnSO_4 (0.7 М), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (5 мМ), SeO_2 (20 мМ), при комнатной температуре с помощью методики, описанной в [8]. Потенциал осаждения и плотность тока контролировались в пределах -0.7 В и 15 мА/см^2 . Толщина осажденных пленок в зависимости от длительности процесса осаждения составляла 0.5 – 0.8 мкм. Путем контроля кислотности реакции (рН) нам удалось целесообразно изменить удельное сопротивление пленок от 3000 до 120 Ом·см. Состав пленок устанавливали с помощью рентгеноспектрального анализа.

Электрохимическое осаждение пленок р-CdTe толщиной $1 \div 2$ мкм на подложках *стекло/In₂O₃/Cd_{0.4}Zn_{0.6}S_{0.9}Se_{0.1}* осуществлялось из водного раствора, содержащего соли кадмия (CdSO_4 (1.0 М)) и оксида теллура (TeO_2 (0.1 мМ)) с отрицательным потенциалом осаждения -0.6 В.

Для формирования тыльного контакта на протравленную поверхность в растворе бромметалона пленок CdTe термическим испарением осаждались пленки меди. Толщина тыльных контактов составляла 15 нм. Активная площадь полученных таким способом гетероструктур при оптимальных условиях достигала $\sim 0.5 \div 3 \text{ см}^2$.

В качестве источника света в работе использовались монохроматор МДР-12У с механическим модулятором, а также фотовспышка с длительностью импульсов $\sim 10^{-4}$ с. Все измерения кинетики фото-эдс гетероструктур проводились в области линейности люксамперных характеристик.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 представлены кинетика фото-эдс для гетероструктур $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}/\text{CdTe}$ до (рис. 1) и после термической обработки (ТО) (рис. 2) при различных режимах ($t = 100 - 300^\circ\text{C}$ и $\tau = 9$ мин). Освещение (с энергией квантов $h\nu \approx 1.44$ эВ) проводилось со стороны узкозонного полупроводника CdTe. Как видно из рис. 1, при освещении нетермообработанных структур фото-эдс быстро достигает максимальной величины ($> 10^{-4}$ с) и ее спад обладает медленным характером ($\sim 10^{-2}$ с). С увеличением интенсивности монохроматического света амплитуда фото-эдс растет немонотонно, т.е. обладает релаксационным характером (рис. 3, кривая 1). Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о значительной плотности поверхностных состояний на границе раздела гетеропереходов. Поэтому энергетическая диаграмма нетермообработанных структур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}/\text{CdTe}$ не может иллюстрироваться на основе модели Андерсона. Аналогичные эксперименты проводились авторами работ [9, 10]. Некоторые авторы, такой вид кинетики фото-эдс объясняли наличием диэлектрической прослойки на границе раздела гетеропереходов [9]. Но линейность вольтфарадных характеристик ($C^2 = f(U)$), а также неизменность характера кинетики фото-эдс при различных внешних напряжениях показывают отсутствие диэлектрической прослойки на границе раздела структур $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}/\text{CdTe}$. В других работах [10], авторами предложено, что релак-

сационный характер фото-эдс связан с определенным различием параметров кристаллической решетки контактирующих полупроводников. В нашем случае такая ситуация с первого взгляда кажется реальной. Но изменение характера кинетики после ТО противоречит этому. Так как, с увеличением температуры отжига (рис. 2) до 300°C , характер кинетики фотоэдс резко изменяется. Форма кинетики фото-эдс ни чем не отличается от формы светового импульса и сохраняется с изменением интенсивности светового импульса и еще, амплитуда фото-эдс линейно растет с увеличением интенсивности светового импульса (рис.3, кривая 2). Освещение при этом со стороны In_2O_3 или со стороны CdTe очень мало изменяет формы кривых. Все эти результаты показывают, что существование значительной плотности поверхностных состояний на границе раздела изучаемых структур не связано с различиями постоянных кристаллической решетки $\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ и CdTe , а явно с другими причинами.

