

CZU: 621.383.5:546.682'18

DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.5094770>**DISPOZITIVE DIN FOSFURĂ DE INDIU BAZATE PE EFECTUL FOTOVOLTAIC**

Vasile BOTNARIUC, Leonid GORCEAC, Andrei COVAL, Sergiu VATAVU,
Boris CINIC, Corneliu ROTARU, Simion RAEVSCHI

Universitatea de Stat din Moldova

Homo- și heterojuncțiunile din p - InP și n - CdS au fost confecționate aplicând metoda epitaxiei din faza gazoasă în volum deschis, în sistem de cloruri, metoda HVPE (Hydride Vapour Phase Epitaxy) și tehnologia în volum cvasiînchis, în hidrogen. S-a stabilit că eficiența celulelor fotovoltaice pe bază de heterojuncțiuni $n^+CdS-p^0-p^+InP$ cu suprafața fotoactivă de 3 cm^2 și pe homojuncțiuni $n^+-p^0-p^+InP$ (1 cm^2) constituie 12% și, respectiv, 7,3% în condiții de iluminare standard, AM1 ($1000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$). Eficiența cuantică externă maximală constituie 75-80% pentru heterojuncțiunea $n^+CdS - p^0 - p^+InP$ și 70% pentru homojuncțiunea $n^+-p^0-p^+InP$ în intervalul (600-900) nm al spectrului electromagnetic. Fotosensibilitatea absolută maximă de 0,51 A/W este caracteristică pentru heterojuncțiunea $n^+CdS - p^0 - p^+InP$ cu strat epitaxial intermediar ($p^0 = 6,5\cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$). Astfel de heterojuncțiuni pot fi utilizate pentru elaborarea fotodetectorilor în intervalul VIS.

Cuvinte-cheie: InP, CdS, HVPE, epitaxie, celulă fotovoltaică, fotodetector, eficiență, fotosensibilitate.

INDIUM PHOSPHORUS DEVICES BASED ON THE PHOTOVOLTAIC EFFECT

Homo- and hetero-junctions of p-InP and n-CdS were made by applying the methods of open volume gas phase epitaxy, chloride system, HVPE (Hydride Vapor Phase Epitaxy), and quasi-closed volume in hydrogen. It was established that the efficiency of photovoltaic cells based on hetero- $n^+CdS-p^0-p^+InP$ junctions with active photo surface of 3 cm^2 and on homo $n^+-p^0-p^+InP$ junctions (1 cm^2) is 12% and, respectively, 7.3% under standard lighting conditions, AM1 ($1000\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$). The maximum external quantum efficiency is 75-80% for the hetero $n^+CdS - p^0 - p^+InP$ junction and 70% for the $n^+-p^0-p^+InP$ homo junction in the range (600-900) nm of the electromagnetic spectrum. The maximum absolute photosensitivity of 0.51 A/W is characteristic for the hetero junction $n^+CdS - p^0 - p^+InP$ with intermediate epitaxial layer ($p^0 = 6,5\cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$). Such hetero junctions can be used for the development of photo detectors in the VIS range.

Keywords: InP, CdS, HVPE, epitaxy, photovoltaic cell, photo detector, efficiency, photosensitivity.

Introducere

Fosfura de indiu (InP) este un compus semiconductor preferat pentru realizarea dispozitivelor bazate pe efectul fotovoltaic, în condițiile radiației solare, datorită valorii optime a benzii interzise ($\Delta E_g=1,34\text{ eV}$), coeficientului semnificativ de absorbție ($\alpha=10^4\text{ cm}^{-1}$) pentru lungimile de undă $\lambda<900\text{ nm}$ și tranzițiilor optice directe. Sunt actuale și diverse combinații ale InP cu alți compuși – ITO, ZnO, CdS, TiO₂ pentru prepararea acestor dispozitive [1-3]. Un avantaj al dispozitivelor fotovoltaice bazate pe joncțiunile din InP este rezistența lor sporită la acțiunea radiației corpusculare (de electroni, protoni), ceea ce permite utilizarea acestora în medii cosmice sau nucleare [4].

