

УДК 621.315.592

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}/\text{Cu}_2\text{Se}$,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ****АБДИНОВ А.Ш., МАМЕДОВ Г.М., АМИРОВА С.И.**

*Бакинский Государственный Университет, Баку,
ул. З.Халилова 23, 370148, тел: 99412-39-73-73;
e-mail: mhhuseyng@yahoo.co.uk*

Методом электрохимического осаждения изготовлены солнечные элементы на основе гетеропереходов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}/\text{Cu}_2\text{Se}$. Изучены зависимости их электрических и фотоэлектрических свойств от режима термической обработки. Установлено, что ТО снижает величину туннельного тока почти на два порядка. Определен оптимальный режим ТО ($t = 200^\circ\text{C}$ и $\tau = 6$ мин), обеспечивающий максимальную фоточувствительность исследуемых гетеропереходов ($I_{sc} \approx 11,2$ мА/см², $U_{oc} \approx 612$ мВ, $\eta = 10,7\%$).

В современной оптоэлектронике интерес к изучению гетероструктур типа $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{VI}}/\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (А – Cd, Zn; В – S, Se, Te) значительно возрос [1-3]. Это явление связано с получением высокого значения коэффициента полезного действия (13% на 1 см²) тонкопленочных фотоэлементов, созданных на основе данных гетероструктур.

Существуют различные способы изготовления гетеропереходов $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{VI}}/\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, а именно, такие, как осаждение из паровой фазы, катодное распыление, химическое осаждение методом пульверизации, квазистационарное напыление и др. Но из-за трудностей, возникающих при управлении технологическим процессом, использование этих методов в настоящее время не так актуально. С этой целью, благодаря своей простоте и низкой стоимости, более часто используется метод электрохимического осаждения из раствора [4,5].

В настоящей работе нами изучены вольтамперные (ВАХ), вольтфарадные (ВФХ) характеристики и спектральное распределение тока короткого замыкания (СРТ) солнечных элементов (СЭ) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}/\text{Cu}_2\text{Se}$ при различных режимах термической обработки (ТО) на открытом воздухе ($t = 100 \div 400^\circ\text{C}$ в течение $1 \div 20$ мин). Коэффициент полезного действия (η), напряжение холостого хода (U_{oc}) и плотность тока короткого замыкания (I_{sc}) были определены при значении мощности светового потока $W = 100$ мВт/см².

Для изготовления гетеропереходов бралась стеклянная подложка со слоем In_2O_3 толщиной 1 мкм, на которую из водного раствора $\text{CdSO}_4(0.2 \text{ M}) + \text{ZnSO}_4(0.5 \text{ M}) + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(10 \text{ mM}) + \text{SeO}_2(1 \text{ mM})$ электрохимическим способом осаждались пленки $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ при комнатной температуре с помощью методики, описанной в [6]. При этом потенциал осаждения и плотность тока контролировались в пределах $-0.2 \div 0.4$ В и $20 \div 25$ мА/см², соответственно, а толщина полученных пленок, в зависимости от длительности процесса осаждения, составляла 2 – 3 мкм для различных образцов. Затем слои повторно погружались в химический раствор, содержащий соли меди ($\text{CuCl}_2 - 10 \text{ mM}$) и оксид селена ($\text{SeO}_2 - 0.5 \text{ mM}$). Потенциал осаждения и плотность тока при этом варьировались в пределах $-0.1 \div 0.2$ В и $15 \div 22$ мА/см²,

соответственно. В результате протекающей реакции на поверхности стекло/ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$ образовался слой $p\text{-Cu}_2\text{Se}$ толщиной $1 \div 2$ мкм.

В качестве материалов для токовых контактов использовались металлический индий или серебряная паста. При этом омичность контактов проверялась по ВАХ, снятой на характеристографе. Активная площадь полученных гетероструктур достигала $1 \div 1.5 \text{ см}^2$.

