

CZU: 621.315.5:531.2

CELULE FOTOVOLTAICE CU HETEROJONCTIUNEA $n^+CdS-p^0-p^+InP$: APLICĂRI TEHNOLOGICE, METODE ȘI REZULTATE ALE CERCETĂRILOR

Vasile BOTNARIUC, Ludmila GAGARA, Leonid GORCEAC,
Boris CINIC, Andrei COVAL, Simion RAEVSCHI, Cornel ROTARU

Universitatea de Stat din Moldova

Au fost obținute celule fotovoltaice (CF) cu heterojoncțiunea $nCdS-pInP$ și strat intermediar epitaxial p^0InP , fiind cercetate proprietățile lor electrice și fotoelectrice. Grosimile straturilor $pInP$ și al celui frontal $nCdS$ au variat respectiv în intervalul 2,7...6,2 – 0,9...3,6 μm în dependență de durata de depunere. S-a constatat că parametrii fotoelectrici au valorile maxime pentru grosimile de 4,5...5 μm pentru stratul p^0InP și de 0,9 μm pentru stratul $nCdS$, eficiența maximă a CF cu structura $n^+CdS-p^0-p^+InP$ fiind de 14,6% ($100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Cuvinte-cheie: heterojoncțiune, strat epitaxial intermediar/frontal, celulă fotovoltaică, eficiență, fotosensibilitate.

PHOTOVOLTAIC CELLS WITH $n^+CdS-p^0-p^+InP$ HETEROJUNCTION: TECHNOLOGICAL APPLICATIONS, METHODS AND RESEARCH RESULTS

Photovoltaic cells (PVC) with $nCdS-pInP$ heterojunction and an intermediate p^0InP epitaxial layer were obtained and their electrical and photoelectric properties were investigated. The thicknesses of the $pInP$ layer and of the $nCdS$ frontal layer varied in the range of 2.7 to 6.2 μm and 0.9 to 3.6 μm respectively, depending on the deposition time. It was found that photoelectric parameters have maximum values when the thickness of p^0InP layer is of 4.5 ... 5 μm and for $nCdS$ layer is of 0.9 μm , the maximum efficiency of PCV with the structure $n^+CdS-p^0-p^+InP$ was of 14.6% ($100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Keywords: heterojunction, intermediate/frontal epitaxial layer, photovoltaic cell, efficiency, photosensitivity.

Introducere

Fosfura de indiu (InP) este un compus semiconductor preferat pentru prepararea celulelor fotovoltaice (CF) datorită valorilor optime ale benzii interzise ($\Delta E_g=1,38\text{ eV}$), ale coeficientului înalt de absorbție a luminii (cca $5\cdot 10^4\text{ cm}^{-1}$ pentru $\lambda < 900\text{ nm}$) și ale tranzițiilor optice directe [1]. În conformitate cu datele din literatura științifică, se consideră reală posibilitatea de obținere în condiții de laborator a eficienței de 22,3%, valoarea obținută teoretic fiind de 26% [2]. Astfel de CF pot fi realizate pe bază de homojoncțiuni sau de heterojoncțiuni obținute prin difuzie [3], implantare cu ioni [4], tehnologii epitaxiale din faza lichidă sau gazoasă [5] ori prin diferite combinații ale acestora.

Noi, autorii prezentei lucrări, ca urmare a elaborărilor tehnologice de obținere și a studierii CF din $pInP$, am stabilit o rezistență sporită a CF cu heterojoncțiune $nCdS-pInP$ la influența fluxurilor de protoni sau de electroni [6]. Acest fapt a fost confirmat atât în condiții de laborator, cât și în experiențe pe orbita geostaționară prezentate în [7]. Utilizând elemente tehnologice și de structură noi, au fost realizate CF cu eficiența de conversie a energiei luminoase în energie electrică de 17,3%, pentru CF cu heterojoncțiune $n^+CdS-p^0-p^+InP$ și de 13,5% pentru cele cu homostructura $n^+-p^0-p^+InP$ cu strat frontal n^+CdS la iluminarea cu un flux luminos de $100\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [8].