Datele din literatura științifică periodică demonstrează că dispozitivele pe joncțiuni din InP se realizează prin difuzie [5], prin implantare cu ioni [6], prin tehnologii epitaxiale din faza lichidă sau gazoasă [7] ori prin diferite combinații ale acestora [8].

În această lucrare sunt prezentate rezultatele cercetărilor dispozitivelor (celule fotovoltaice (CF), fotodetectori (FD)) pe heterojuncțiunea (HJ) n - CdS/p - InP și pe homojuncțiunea n / p InP cu straturi epitaxiale intermediare depuse printr-o tehnologie modificată.

La alegerea HJ n - CdS/p - InP s-a ținut cont și de faptul că devierea parametrilor rețelelor cristaline ale InP, cu structura blendă, și a CdS, cu structura hexagonală, este mică, cca 0,32%. Mai mult, distanța tetraedrică dintre legăturile atomice în InP și CdS constituie 0,2533 și, respectiv, 0,2532 nm. Astfel, orientarea cristalografică a substratului de InP, în cazul utilizării tehnologiei epitaxiale de preparare, nu devine atât de categorică [9].

1. Experiment

Confecționarea HJ $n^+CdS-p^0-p^+InP$ și a homojuncțiunii $n^+-p^0-p^+InP$ a fost efectuată aplicând epitaxia din faza gazoasă în sistem de cloruri ($In-PCl_3-H_2$), metoda HVPE [10] și tehnologia în volum cvasiînchis.

În calitate de precursori au fost utilizați: In (4N), PCl_3 (4N), Zn (4N), Te (4N) și H_2 – gaz purificat printr-un filtru de paladiu (FTV4).

În calitate de substraturi au fost folosite plachete monocristaline de InP:Zn și InP:Fe, tăiate din lingouri crescute prin metoda Czochralsky. Concentrația acceptorilor în plachete a fost de $(1-3) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, grosimea de cca 400 μm , orientarea cristalografică (100) și (111), densitatea dislocațiilor de $(2-4) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Straturile epitaxiale de InP depuse pe substraturi de InP:Fe ($\rho \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) au fost utilizate pentru determinarea parametrilor purtătorilor de sarcină prin metoda Van der Pauw.

Etapele tehnologice principale la depunerea straturilor epitaxiale de InP (grosimea 3-5 μm) sunt următoarele: (1) purificarea sursei de In prin tratarea termică într-un flux de H_2 și saturația acesteia cu fosfor la temperatura de 750°C timp de 4-5 ore; (2) pregătirea substraturilor de InP:Zn și InP:Fe prin spălare/fierbere în diferiți dizolvanți organici (acetonă, toluen, propanol) și poleirea lor prin corodare chimică în $1\text{CH}_3\text{COOH}:5\text{HNO}_3:1\text{HCl}/\text{metanol}+5\%\text{Br}$; (3) amplasarea substraturilor în reactor și decaparea gazoasă a lor în HCl gaz (750°C); (4) depunerea stratului epitaxial de p - InP pe substrat la temperatura de 650°C; (5) doparea straturilor de InP cu impurități acceptoare în procesul de depunere, utilizând sursa de Zn situată la temperatura de 130 - 400°C și transportul vaporilor lui (amestecul $\text{Zn}_{(g)}+\text{H}_2$) în zona de creștere, evitând sursa de In. Doparea straturilor de InP cu impurități donoare a fost efectuată utilizând telurul (situat la temperatura de 220-270°C), amestecul ($\text{Te}_{(g)}+\text{H}_2$) fiind, la fel, transportat în zona de depunere ocolind sursa cu InP.

