

## Aktywność defektów w pomiarach elektrycznych i optycznych złączy fotowoltaicznych na bazie CdTe

**Streszczenie.** W niniejszym artykule przedstawione zostały wyniki badań defektów w strukturach fotowoltaicznych na bazie CdTe, otrzymanych techniką epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). Do charakteryzacji defektów w badanych złączach wykorzystano różne metody pomiarowe, takie jak: charakterystyki prądowo-napięciowe, niestecjonarna spektroskopia głębokich poziomów (DLTS) i fotoluminescencja (PL), mierzone w szerokim zakresie temperatur. Pokazano, że sprawności badanych diod są stosunkowo niskie, na co mają wpływ defekty występujące w ich strukturze. W oparciu o wyniki pomiarów widm DLTS i PL wyznaczono parametry defektów oraz określono źródło ich pochodzenia.

**Abstract.** In this article the results of investigations of defects in photovoltaic structures based on CdTe grown by the molecular beam epitaxy (MBE) technique have been presented. For the characterization of defects in the studied junctions various measurement methods have been used, such as: current-voltage characteristics, deep level transient spectroscopy (DLTS) and photoluminescence (PL), measured in a broad temperature range. It has been shown that the efficiency of the investigated diodes are relatively low, what is caused by the defects present in their structure. Based on the results of the DLTS- and PL spectra the parameters of defects have been determined and their possible origin has been discussed. (Activity of defects in the electrical- and optical measurements of photovoltaic junctions based on CdTe).

**Słowa kluczowe:** fotowoltaika, CdTe, charakterystyki I-V, fotoluminescencja, technika DLTS.

**Keywords:** photovoltaics, CdTe, I-V characteristics, photoluminescence, DLTS technique.

### Wprowadzenie

Na całym świecie obserwujemy wzrost zainteresowania odnawialnymi źródłami energii. Ogromne nadzieje upatruje się w energetyce słonecznej. Jedną z metod wykorzystywania energii emitowanej przez Słońce jest konwersja fotowoltaiczna. Technologia ta jest przyjazna dla środowiska i nie wymaga zasilania, dlatego sprawdza się w miejscach trudno dostępnych oraz znacznie oddalonych od linii energetycznych. Fotowoltaika wydaje się bardzo atrakcyjną alternatywą wobec tradycyjnych sposobów wytwarzania energii elektrycznej. Naukowcy na całym świecie pracują nad zredukowaniem kosztów produkcji, a także wytworzeniem ogniw fotowoltaicznych o coraz lepszych parametrach. Również ta praca zajmuje się tym zagadnieniem.

Kluczowym dokonaniem w dziedzinie fotowoltaiki były ogniwa słoneczne oparte na krzemie, które zdominowały rynek baterii słonecznych. Atrakcyjną konkurencją wobec nich wydają się struktury cienkowarstwowe na bazie związków z grupy  $A^IVB^VI$ . Przykładem takich cienkowarstwowych struktur fotowoltaicznych są komórki słoneczne oparte na tellurku kadmu (CdTe). Materiał ten posiada unikalne właściwości w kontekście zastosowania w fotowoltaice. Przede wszystkim cechuje się prostą przerwą energetyczną o wartości optymalnej ze względu na rozkład widmowy promieniowania słonecznego [1]. Ponadto wyróżnia się wysokim współczynnikiem absorpcji ok.  $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  dla energii fotonów większej od przerwy wzbronionej CdTe. Dlatego cienka warstwa CdTe może zaabsorbować aż 99% fotonów o tych energiach [2]. Na bazie tego materiału udało się wytworzyć ogniwa słoneczne o rekordowych sprawnościach, wynoszących nawet 21% [3], jednak granica teoretyczna, która dla tego materiału wynosi 28% [4], nie została jeszcze osiągnięta. Z tego powodu, wciąż trwają prace badawcze dotyczące struktur na bazie tego półprzewodnika, mające na celu poprawienie uzyskanych rezultatów. Obecnie komercyjnie stosowane są ogniwa  $p\text{-CdTe}/n\text{-CdS}$  [5], jednak niedopasowanie sieciowe związków CdTe i CdS jest bardzo duże (ponad 10% [6]), co może powodować powstawanie defektów, które wpływają na obniżenie sprawności takich ogniw. Mniejszą wartością niedopasowania sieciowego cechują się półprzewodniki CdTe oraz ZnTe – 6,2% [6], gdzie wartość niedopasowania