În această lucrare sunt prezentate rezultatele studierii proprietăților electrice și fotoelectrice ale CF cu heterostructura $n^+CdS-p^0-p^+InP$. Grosimea stratului frontal n^+CdS și cea a stratului intermediar p^0InP au fost variate între 1...6 μm , motivația fiind optimizarea acestora pentru obținerea eficienței maxime.

1. Aplicații tehnologice și de cercetare

În calitate de suporturi au fost folosite substraturi de $pInP:Zn$ cu grosimea de 400 μm , direcția cristalografică (100) cu deorientarea de 3...5° spre planul (110), densitatea dislocațiilor ($2...4\cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$, concentrația golurilor de $(1...3)\cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ la 300 K tăiate din lingouri crescute prin metoda Czochralski. Izostructurile p^0-p^+InP au fost obținute prin depunerea epitaxială a straturilor intermediare $p^0InP:Zn$, utilizând tehnologia epitaxială din faza gazoasă în sistemul $In-PCl_3-H_2$, metoda HVPE [9].

Acest procedeu tehnologic cuprinde: **purificarea** sursei de In prin tratarea termică a acesteia într-un flux de hidrogen purificat; **saturația** sursei de In deja purificată cu vapori de fosfor la temperatura de 750°C; **corodarea** chimică în 1CH₃C00H:5HN0₃:1HCl sau metanol+5%Br a substraturilor plnP; **spălarea** și **uscarea** lor; **corodarea** gazoasă a substraturilor la temperatura de 660°C într-un flux de gaz PCl₃+H₂ ce provoacă formarea HCl+gaz în urma disocierii PCl₃; **creșterea** stratului epitaxial p^oInP dopat cu Zn pe substratul p⁺InP la temperatura de depunere de 650°C prin metoda indicată HVPE; **decaparea** integrală a acestui strat în HCl+gaz; **creșterea** repetată a acestui strat epitaxial cu grosimi între 2 și 7 μm cu parametrii electrici mai avansați – $p \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\mu \geq 60 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, deoarece o parte din impuritățile ce au pătruns din substrat în stratul epitaxial p^oInP la prima creștere au fost înlăturate în urma decapării gazoase în HCl+gaz.

Pentru depunerea stratului fereastră n⁺CdS cu grosimi între 2 și 5 μm a fost aplicată metoda volumului cvasi-închis în flux de H₂ și temperatura de 710°C. Acest strat de n⁺CdS autodopat are parametrii: $\rho = 10^{-2} \dots 10^{-3} \Omega\text{-cm}$, $n = (5 \dots 10) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = (150 \dots 200) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Mecanismul de autodopare a straturilor epitaxiale nCdS cu impurități donoare poate fi asigurat de defectele provocate de vacanțele de sulf ce se manifestă ca defecte electrice active sau de atomii de In ce difundează din substratul pInP, substituind Cd în rețeaua cristalină a compusului CdS.

Ultima variantă poate fi cea mai probabilă, ținându-se cont de valorile razelor covalente ale In și Cd ($R_{\text{In}}(1,44\text{Å}) < R_{\text{Cd}}(1,48\text{Å})$, precum și ale P și S $R_{\text{P}}(1,1\text{Å}) > (R_{\text{S}}(1,04\text{Å}))$).

Contactul ohmic recto pentru stratul frontal n⁺CdS al CF obținute a fost depus în formă geometrică de grilă prin evaporarea termică în vid a In, iar în calitate de contact ohmic verso pentru substratul p⁺InP a fost depus aliajul Ag+5%Zn. Depunerea contactelor a fost urmată de tratarea termică în hidrogen la 200 și, respectiv, 400°C.

Grosimea stratului epitaxial intermediar p^oInP și a stratului frontal n⁺CdS a fost studiată la microscopul electronic tip ZEISS ULTRA PLUS sau la microscopul metalografic tip MM500T. Fotosensibilitatea structurilor obținute a fost cercetată la temperatura de 300 K, utilizând monocromatorul MDP-23. Caracteristicile curent-tensiune la întuneric și la iluminare au fost cercetate la complexul computerizat KEITHLEY 4200-SCS.