La obținerea straturilor subțiri (0,9-4 μm) de n - CdS a fost aplicată metoda volumului cvasiînchis, cu dezlăuarea procedului în flux de H_2 (consumul 500 cm^3/min). Gradientul de temperatură între sursă (CdS resublimat) și substratul de p - InP constituie 90-100°C/cm. Autodoparea straturilor de CdS cu impurități donoare poate fi provocată fie de vacanțele de sulf din rețeaua cristalină, defecte electrice active, fie de atomi de In ce difundează din substratul de InP, substituind cadmiul. Ultima variantă poate fi cea mai probabilă, în condițiile utilizate, ținându-se cont de valorile razelor covalente ale In și Cd: $R_{\text{In}}(1,48\text{Å}) < R_{\text{Cd}}(1,44\text{Å})$, precum și ale P și S, $R_{\text{P}}(1,1\text{Å}) > R_{\text{S}}(1,04\text{Å})$. Doparea straturilor de CdS a fost efectuată și prin depunerea preliminară pe substratul de InP a unui strat nanometric de In prin metoda evaporării termice în vid.

În calitate de contacte ohmice pentru substratul p - InP a fost utilizat aliajul (Ag+5%Zn), iar pentru straturile de n - CdS/n - InP - In, ambele depuse prin evaporare termică în vid urmate de tratarea termică în flux de H_2 la 400°C și, respectiv, la 200°C timp de 3 minute.

Studierea straturilor epitaxiale de InP/CdS și a homo/heterojoncțiunilor obținute: morfologia și grosimea – la un microscop tip ZEISS Ultraplus și de tip MM500T; fotosensibilitatea – la un monocromator МДР-23; caracteristicile I - U, C - U – aplicând complexul computerizat KEITHLEY 420-SCS.

2. Rezultate și interpretări

2.1. Caracteristica straturilor epitaxiale și a joncțiunilor

Parametrii electrici ai straturilor epitaxiale p - InP, n - InP și n - CdS depuse pe substraturi semiizolante ($\rho=10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) InP:Fe, aplicând tehnologiile specificate în compartimentul 1, sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1

Parametrii straturilor epitaxiale, 300 K

Stratul epitaxial depus	Parametrii electrofizici			
	d, μm	n, p, cm^{-3}	ρ , $\Omega \cdot \text{cm}$	μ , $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
nInP:Te	3-5	$(0,9-2) \cdot 10^{16}$	3-5	1270-1900
pInP:Zn	3-6	$(0,5-5) \cdot 10^{17}$	0,04-0,12	32-97
nCdS	1-5	$10^{18}-10^{19}$	$10^{-2}-10^{-3}$	60-100

Straturi epitaxiale p-InP, cu mobilități majorate ale acceptorilor – $(80-97) \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, au fost obținute în cazul corodării gazoase complete (în $\text{H}_2 + \text{HCl}$) a acestora după prima depunere și creșterea lor repetată în același ciclu tehnologic – procedeu tehnologic modificat, utilizat în premieră.

Studiul EDX (Energy dispersive X - ray spectroscopy) a demonstrat că compoziția straturilor epitaxiale p - InP este, practic, stoichiometrică: P – 47,85%, In – 51,76%. În unele mostre au fost depistate urme de Te în limitele (0,39-0,62) % atomice, care pot apărea din impuritățile de fon ale reactorului (Te se utilizează ca impuritate donoare).

Studiul morfologiei a demonstrat că suprafața straturilor epitaxiale n - InP, p - InP sunt omogene și defectele lipsesc. Grosimea straturilor constituie 2,7-6,2 μm , viteza de depunere fiind de 0,124-0,160 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$.