На основе проведённых измерений стационарных вольтамперных характеристик установлено, что изучаемые СЭ обладают выпрямляющими свойствами, причем значение коэффициента выпрямления непосредственно зависит от температуры и длительности термической обработки. Пропускное направление реализуется при положительной полярности внешнего смещения на пленке $p\text{-Cu}_2\text{Se}$.

На рис. 1 приведены темновые ВАХ, типичные для солнечных элементов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}/\text{Cu}_2\text{Se}$ при 300 К. Из рисунка видно, что осажденные СЭ обладают малым значением коэффициента выпрямления ($k = 20 \div 25$).

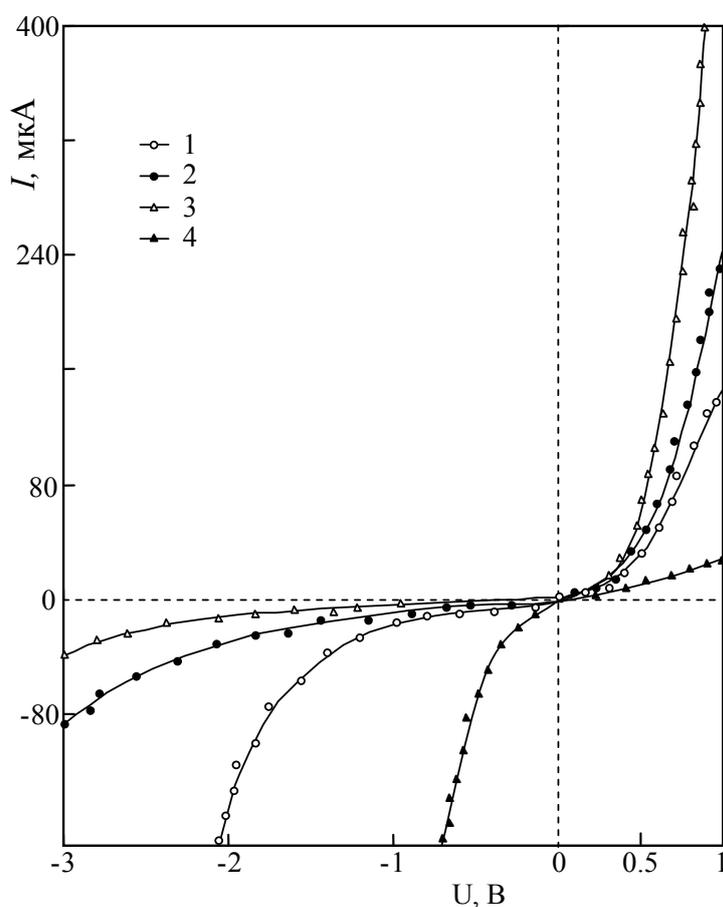


Рис. 1. Темновые ВАХ гетероструктур $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}/\text{Cu}_2\text{Se}$ после ТО при различных режимах:

t , °С: 1 – 0; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 250;

τ , мин: 1 – 0; 2 – 3; 3 – 6; 4 – 10.

Их выпрямляющие свойства улучшаются с повышением температуры термообработки. Максимальное значение выпрямления ($k = 1200 \div 1300$) наблюдается после термической обработки на воздухе при температуре $t = 200^\circ\text{C}$ в течение $\tau = 6 \div 7$ минут. При этом шунтирующее сопротивление СЭ резко уменьшается, что указывает на интенсивную кристаллизацию контактирующих пленок и формирование перехода. Однако, более длительная термообработка при высоких температурах ($t \geq 250^\circ\text{C}$,

$\tau = 10 \div 11$ мин) приводит к уменьшению значения коэффициента выпрямления. Симметричность темновых ВАХ изучаемых структур в области малых напряжений, показанная на рисунке, свидетельствует о том, что ток при малых напряжениях определяется не инжекцией, а равновесной проводимостью.