Rezultate și interpretări

Studiul grosimilor straturilor epitaxiale intermediare p^oInP depuse pe substraturile din InP semiizolator, în dependență de durata procesului tehnologic – 20, 30, 40 și 50 minute, a demonstrat că acestea constituie 2,7, 4,5, 5 și, respectiv, 6,2 μm (Fig.1). Astfel, se poate constata că viteza de depunere a straturilor constituie 0,124...0,160 μm·min⁻¹.

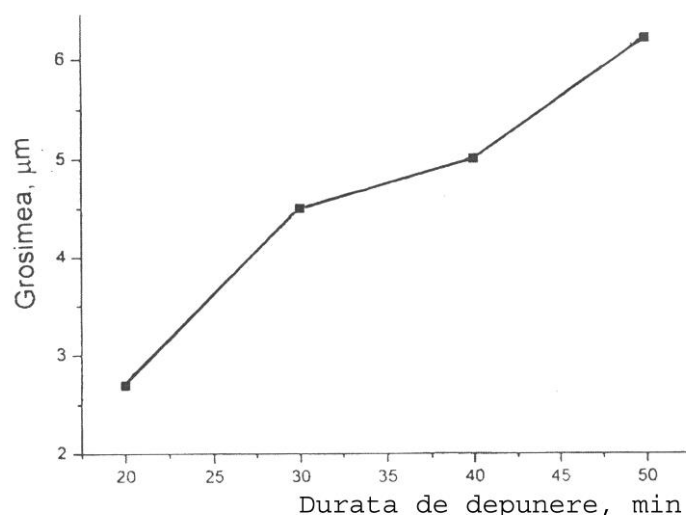


Fig.1. Dependența grosimii straturilor epitaxiale intermediare p^oInP de durata de depunere.

În Figura 2 este prezentată imaginea obținută la microscopul ZEISS ULTRA PLUS, prin care se demonstrează că grosimea stratului epitaxial de InP depus, de exemplu, timp de 50 min pe substratul de InP este de 6,2 μm.

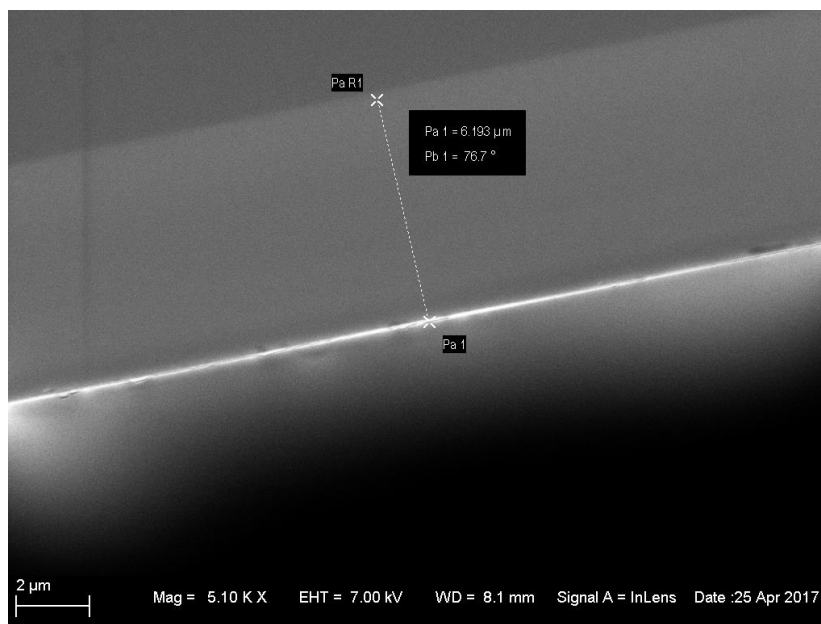


Fig.2. Grosimea stratului epitaxial InP (durata de depunere 50 min).

Studiul EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) demonstrează că componența straturilor epitaxiale depuse este practic stoichiometrică cu conținut de Te în limitele 0,39...0,62% atomare, care poate apărea din impuritățile de fon din reactor (Tab.1).

Tabelul 1

Concentrația de elemente în stratul epitaxial depus de InP

Element	%, masă	% atomic	Compus reper
In	79,50	51,76	InAs
P	19,83	47,85	GaP
Te	0,67	0,39	HgTe
	100%	100%	

Suprafețele straturilor epitaxiale de pInP depuse sunt omogene, iar defectele lipsesc.