Cercetarea dependenței $I=f(U)$ în joncțiunile $n^+-p^0-p\text{InP}$ și $n^+\text{CdS}-p^0-p\text{InP}$ la întuneric și la polarizarea directă a demonstrat că aceasta corespunde relației $I = I_s \exp\left(\frac{eU}{AKT} - 1\right)$. Coeficientul de idealitate A constituie 2,0-2,4, caracteristic pentru mecanismul de transport al purtătorilor de sarcină determinat de procesul de generare-recombinare în zona de sarcină spațială a joncțiunii. Potențialul de difuzie $U_d = 0,82-0,89$ V, curentul de saturație $I_s=(4-7)\cdot 10^{-9}$ A $\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.2. Celule fotovoltaice

În Figura 1 sunt prezentate caracteristicile de sarcină ale celulelor fotovoltaice (CF) tip $n^+\text{CdS}-p^0-p\text{InP}$ și tip $n-p^0-p\text{InP}$ testate (Germania) în condiții de iluminare standard AM1 cu strat antireflectant $\text{SiO}_2(80-100$ nm) depus pe suprafața frontală a CF prin metoda evaporării cu fascicul de electroni la 300 K.

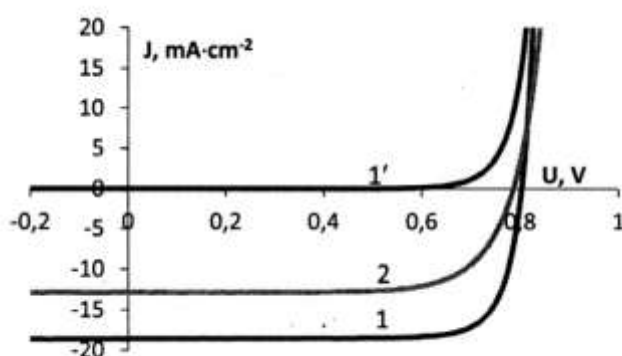


Fig.1. Caracteristica de sarcină a CF $n^+\text{CdS}-p^0-p\text{InP}$ (1) și a CF $n^+-p^0-p\text{InP}$ (2).
1' – la întuneric; 1, 2 – la iluminare $E(100$ mW $\cdot\text{cm}^{-2})$.

În Tabelul 2 sunt prezentați parametrii acestora: S_{ef} , I_{sc} , U_{cd} , FF, η , R_s , R_{sh} .

Tabelul 2

Parametrii fotovoltaici ai CF tip $n^+\text{CdS}-p^0-p\text{InP}$ și CF tip $n^+-p^0-p\text{InP}$

CF	S_{ef} , cm^2	I_{sc} , $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	U_{cd} , mV	FF, %	η , %	R_s , $\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_{sh}\cdot 10^{-3}$, $\Omega\cdot\text{cm}^2$
$n^+\text{CdS}-p^0-p\text{InP}$	3,0	18,58	815	80,3	12,0	3,08	6,37
$n^+-p^0-p\text{InP}$	1,0	12,84	786	72,4	7,71	17,47	25,58

Eficiența CF cu HJ $n^+\text{CdS}-p^0-p\text{InP}$ și cu suprafața fotoactivă de 3 cm^2 , în condițiile AM1, constituie 12%. CF cu homojoncțiune $n^+-p^0-p\text{InP}$, la moment, au o valoare mai mică a eficienței – 7,31%, ce se datorează rezistenței în serie (R_s) mai mari – 17,47 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ și, respectiv, coeficientului de umplere (FF) diminuat, de 72,4%.

2.3. Fotodetectori

La funcționarea unui fotodetector (FD) – dispozitiv pentru detectarea semnalelor optice, un rol deosebit aparține eficienței cuantice externe (EQE) și fotosensibilității (I_{sc}/E) [9].

În Figura 2 este prezentată dependența EQE de lungimea de undă (λ) (intervalul VIS) a HJ tip $n^+\text{CdS}-p^0-p\text{InP}$ și a homojoncțiunii tip $n-p^0-p\text{InP}$ cu straturi antireflectante de SiO_2 .