Экспоненциальный участок ВАХ в области напряжений до 0.5 В достаточно хорошо описывается уравнением $I = I_0 \exp(eU/\beta kT)$, при $\beta = 1.2 - 2$, что указывает на генерационно-рекомбинационные процессы в области пространственного заряда, а линейная часть ВАХ позволяет определить токовое напряжение отсечки для изучаемых гетероструктур, которое составляет $V_d = 0.42$ В.

В обратном направлении, при относительно низких напряжениях ($V \leq 2.3 \div 3$ В) ВАХ изучаемых СЭ подчиняется линейному закону, а при больших обратных напряжениях происходит мягкий пробой, свидетельствующий в пользу туннельного механизма обратного тока. Темновой ток насыщения, определяемый по линейному участку ВАХ в пропускном направлении в области нулевого напряжения, не превосходит 10^{-6} А/см². Это говорит о малой равновесной концентрации дырок, участвующих в проводимости.

ВФХ элементов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}/\text{Cu}_2\text{Se}$, построенные в координатах $C^{-2} = f(V)$, при относительно малых обратных напряжениях имеют линейный характер, что является прямым признаком резкого перехода. Из ВФХ было определено емкостное напряжение отсечки $V_d = 0.45$ В (рис.2).

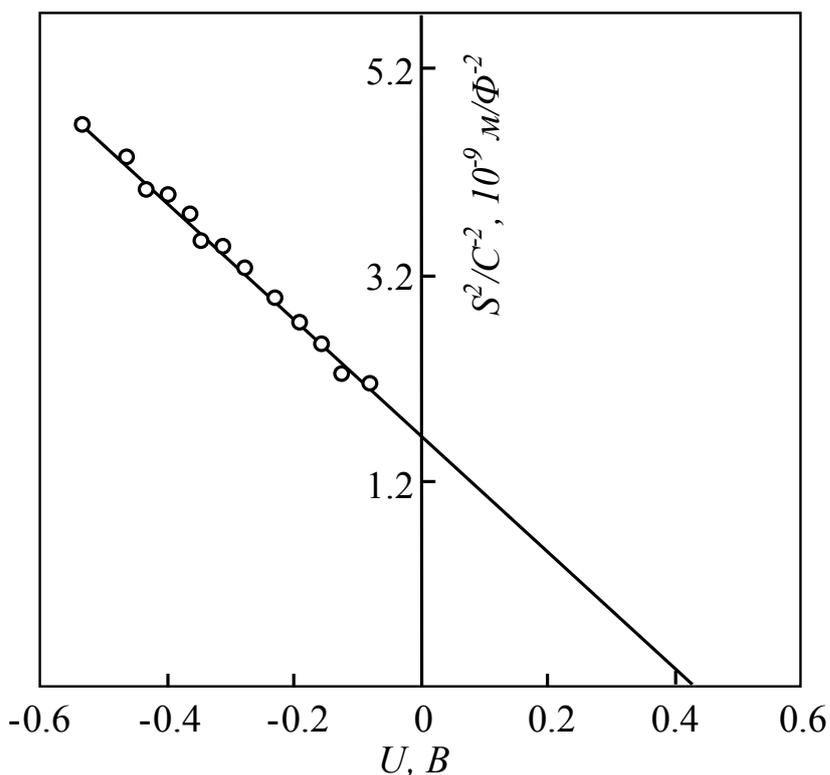


Рис. 2. Вольтфарадные характеристики солнечных элементов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}/\text{Cu}_2\text{Se}$, подвергнутых термической обработке при $t = 200^\circ\text{C}$ и $\tau = 6$ мин

Анализ ветвей ВАХ и ВФХ изучаемых СЭ свидетельствует о том, что туннелирование носителей заряда происходит не во всей области гетерограницы, а только через определенные узкие каналы. Причиной возникновения таких каналов

туннелирования, может быть наличие поверхностных зарядов на границе изучаемых гетероструктур [7].