można jeszcze zmniejszyć stosując warstwę przejściową z kryształu mieszanego CdZnTe. W związku z powyższym dobrym pomysłem na ogniwa słoneczne wydają się być struktury półprzewodnikowe  $p\text{-ZnTe}/i\text{-CdTe}/n\text{-CdTe}$ , a także  $p\text{-ZnTe}/\text{CdZnTe}:\text{Mg}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}/n\text{-CdTe}$ , które są przedmiotem badań tej pracy.

### Badane próbki

Ogniwa fotowoltaiczne na bazie CdTe z absorberem niedomieszkowanym (samoistnym)  $i\text{-CdTe}$ , a także z absorberem  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ , o kilku różnych zawartościach Mg, zostały wyhodowane na podłożu półizolującym GaAs techniką epitaksji z wiązek molekularnych (MBE).

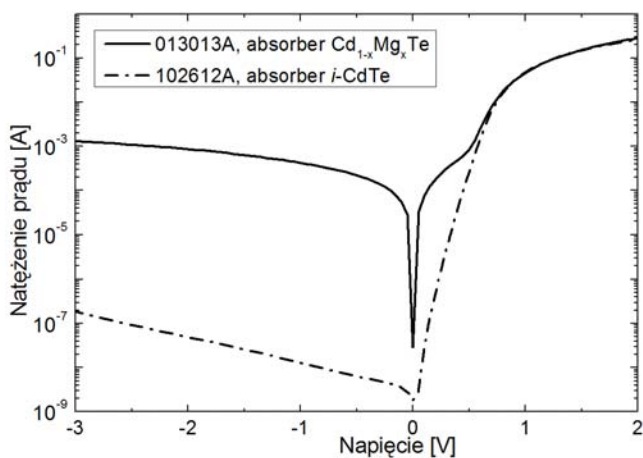
Struktura złączy z absorberem  $i\text{-CdTe}$  jest następująca: podłoże GaAs o orientacji (100), gruba warstwa buforowa CdTe: I typu  $n$  (grubość 14  $\mu\text{m}$ ), niedomieszkowany absorber  $i\text{-CdTe}$  o grubości 6  $\mu\text{m}$  oraz warstwa typu  $p\text{-ZnTe}$  domieszkowana azotem (grubość 1,5  $\mu\text{m}$ ). Z kolei złącza z absorberem zawierającym magnez ( $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ ) zbudowane są następująco: podłoże GaAs o orientacji (100), gruba warstwa buforowa typu  $n\text{-CdTe}$ : I (14  $\mu\text{m}$ ), warstwa  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$  o grubości 2  $\mu\text{m}$  o zawartości Mg 0,26%, cienka warstwa przejściowa CdZnTe:Mg o grubości 100 nm oraz warstwa typu  $p\text{-ZnTe}$ :N (1,5  $\mu\text{m}$ ). Koncentracja domieszek zarówno w warstwie  $n\text{-CdTe}$ , jak i w  $p\text{-ZnTe}$  w analizowanych próbkach znajduje się na poziomie  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Do wytworzonych struktur doprowadzono kontakty omowe: indowy do warstwy CdTe typu  $n$  oraz złoty do warstwy ZnTe typu  $p$ .

### Wyniki badań

Defekty w badanych złączach fotowoltaicznych były badane zarówno metodami optycznymi jak i elektrycznymi. W pomiarach elektrycznych kluczową rolę odgrywała jakość wykonanych kontaktów omowych, którą zweryfikowano na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych ( $I\text{-}V$ ). Rysunek 1 przedstawia wyniki tych pomiarów dla dwóch wybranych złączy, różniących się materiałem warstwy absorbera.