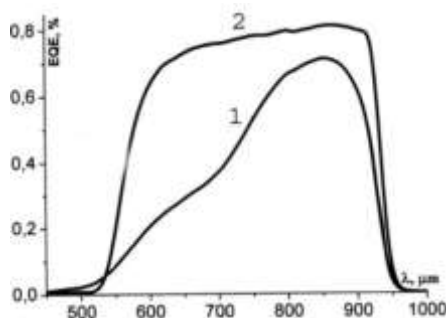


Fig.2. Eficiența cuantică externă funcție de lungimea de undă: 1 – homojoncțiunea $n^+p^0p^+$ InP cu strat antireflectant de SiO_2 ; 2 – heterojoncțiunea $n^+CdS-p^0-p^+$ InP cu strat antireflectant de SiO_2 .

S-a constatat că valoarea maximă de 75-80% a EQE, în intervalul lungimilor de undă (600-900) μm , este caracteristică pentru HJ tip $n^+CdS-p^0-p^+$ InP ($p^0=(3-5)\cdot 10^{16} cm^{-3}$) cu strat antireflectant de SiO_2 , diminuând până la 70% pentru homojoncțiunea $n^+p^0-p^+$ InP (ambele realizate pe suprafața A a substratului de InP (111)).

Rolul pozitiv al stratului antireflectant SiO_2 la determinarea valorii EQE este evident din Figura 3.

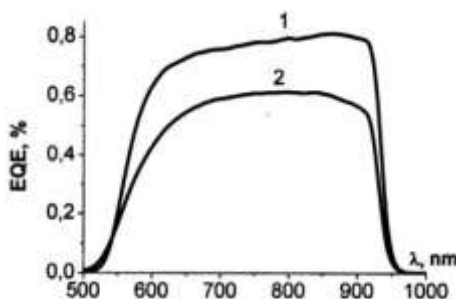


Fig.3. Eficiența cuantică externă a HJ tip $n^+CdS-p^0-p^+$ InP cu (1) sau fără (2) strat antireflectant de SiO_2 .

S-a stabilit că EQE este cu cca 15% mai mare în cazul structurilor cu strat antireflectant de SiO_2 .

În Figura 4 este prezentată fotosensibilitatea absolută (I_{sc}/E), în intervalul lungimilor de undă (500-950) nm, a heterojoncțiunilor tip $n^+CdS-p^0-p^+$ InP preparate pe substraturi p-InP cu suprafața cristalografică (111)A.

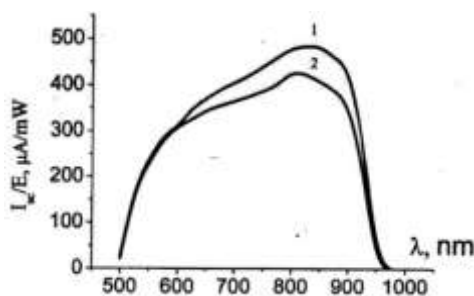


Fig.4. Fotosensibilitatea absolută a HJ tip $n^+CdS-p^0-p^+$ InP.
 p^0 : 1 – $6,5\cdot 10^{16} cm^{-3}$; 2 – $4,7\cdot 10^{17} cm^{-3}$.

S-a constatat că valoarea I_{sc}/E maximală de 0,51A/W este caracteristică pentru concentrația purtătorilor de sarcină ai stratului intermediar de $6,5\cdot 10^{16} cm^{-3}$ (Fig.4, curba 1). În cazul majorării concentrației acceptorilor în stratul intermediar până la valoarea de $4,7\cdot 10^{17} cm^{-3}$ parametrul I_{sc}/E diminuează până la 0,43 A/W (Fig.4, curba 2).

Astfel, având în vedere valorile EQE și I_{sc}/E ale HJ tip $n^+CdS-p^0-p^+$ InP, acestea pot fi utilizate pentru realizarea fotodetectorilor în intervalul VIS.

Concluzii

Aplicarea stratului epitaxial intermediar pentru HJ tip n - CdS/p - InP și a stratului antireflectant de SiO₂ (80 nm) a permis realizarea CF tip n⁺CdS-p^o-p⁺InP cu suprafața fotoactivă de 3 cm² și cu eficiența de 12%, în condiții de iluminare standard AM1.