На рис.3 приведены спектральные распределения плотностей фототока короткого замыкания СЭ. До проведения ТО все образцы проявляли слабую фоточувствительность во всем спектральном диапазоне (кривая 1). При освещении имитатором солнца мощностью $W = 100 \text{ мВт/см}^2$ нетермообработанные СЭ имели следующие фотоэлектрические параметры: $I_{sc} \approx 3.5 \text{ мА/см}^2$, $U_{oc} \approx 0.5 \text{ В}$, $\eta = 6.46 \%$.

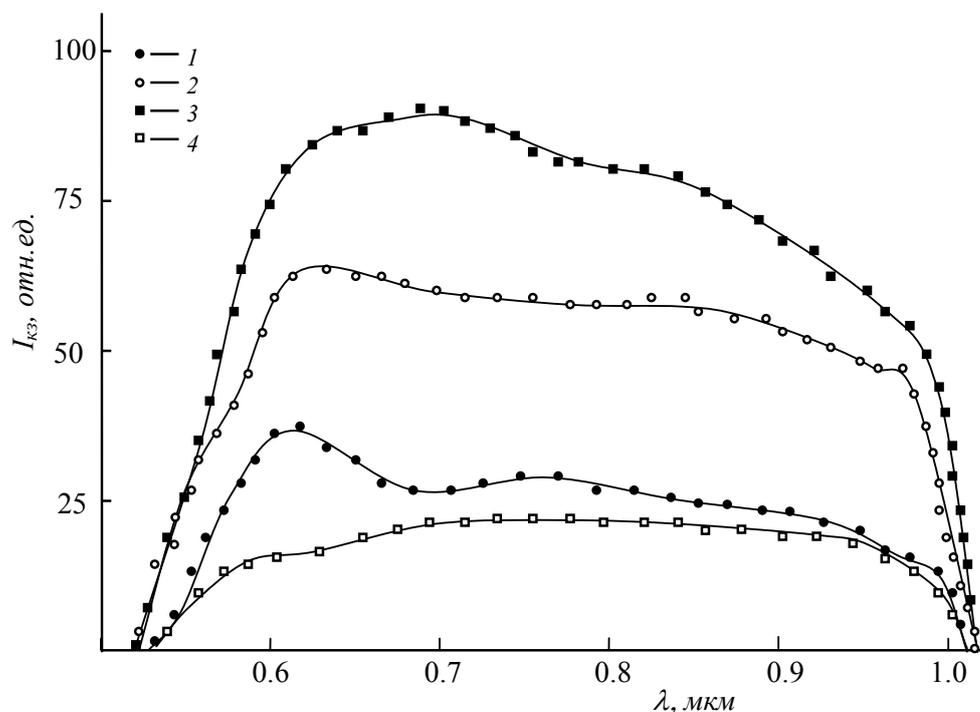


Рис. 3. Спектральные распределения тока короткого замыкания солнечных элементов $\text{SnO}_2/\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}/\text{CdTe}$, снятые до (1) и после термической обработки (2 – 4):

$t, ^\circ\text{C}$: 2 – 150, 3 – 200, 4 – 300

$\tau, \text{мин}$: 2 – 3, 3 – 6, 4 – 20

Отжиг на воздухе приводил к значительному увеличению фоточувствительности пленочных элементов. После ТО при $t = 200^\circ\text{C}$ и $\tau = 6$ мин элементы обладали следующими значениями плотности фототока короткого замыкания, напряжения холостого хода и коэффициента полезного действия: $I_{sc} \approx 11,2 \text{ мА/см}^2$, $U_{oc} \approx 612 \text{ мВ}$, $\eta = 10.7 \%$, соответственно.

Из спектральных зависимостей видно, что коротковолновый максимум обусловлен поглощением в $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$, а длинноволновая граница фоточувствительности соответствует ширине запрещенной зоны пленок p- Cu_2Se ($E_g = 1.25 \text{ эВ}$). Последующий отжиг СЭ на воздухе при $t \geq 250^\circ\text{C}$ и $\tau \geq 15$ мин приводит к резкому уменьшению фоточувствительности (кривая 4). Очевидно, эти изменения связаны с процессами десорбции и адсорбции кислорода на межзеренных границах поликристаллической структуры [8, 9].