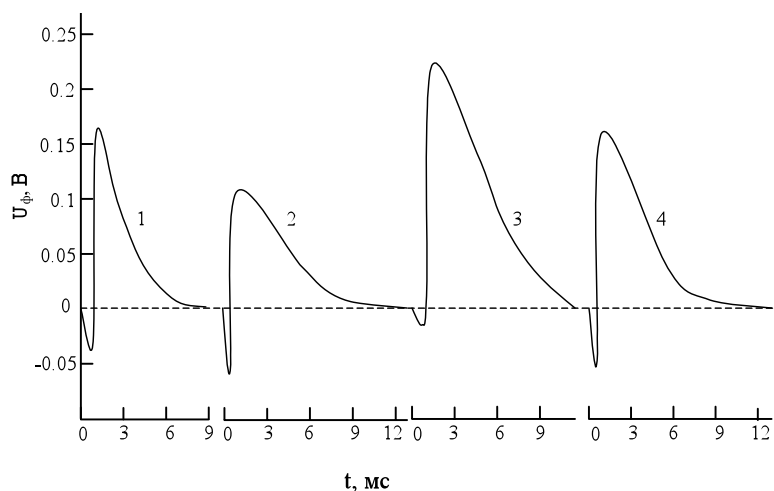


Рис. 1. Кинетика фото-эдс нетермообработанных структур $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1} / \text{CdTe}$ при освещении со стороны CdTe с $h\nu \approx 1.44$ эВ. Ф, Лк: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20

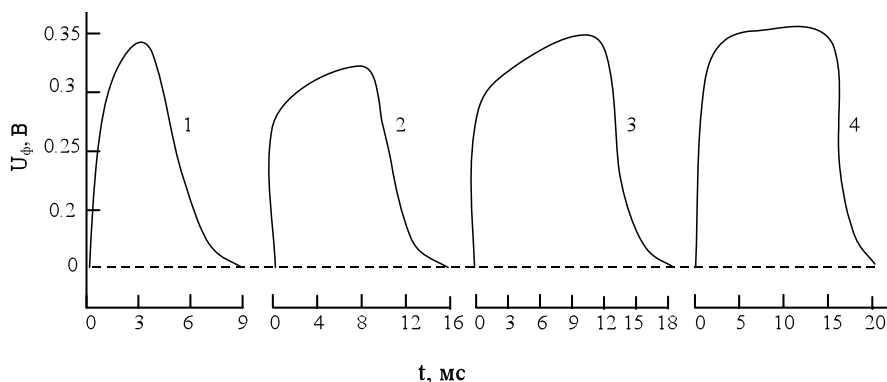


Рис.2. Кинетика фото-эдс структур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}/\text{CdTe}$ в зависимости от режима ТО при освещении со стороны CdTe с $h\nu \approx 1.44$ эВ. $t, ^{\circ}\text{C}$: 1 – 100; 2 – 180; 3 – 230; 4 – 300 $\tau = 9$ мин

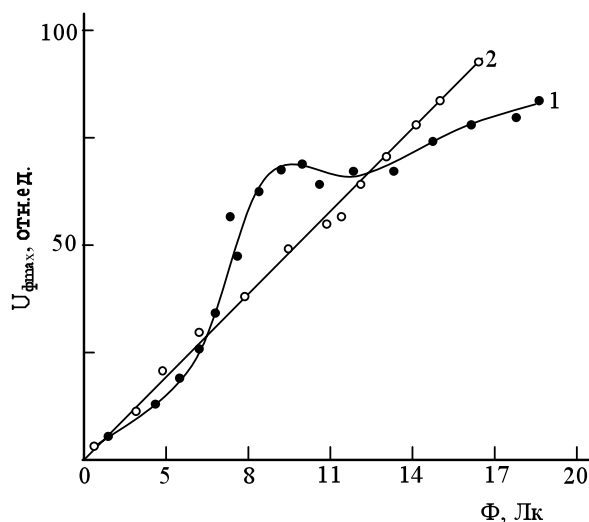


Рис.3

Зависимость амплитуды фото-эдс структур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}/\text{CdTe}$ от интенсивности монохроматического света до (1) и после ТО (2).