Pomiary  $I\text{-}V$  ogniw  $p\text{-ZnTe}/i\text{-CdTe}/n\text{-CdTe}$  pokazały, iż mają one silne właściwości prostujące, na co wskazuje wysoka wartość współczynnika prostowania ( $\sim 1,5 \cdot 10^6$  dla napięcia równego  $\pm 2 \text{ V}$ ), podczas gdy złącza

$p$ -ZnTe/CdZnTe:Mg/Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te/ $n$ -CdTe mają nieco gorsze właściwości prostujące - niższy współczynnik prostowania ( $\sim 3 \times 10^3$  dla napięcia równego  $\pm 2$  V). Oprócz tego wyznaczono podstawowe parametry elektryczne diod takie jak: rezystancja szeregową ( $R_s$ ) czy współczynnik idealności ( $n$ ). Wartości  $R_s$  nie są duże (rzędu pojedynczych  $\Omega$ ), co również dobrze świadczy o jakości wykonanych złączy. Wielkości współczynników idealności złączy ( $n$ ) dla diody z absorberem  $i$ -CdTe oraz Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te wynoszą odpowiednio  $n_{i-CdTe} = 1,72$  oraz  $n_{Cd_{1-x}Mg_xTe} = 1,33$ . Zatem są dalekie od wartości  $n = 1$  opisującej diodę idealną. Na tej podstawie wywnioskowano, że oprócz standardowej termoemisji nośników ładunku ponad barierą potencjału, w badanych złączach występują dodatkowe mechanizmy transportu prądu, związane najprawdopodobniej z procesami rekombinacji na poziomach pułpkowych występujących w pasmie wzbronionym badanych diod. Należy podkreślić, że w przypadku złącza z absorberem Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te, współczynnik  $n$  jest mniejszy i na tej podstawie można wnioskować o mniejszym wkładzie procesów pułpkowania nośników ładunku w transporcie prądu.

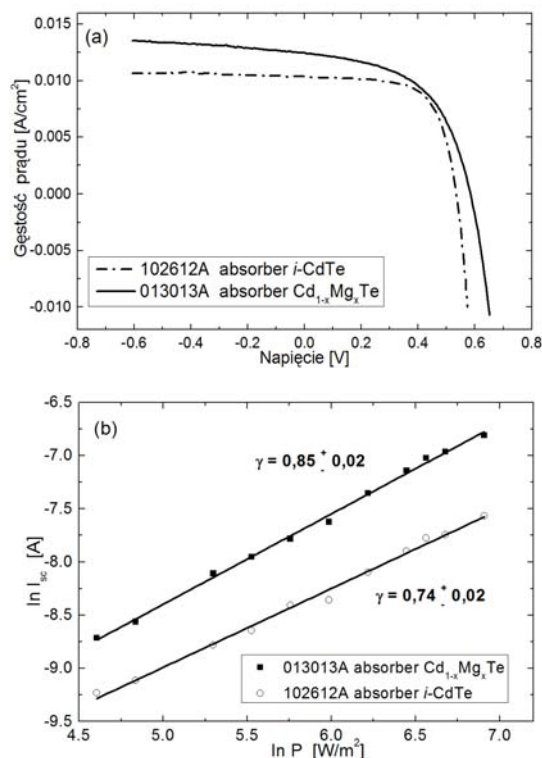


Rys. 1. Ciemne charakterystyki prądowo-napięciowe dla wybranych złączy różniących się materiałem warstwy absorbera