В заключение можно сказать, что, подбирая оптимальные режимы электрохимического осаждения и ТО, единым технологическим циклом можно изготовить экономически выгодные пленочные солнечные элементы $\text{SnO}_2/\text{Cd}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{S}/\text{CdTe}$, параметры которых не уступают своим аналогам,

существующим в настоящее время.

1. С.Ю.Павлец, Ю.Н.Бобренко, А.В.Комащенко, Т.Е.Шенгелия.// ФТП.-2001.- т.35. - №5.-ст. 626-628.
2. R.S. Mane, S.P. Kajve, C.D. Lokhande and Sung-Hwan Han.// Vacuum.-2006.- v.80.- № 6.- p.631-635.
3. Ю.Н.Бобренко, А.М. Павелец, С.Ю.Павлец, В.М.Ткаченко.// Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.-1996.- в.31.- ст.74.
4. G. Mattsson, L. Nyholm and A. Olin.// J. Electroanalytical Chemistry.-1994.- v.379. -№1-2.- p. 49-61.
5. B. Pejova and I. Grozdanov.// J. of Solid State Chemistry.-2001.- v.158.- №1.- p.49-54.
6. А.Ш.Абдинов, Г.М.Мамедов, С.И.Амирова.//AMEA xabarları .-2005.-т.25.- №2.-ст.88-92.
7. Б.Л.Шарма, Р.Л.Пурохит. Полупроводниковые гетеропереходы (М., Радио и связь, 1979).
8. Г.М.Мамедов, Г.А.Гасанов, С.И.Амирова.// Неорганические материалы. -2005.-т. 41.- ст. 276-280.
9. A.Sh.Abdinov, H.M.Mamedov, H.A.Hasanov, S.I.Amirova.// Thin Solid Films.- 2005.- v.480-481.-p.388-392.

MƏHLULDAN ELEKTROKİMYƏVİ ÇÖKDÜRMƏ ÜSULU İLƏ ALINMIŞ

$\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}/\text{Cu}_2\text{Se}$ HETEROKEÇİDLƏRİNİN ELEKTRİK VƏ FOTOELEKTRİK XASSƏLƏRİ

ABDİNOV Ə.Ş., MƏMMƏDOV H.M., ƏMİROVA S.İ.

Məhluldan elektrokimyəvi çökdürmə üsulu ilə $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}/\text{Cu}_2\text{Se}$ heterokeçidləri əsasında günəş elementləri hazırlanmışdır. Elementlərin elektrik və fotoelektrik xassələri termik emal rejimindən asılı olaraq öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, termik emal tunel cərəyanlarını iki tərtibdən çox azaldır. Heterokeçidlərin maksimal həssaslığı üçün ($I_{sc} \approx 11,2 \text{ mA/sm}^2$, $U_{oc} \approx 612 \text{ mV}$, $\eta = 10.7 \%$) optimal termik emal rejimi seçilmişdir ($t = 200^\circ\text{C}$ və $\tau = 6 \text{ dəq}$).

ELECTRICAL AND PHOTOELECTRICAL PROPERTIES OF $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}/\text{Cu}_2\text{Se}$ THIN FILM HETEROJUNCTIONS PREPARED BY THE METHOD OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION

ABDINOV A.SH., MAMEDOV H.M., AMIROVA S.I.

The solar cells were manufactured by the method of electrochemical deposition on the basis of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2}/\text{Cu}_2\text{Se}$ heterojunctions. The dependences of their electrical and photoelectrical properties on the thermal annealing regime are investigated. It is established that thermal annealing reduces the tunnel current values almost on two orders of magnitude. The optimum regime of thermal annealing ($t = 200^\circ\text{C}$ and $\tau = 6 \text{ min}$) providing the maximal photosensitivity of investigated heterojunctions ($I_{sc} \approx 11,2 \text{ mA/cm}^2$, $U_{oc} \approx 612 \text{ mV}$, $\eta = 10.7 \%$) is determined.