Caracteristicile de sarcină ale CF pe bază de heterojuncțiune $n^+CdS-p^0-p^+InP$, pentru diferite grosimi ale stratului intermediar la iluminarea cu un flux luminos cu puterea de $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, sunt prezentate în Figura 3, iar parametrii electrici și cei energetici sunt prezentați în Tabelul 2.

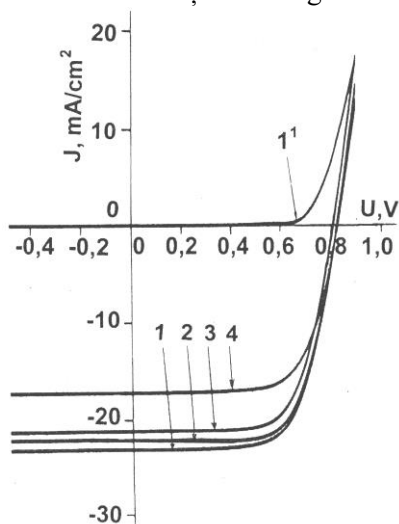


Fig.3. Caracteristica de sarcină a CF $n^+CdS-p^0-p^+InP$ cu diferite grosimi ale stratului intermediar p^0 :
 1^1 – la întuneric, $d=5,0 \mu\text{m}$, 1-4 – la iluminare,
 $E = 100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, d respectiv μm : 5,0; 4,5; 2,7; 6,2.

Tabelul 2

Parametrii CF cu heterojoncțiune n⁺CdS-p⁰-p⁺InP în dependență de grosimea stratului intermediar p⁰InP

Structura	d, μm	I ₀ , A·cm ⁻²	R _s , Ω·cm ²	R _{sh} , Ω·cm ²	J _{sc} , mA·cm ⁻²	U _{cd} , V	FF	η, %
n ⁺ CdS-p ⁰ -p ⁺ InP	2,7	1,5·10 ⁻⁸	3,1	8,6·10 ³	20,23	0,840	0,72	11,1
	4,5	3,4·10 ⁻⁹	3,6	4,8·10 ⁴	21,25	0,825	0,72	12,2
	5,0	3,0·10 ⁻⁹	3,5	7,5·10 ⁴	22,43	0,835	0,78	13,0
	6,2	8,7·10 ⁻⁸	3,5	1,2·10 ⁵	17,37	0,843	0,69	10,19

Se observă că densitatea curentului de scurtcircuit I₀ variază între 17,37 și 22,43 mA·cm⁻², tensiunea circuitului deschis (U_{cd}) – în intervalul 0,825...0,843 V, iar eficiența conversiei energiei solare în cea electrică (η) – în limitele 10,2...13%. Valorile maxime ale parametrilor energetici revin grosimilor de 4,5 și 5 μm și constituie 21,25 și 22,4 mA·cm⁻²; 0,825 și 0,835 V, 12,2 și 13%.

În structurile de tipul n⁺CdS-p⁰-p⁺InP, la polarizări directe în mecanismul de transport al curentului predomină procesele de recombinare în regiunea spectrală, iar la polarizări inverse – procesele de tunelare, mecanisme stabilite de noi în [10].

Parametrii CF cu HJ n⁺CdS-p⁰-p⁺InP, la care deja ne-am referit, mai depinde, după cum va fi demonstrat în continuare, și de grosimea stratului frontal n⁺CdS depus prin tehnologia specificată – metoda volumului cvasiînchis în atmosferă de hidrogen. În Figura 4 sunt prezentate aceleași caracteristici la aceeași iluminare (100 mW·cm⁻²) pentru CF n⁺CdS-p⁰-p⁺InP în dependență de durata de depunere a stratului frontal n⁺CdS – 1,5, 3,0, 6,0 minute, grosimile stratului fiind de 0,9, 2,1 și 3,6 μm.