По нашему мнению причина этого явления с одной стороны связана с поликристалличностью контактирующих материалов, а с другой стороны, адсорбцией кислорода [11, 12], т.е. граница раздела структур состоит из наногетероструктурных островков, с различными физическими свойствами. Непосредственно, после осаждения их геометрический размер кажется очень малым. При освещении структур свет в этих наногетероструктурах поглощается не одно характерно. Поэтому высота потенциального барьера и фотоэдс в них будет различна, т.е. фото-эдс общей матрицы гетеросистем определяется суммой фото-эдс отдельных наноструктур. Неодинаковые знаки напряжений наноструктур приводят к малому значению и релаксации напряжения общей матрицы. Термическая обработка структур резко изменяет геометрический размер и проводимость этих островков. С увеличением температуры и длительности ТО кислородные атомы, расположенные между островками, резко десорбируются и геометрические размеры наноструктур увеличиваются. При определенном режиме ТО ($t = 300^\circ\text{C}$ и $\tau = 9$ мин) эти островки, благодаря десорбированию кислорода присоединяются и наноструктуры показывают себя как единое. Резкое уменьшение поверхностных состояний на границе раздела уменьшает флуктуацию потенциала, и поэтому гетеросистема показывает себя как идеальный гетерокontakt.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aramoto T., Kumazawa S., Higuchi H., Arita T., Shibutani S., Nishio T., Nakajima J., Tsuji M., Hanafusa A., Hibino T., Omura K., Ohyama H., Muronzo M., Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 6304.
2. Durose K., Edwards P.R., Halliday D.P. J. Cryst. Growth 197 (1999) 733.
3. Milnes A.G. and Feucht D.L. Heterojunctions and metal-semiconductor junctions, Academic Press, New York/London, 1972.

4. Razykov T.M., Kadyrov B.Kh., Khodyaeva M.A. Phys.Stat.Sol. (a), 91, 87 (1985).
5. Lincot D. Thin Solid Films 487 (2005) 40.
6. Kapur V.K., Basol B.M. and Tseng E.S. Solar Cells 21 (1987) 65.
7. Balakrishnan K.S., Rastogi A.C. Sol. Energy Mater. 20 (1990) 17.
8. Abdinov A.Sh., Mamedov H.M., Amirova S.I. Thin Solid Films, 511-512 (2006) 140.
9. Бакуева Л.Г., Ильин В.И., Мусихин С.Ф., Рабизо О.В., Шик А.Я. ФТП, 16 (1982) 1416.
10. Шик А.Я. ФТП, 16 (1982) 1411.
11. Mamedov H.M., Gasanov G.A. and Amirova S.I. Inorganic Materials 41 (2005) 276.
12. Abdinov A.Sh., Mamedov H.M., Hasanov H.A., Amirova S.I. Thin Solid Films 480-481 (2005) 388.

**In₂O₃/Cd_{0.4}Zn_{0.6}S_{0.9}Se_{0.1}/CdTe HETEROSTRUKTURLARINDA
FOTO-ELEKTRİK HƏRƏKƏT QÜVVƏSİNİN RELAKSASIYASI**

H.M.MƏMMƏDOV, S.İ.ƏMİROVA

XÜLASƏ

Məhluldan elektrokimyəvi çökdürmə üsulu ilə In₂O₃ / Cd_{0.4}Zn_{0.6}S_{0.9}Se_{0.1} / CdTe tipli nazik təbəqəli heterostrukturlarında hazırlanmışdır. Xarici gərginliyin, termik emal rejiminin, həmçinin işıq impulsu intensivliyinin və davam etmə müddətinin fotoelektrik hərəkət qüvvəsinin kinetikasına təsirləri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, fotoelektrik hərəkət qüvvəsinin relaksasiyası yalnız konsentrasiyası çökdürülmüş strukturların polikristallik dərəcə-sindən asılı olan səthi hallarla bağlıdır.

**RELAXATION OF PHOTO-EMF IN HETEROJUNCTIONS
OF In₂O₃/Cd_{0.4}Zn_{0.6}S_{0.9}Se_{0.1}/CdTe**

H.M.MAMEDOV, S.I.AMIROVA

SUMMARY

Thin film heterojunctions of In₂O₃/Cd_{0.4}Zn_{0.6}S_{0.9}Se_{0.1}/CdTe are prepared by the method of electrochemical deposition from aqueous solution. The effect of applied voltage, annealing regime, and also intensity and duration of light pulse on the photo-emf kinetics have been investigated. It is established, that relaxation of photo-emf is due only to surface states, concentration that strongly depends on the polycrystalline degree of the deposited structures.