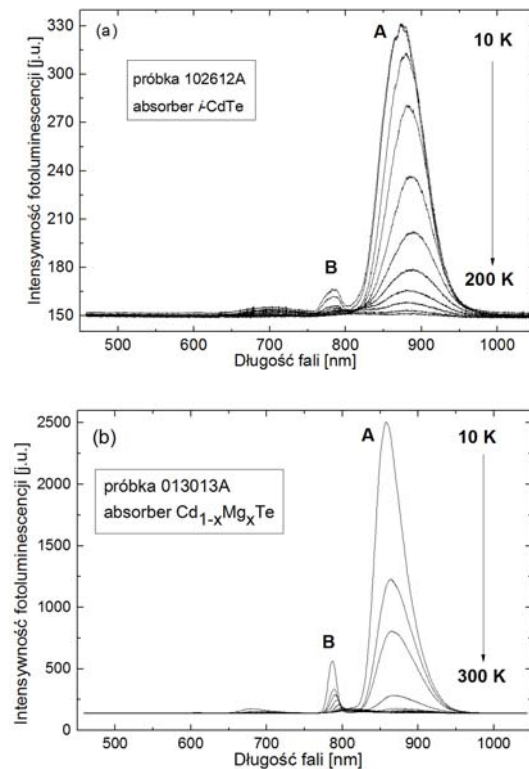
Oprócz badania defektów w złączach na bazie CdTe została przeprowadzona charakteryzacja fotowoltaiczna wytworzonych struktur w oparciu o pomiary charakterystyk  $I$ - $V$  jasnych, przy oświetleniu o natężeniu 1-słońca (AM1.5). Rysunek 2a przedstawia rezultaty tych pomiarów dla dwóch wybranych diod, różniących się materiałem warstwy absorbera. Pokazuje on, iż badane złącza przetwarzają energię świetlną na prąd elektryczny. Na podstawie tych pomiarów oraz tzw. modelu dwudiodowego złącza określono standardowe parametry fotowoltaiczne dla badanych ogniw słonecznych takie, jak prąd zwarcia ( $I_{sc}$ ) czy sprawność złączy ( $\eta$ ). Uzyskane w przypadku badanych diod wyniki pokazały, że ich wydajności są stosunkowo niskie, tj. nie przekraczają 5%. Wykonano również pomiary jasnych charakterystyk  $I$ - $V$  przy różnej intensywności oświetlenia, a następnie wyznaczono zależność prądu zwarcia w funkcji natężenia promieniowania,  $P$ , padającego światła. Rysunek 2b przedstawia wyniki tych eksperymentów dla wybranych diod różniących się materiałem warstwy absorbera.

Z wykresu zależności  $\ln I_{sc}$  w funkcji  $\ln P$  (rys. 2b), określono wartość współczynnika  $\gamma$ , określającego typ procesu rekombinacji w złączu, biorąc pod uwagę relację wiążącą ze sobą prąd zwarcia i natężenie promieniowania padającego światła:  $I_{sc} \sim P^\gamma$  [7]. Uzyskane wartości parametru  $\gamma$  zawierają się w przedziale od 0,5 do 1 w przypadku wszystkich badanych złączy, co świadczy o tym,

że występują w nich prądy związane z procesami pułpkowania nośników ładunku z udziałem defektów występujących w ich strukturze [7].



Rys. 2. a) Jasne charakterystyki  $I$ - $V$  zmierzone przy oświetleniu o mocy  $100 \text{ mW/cm}^2$  dla dwóch wybranych złączy różniących się materiałem warstwy absorbera; b) zależność prądu zwarcia ( $I_{sc}$ ) w funkcji natężenia promieniowania padającego światła ( $P$ ) dla tych samych próbek



Rys. 3. Widma fotoluminescencji zmierzone w funkcji temperatury dla dwóch wybranych próbek różniących się materiałem warstwy absorbera: (a)  $i$ -CdTe, (b) Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te