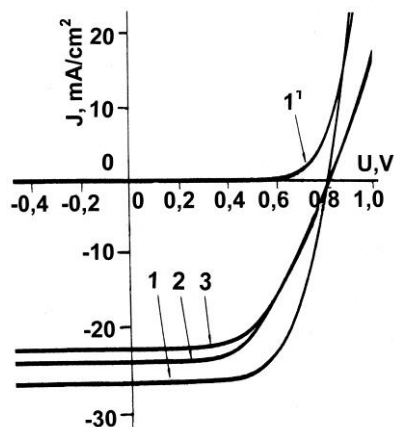


Fig.4. Caracteristicile I-U la întuneric (1¹) și la iluminare (1, 2, 3) a CF cu HJ n⁺CdS-p⁰-p⁺InP pentru diferite durate de creștere a stratului frontal n⁺CdS. Durata de creștere, min: 1, 1¹ – 1,5; 2 – 3; 3 – 6.

Grosimea stratului epitaxial intermediar p⁰InP a fost constantă și constituie cca 4,5 μm – valoare optimă stabilită în această lucrare. În Tabelul 3 sunt prezentate valorile parametrilor electrici și energetici caracteristice pentru CF studiate.

Tabelul 3

Parametrii CF cu HJ n⁺CdS-p⁰-p⁺InP în dependență de durata de depunere a stratului frontal n⁺CdS

Structura	Durata de depunere a stratului n ⁺ CdS, min/grosimea, μm	I ₀ , A·cm ⁻²	R _s , Ω·cm ²	R _{sh} , Ω·cm ²	I _{sc} , mA·cm ⁻²	U _{cd} , V	FF	η, %
n ⁺ CdS-p ⁰ -p ⁺ InP	1,5/0,9	3,2·10 ⁻⁹	4,1	2,2·10 ⁵	27,6	0,816	0,65	14,6
	3,0/2,1	1,1·10 ⁻⁸	9,3	2,0·10 ⁵	24,0	0,815	0,55	10,6
	6,0/3,6	8,4·10 ⁻⁹	10,0	5,4·10 ⁴	23,9	0,810	0,51	10,7

Se observă că valorile maxime ale parametrilor fotoelectrici, ce constituie $I_{sc}=27,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $U_{cd}=0,816 \text{ V}$, $FF=0,65$ și $\eta=14,6\%$, revin duratei de depunere a stratului frontal $n^+\text{CdS}$ de 1,5 min, grosimea stratului fiind de cca $0,9 \mu\text{m}$. Valoarea eficienței maxime de $14,6\%$, în cazul în care durata de depunere a stratului frontal $n^+\text{CdS}$ este minimă – 1,5 min, poate fi confirmată și de caracteristicile fotosensibilității prezentate în Figura 5.

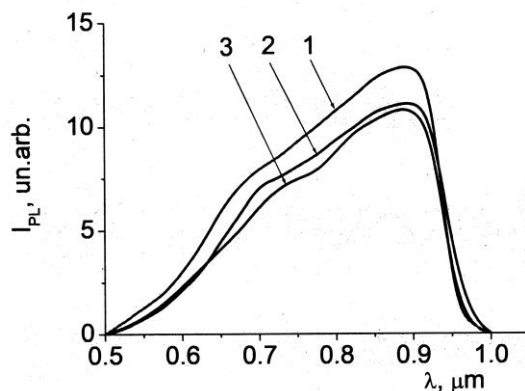


Fig.5. Fotosensibilitatea CF cu HJ $n^+\text{CdS-p}^{\circ}\text{-p}^+\text{InP}$ pentru diferite grosimi ale stratului frontal $n\text{CdS}$. Durata de depunere a stratului CdS, min/grosimea, μm : 1 – 1,5/0,9; 2 – 3,0/2,1; 3 – 6,0/3,6.

Se observă că atât fotosensibilitatea, cât și gradul de extindere a curbelor sunt mai pronunțate în cazul duratei de 1,5 min de depunere a stratului frontal $n^+\text{CdS}$.

Concluzii

Au fost obținute și studiate proprietățile electrice și fotoelectrice ale CF cu heterostructura $n^+\text{CdS-p}^+\text{InP}$ cu strat intermediar $p^{\circ}\text{InP}$ și strat frontal $n^+\text{CdS}$ cu grosimile de $2,7\dots 6,2$ și, respectiv, $0,9\dots 3,6 \mu\text{m}$. S-a constatat că valorile maxime ale eficienței CF $n^+\text{CdS-p}^{\circ}\text{-p}^+\text{InP}$ de $14,6\%$ revin grosimilor de $4,5\dots 5,0 \mu\text{m}$ pentru stratul epitaxial intermediar $p^{\circ}\text{InP}$ după repetat prin metoda HVPE și grosimilor de cca $1 \mu\text{m}$ pentru stratul frontal $n^+\text{CdS}$ după prin metoda volumului cvasiînchis în flux de hidrogen.

Referințe:

1. ЯМАГУЧИ, М., ЯМАМОТО, А. Современный уровень и перспективы разработок СЭ из фосфида индия. В: *Ое буциру*, 1987, том 56, №9, с.1160-1167.
2. SPITZER, M.B. et al. Junction formation techniques for indium phosphide solar cells. In: *19th IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, New Orleans, La, may 4-8, 1987. New York, 1987, p.146-152.
3. BOTHA, S., BHIMNATHWALA, H.C., PARAT, K.K., CHANDHI, S.K., BORREGO, J.M. Characterization and modeling of open tube diffused $n^+\text{-p}$ bulk InP solar cells. In: *19th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, Orleans, La, may 4-8, 1987. New York, 1987, p.261-266.
4. KEAVNEY, C.J., SPITZER, M.B. Indium phosphide solar cells made by ion implantation. In: *Appl. Phys. Lett.*, 1988, vol.52, no.25, p.1439-1440.
5. MISTURY, S., YAMAMOTO, A., YMAGUCHI, M., UEMURA, Gh. High-efficient InP solar cells with $n^+\text{-p-p}^+$ structure grown by metalorganic chemical vapor deposition. In: *Jap. J. Appl. Phys.*, 1985, vol.24, no.9, p.1243-1244.
6. BOTNARIUC, V.M., GORCEAC, L.V., GRIGOREIVA, G.M. et al. Radiation degradation of solar cells based on InP-CdS heterojunction. In: *Solar Energy Materials*, 1990, vol.20, p.359-365.
7. BRINKER, G.J. On orbit results of the LIPS (111)InP homojunction solar cell experiment. In: *Proceedings of the European space Powee Conf.*, hold in Madrid, Spain, 2-6 Oct. 1989 (ESA SP-294, Aug.1989), p.17.
8. BOTNARIUC, V., GAȘIN, P., GORCEAC, L., CINIC, B., COVAL, A., RAEVSCHI, S. CF cu homojoncțiune din InP: rezultate și comparații. În: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2016, nr.7(97), p.162-165.
9. BOTNARIUC, V., BENDERSCHI, A., GORCEAC, L., RAEVSCHI, S., COVAL, A., CINIC, B. Instalația experimentală și procedeu tehnologic pentru obținerea straturilor subțiri și a structurilor în baza compușilor A^3B^5 . În: *Conferința fizicienilor din Moldova CFM-2009*, abstract, Chișinău, 26-27 noiembrie 2009, p.30.
10. BOTNARIUC, V., GAȘIN, P., GORCEAC, L., INCULEȚ, I., CINIC, B., COVAL, A., RAEVSCHI, S. CF cu heterojoncțiune $n\text{CdS-pInP}$. În: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2015, nr.2(82), p.72-75.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Programului instituțional 15.817.02.34A.

Date despre autori:

Vasile BOTNARIUC, cercetător științific coordonator în LCȘ *Fizica semiconductorilor*, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: v_botnariuc@hotmail.com

Ludmila GAGARA, cercetător științific superior în LCȘ *Fizica semiconductorilor*, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: lgagara@mail.ru

Leonid GORCEAC, cercetător științific coordonator în LCȘ *Fizica semiconductorilor*, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: gorceac@yahoo.com

Andrei COVAL, cercetător științific coordonator în LCȘ *Fizica semiconductorilor*, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: androval@mail.ru

Simion RAEVSCHI, cercetător științific coordonator în LCȘ *Fizica semiconductorilor*, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: raevskis@mail.ru

Prezentat la 03.04.2018