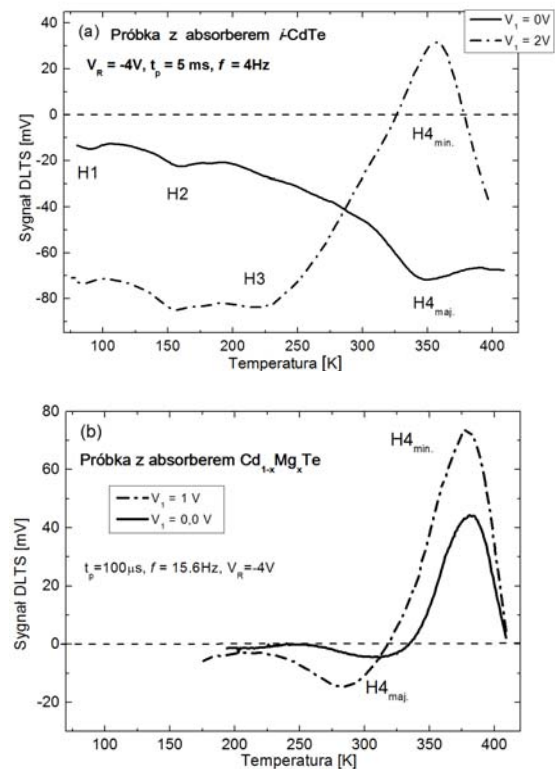
Technikę fotoluminescencji (PL) zastosowano w celu scharakteryzowania właściwości optycznych badanych próbek, jak również w celu zbadania defektów występujących w ich strukturze. W eksperymencie tym wykorzystano laser He-Ne o długości fali równej 633 nm. Rysunek 3 prezentuje wyniki pomiarów widm PL zmierzonych w funkcji temperatury dla dwóch wybranych złączy różniących się materiałem warstwy absorbera.

Widma PL badanych próbek wykazują obecność dwóch maksimum oznaczonych na rysunku 3 symbolami *A* i *B*. Jak wynika z przedstawionych widm, w każdym przypadku dominuje pik *A* związany z przejściami płytkimi donor-akceptor (DAP) [8-10]. W ogniwach, w których absorber nie jest domieszkowany magnezem bądź zawartość magnezu jest niewielka, widoczny jest również pik (*B*) związany z anihilacją ekscytynu [8]. Energia tego pik jest bliska energii przerwy wzbronionej dla CdTe w 10K (1,58 eV). Temperaturowa zależność widm fotoluminescencji pokazuje, że obydwie linie emisyjne zanikają wraz ze wzrostem temperatury, przy czym pik związany z przejściami DAP zanika wolniej. Widmo PL dla złączy z absorberem Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te różni się jakościowo od widm dla próbek z absorberem bez Mg, ponieważ pik DAP nie tylko przesuwa się w stronę niższych energii ze wzrostem temperatury, ale jest niesymetryczny - poszerzony od strony niższych energii. Obydwa efekty w przypadku roztworu mieszanego jakim jest Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te mogą być związane z fluktuacjami potencjału ze względu na przestrzenne fluktuacje składu w przypadku związku trójskładnikowego. Obecność linii emisyjnej pochodzącej od przejść donor-akceptor świadczy o obecności płytkich poziomów defektowych w badanych próbkach. Z porównania widm PL dla obydwu rodzajów ogniwa wynika, że intensywność pik ekscytonowego jest większa dla złącza z absorberem Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te zaś szerokość pik DAP dla tego złącza jest mniejsza. Świadczy to o mniejszej koncentracji defektów w warstwie absorbera Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te. Należy zaznaczyć, że intensywność linii emisyjnych w przypadku diod z absorberem domieszkowanym magnezem jest dużo większa (por. rys. 3a i 3b), co wskazuje na większą wydajność procesów rekombinacji promienistej w przypadku tych próbek. To z kolei oznacza, że mają one lepsze właściwości krystaliczne.

Na rysunkach 4a i 4b pokazano przykładowe widma sygnału DLTS w zakresie temperatur od 77 – 410 K dla tych samych ogniw, dla których przedstawiono widma PL na rysunkach 3a i 3b.

Widma DLTS przedstawiają charakterystyczne ekstrema odnoszące się do defektów, występujących zarówno w jednym jak i drugim złączy, oznaczone na wykresach symbolami: *H1*, *H2*, *H3*, oraz *H4<sub>maj</sub>* i *H4<sub>min</sub>*. Analizując otrzymane wyniki DLTS i porównując je z danymi literaturowymi określono pochodzenie defektów *H1*, *H2*, *H3*, oraz *H4<sub>maj</sub>* i *H4<sub>min</sub>* w badanych złączach *p*-ZnTe/*i*-CdTe/*n*-CdTe [11]. Są nimi zarówno defekty punktowe (takie jak: wakans kadmowy V<sub>Cd</sub> czy kompleks defektów V<sub>Cd</sub> i Te<sub>Cd</sub>), jak i rozciągłe, typu zlokalizowanego – *H4<sub>min</sub>* oraz pasmopodobnego – *H4<sub>maj</sub>*. Tego rodzaju defekty obserwowano we wszystkich badanych złączach *p*-ZnTe/*i*-CdTe/*n*-CdTe. Z kolei w złączach *p*-ZnTe/CdZnTe:Mg/Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te/*n*-CdTe obserwuje się pułapki oznaczone symbolami *H4<sub>maj</sub>* i *H4<sub>min</sub>*, związane z obecnością defektów rozciągniętych. Defekt oznaczony jako *H4<sub>maj</sub>* i *H4<sub>min</sub>* określono jako centrum rekombinacyjno-generacyjne, ponieważ jego sygnał DLTS zmienia swój znak (por. np. rys. 4a) w zależności od wartości sygnału depolaryzującego złącze. To oznacza, że zmienia się rodzaj nośników pułapkowanych przez ten poziom defektowy. Pik *H4<sub>min</sub>* pojawia się gdy  $V_i = 0$  – wówczas pułapkowane są nośniki mniejszościowe

(elektrony), natomiast *H4<sub>maj</sub>* jest widoczny przy dodatnich wartościach impulsu napięciowego  $V_i$  – wtedy pułapkowane są nośniki większościowe (dziury). Analizując rezultaty pomiarów widm DLTS należy zauważyć, że koncentracja defektów jest mniejsza w przypadku złączy z absorberem Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te. O ile bowiem koncentracje defektów mniejszościowych (pułapka *H4<sub>min</sub>*) są podobne w obydwu przypadkach o tyle w widmie DLTS dla diod z absorberem Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te nie obserwuje się pułapek większościowych, które dominują widmo DLTS dla ogniwa z absorberem CdTe.



Rys. 4. Widma sygnału DLTS zmierzone w zakresie temperatur od 77 – 410 K dla dwóch wybranych ogniw różniących się materiałem warstwy absorbera: (a) *i*-CdTe, (b) Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te. Symbole umieszczone w tle wykresów odnoszą się do:  $V_R$  – polaryzacji zaporowej,  $V_i$  – depolaryzującego impulsu napięciowego,  $t_p$  – czasu zapelniania poziomów pułapkowych,  $f$  – częstotliwości repetycji

Podsumowując, wykazano, że decydujący wpływ na niskie sprawności badanych złączy mają defekty występujące w warstwach absorberów badanych ogniw, jak również na interfejsie CdTe/ZnTe lub CdTe/CdZnTe. Stwierdzono ponadto, że ogniwa z absorberem Cd<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Te charakteryzują się lepszymi parametrami od ogniw z absorberem *i*-CdTe, o czym świadczą zarówno wyniki pomiarów widm fotoluminescencji jak i pomiary sygnału DLTS. W rezultacie sprawność tych ogniw jest większa.

### Podsumowanie

Niniejszy artykuł dotyczy badań aktywności defektów w pomiarach elektrycznych i optycznych złączy fotowoltaicznych na bazie CdTe. Badane diody różniły się materiałem warstwy absorbera. Na podstawie pomiarów charakterystyk prądowo-napięciowych wykazano, że badane próbki mają silne właściwości prostujące, aczkolwiek posiadają stosunkowo niskie sprawności konwersji fotowoltaicznej (ok. 5%). Zastosowanie wielu, dopełniających się metod pomiarowych pozwoliło na dokładne scharakteryzowanie defektów w strukturach

fotowoltaicznych na bazie CdTe oraz określenie i porównanie ich właściwości elektro-optycznych. Udowodniono, że w badanych złączach zachodzą dodatkowe mechanizmy transportu prądu, które powodują pogorszenie parametrów proponowanych diod. Szczegółowa analiza jasnych charakterystyk  $I$ - $V$  dowiodła, że w tych złączach występują prądy związane z procesami pułpkowania nośników ładunku z udziałem defektów. Na podstawie pomiarów metodą fotoluminescencji i spektroskopii głębokich poziomów pułpkowych (DLTS) wyznaczono parametry i pochodzenie defektów manifestujących się w tych pomiarach. Stwierdzono ponadto, że ogniwa z absorberem  $Cd_{1-x}Mg_xTe$  charakteryzują się nieco lepszymi parametrami od ogniw z absorberem CdTe. Jest to związane z lepszymi właściwościami krystalicznymi  $Cd_{1-x}Mg_xTe$  w porównaniu do warstwy CdTe.

*Badania przedstawione w niniejszej pracy wykonywane były w ramach projektu luventus Plus IP2012 064872 „Charakteryzacja elektrooptyczna defektów w strukturach półprzewodnikowych na bazie CdTe, przeznaczonych na przyrządy fotowoltaiczne”, finansowanego przez MNiSW (2013-2016).*

**Autorzy:** dr inż. Eunika Zielony, mgr Marcin Morawski, mgr inż. Anna Racino, dr hab. Ewa Placzek-Popko, dr inż. Zbigniew Gumienny, Politechnika Wrocławska, Wydział Podstawowych Problemów Techniki, Katedra Technologii Kwantowych, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, E-mail: [eunika.zielony@pwr.edu.pl](mailto:eunika.zielony@pwr.edu.pl); [ewa.popko@pwr.edu.pl](mailto:ewa.popko@pwr.edu.pl); dr Sergij Chusnutdinow, prof. Grzegorz Karczewski, Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa.

## LITERATURA

- [1] Landolt-Börstein, III/41: Semiconductors, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999
- [2] Wu X., High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells, *Solar Energy*, vol. 77, (2004), 803-814
- [3] Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D., Solar cell efficiency tables (Version 45), *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 23, (2015), 1-9
- [4] Fahrenbruch A.L., Bube R.H., *Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Academic Press, New York 1983
- [5] Wu X., Dhare R.G., Albin D.S., Gessert T.A., DeHart C., Keane J.C., Duda A., Coutts T.J., Asher S., Levi D.H., Moutinho H.R., Yan Y., Moriarty T., Johnston S., Emery K., Sheldon P., High-Efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cells, *Proc. of NREL/CP-520-31025 PV Program Review Meeting*, (2001), 1-2
- [6] Farag A.A.M., Yahia I.S., Wojtowicz T., Karczewski G., Influence of temperature and illumination on the electrical properties of p-ZnTe/n-CdTe heterojunction grown by molecular beam epitaxy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, (2010), 1-7
- [7] Yahia I.S., Yakuphanoglu F., Chusnutdinow S., Wojtowicz T., Karczewski G., Photovoltaic characterization of n-CdTe/p-CdMnTe/GaAs diluted magnetic diode, *Current Applied Physics*, vol. 13, (2013), 537-543
- [8] Lee J., Giles N.C., Rajavel D., Summers C.J., Donor-acceptor pair luminescence involving the iodine A center in CdTe, *J. Appl. Phys.*, vol. 78, (1995), 5669-5674
- [9] Hofmann D.M., Omling P., Grimmeiss H.G., Identification of the chlorine A center in CdTe, *Phys. Rev. B*, vol. 45, (1992), 6247-6250
- [10] Romero M.J., Gessert T.A., Al-Jassim M.M., Carrier diffusion and radiative recombination in CdTe thin films, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, (2002), 3161-3163
- [11] Zielony E., Olender K., Placzek-Popko E., Wosinski T., Racino A., Gumienny Z., Karczewski G., Chusnutdinow S., Electrical and photovoltaic properties of CdTe/ZnTe n-i-p junctions grown by molecular beam epitaxy, *J. Appl. Phys.*, vol. 115, (2014), 244501-244508