Heterojuncțiunile tip n⁺CdS - p^o - p⁺InP (p^o=(3-5)·10¹⁶ cm⁻³) cu strat antireflectant de SiO₂ au valori maxime ale fotosensibilității absolute și ale eficienței cuantice externe – de 0,510 A/W și, respectiv, de (75-80)% pentru λ = 650-850 nm, și pot fi propuse pentru realizarea fotodetectorilor în intervalul vizibil al spectrului.

Utilizarea stratului antireflectant SiO₂ cu grosimea optimă de (80-100) nm depus pe suprafața frontală a HJ n⁺CdS-p^o-p⁺InP prin metoda evaporării cu fascicul de electroni (300 K) provoacă majorarea EQE cu 11-15%.

Referințe:

1. WAGNER, S., SHAY, J.L., BACHMANN, K.J., E. BUEHLER, E. pInP/nCdS solar cells and photovoltaic detectors. In: *Appl. Phys. Lett.*, 1975, vol.26, no.5, p.229-230.
2. XINGTIAN, Y., CORSIN, B., YONGJING, L., KEVIN, C., MARK, H., MAXWELL, Z., CHLG-YING, C., DOISUKE, K., ALI, J. 19,2% efficient InP heterojunction Solar Cells with electron-selective TiO₂ contact. In: *ACS Photonics*, 2014. Sept.25. DOI:10.1021/ph 500153C.
3. NIAN, Q., MONTGOMERY, K.H., ZHAO, X., JACKSON, T., JERRY, M., WOODALL, J.M., CHENG, G.J. Pulse laser deposition fabricated InP/Al-ZnO heterojunction solar cells with efficiency enhanced by an i-ZnO interlayer. In: *Appl. Phys.*, 2015 A DOI 10.1007/s00339-015-9493-5
4. BRINKER, G.J. On orbit results of the LIPS (111)InP homojunction solar cell experiment. In: *Proceedings of the European Space Power Conf.*, hold in Madrid, Spain, 2-6 Oct. 1989 (ESA SP-294, Aug.1989), p.17.
5. MISTURY, S., YAMAMOTO, A., YMAGUCHI, M., UEMURA, Gh. High-efficient InP solar cells with n⁺-p-p⁺ structure grown by metalorganic chemical vapor deposition. In: *Jap. J. Appl. Phys.*, 1985, vol.24, no.9, p.1243-1244.
6. YIN, X., BATTUAGLIA, C., LIN, Y. et al. 19,2% Efficient InP Heterojunction Solar Cell with Electron - Selective TiO₂ Contact. In: *ACS Photonics*, 2014 December 17, no.1(12), p.1245-1250.
7. 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.
8. KEARNLY, 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.
9. FAHRENBRUCH, A.I., BUBE, R.H. *Fundamentals of solar cells. Photovoltaic solar energy Conversion*. New York, 1983.
10. ДИЛОПЕНЦО, Д.В. Эпитаксиальное наращивание GaAs из газовой фазы. В сб: *Материалы для ортоэлектроники*. Москва: Мир, 1976, с.152-186.

Notă: Lucrarea a fost realizată cu suportul financiar al Agenției Naționale de Cercetare și Dezvoltare, în cadrul proiectului 20.80009.5007.12.

Date despre autori:

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

Leonid GORCEAC, doctor, conferențiar universitar; cercetător științific coordonator în LCȘ *Fizica Semiconductorilor și Dispozitivelor*, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: Igorceac@yahoo.com

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

Sergiu VATAVU, doctor, conferențiar universitar; cercetător științific coordonator în LCȘ *Fizica Semiconductorilor și Dispozitivelor* și la Centrul Regional Interdisciplinar Științifico-Educațional pentru Studiul Materialelor Avansate.

E-mail: svatavu@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7328-126X

Boris CINIĆ, cercetător științific în LCȘ *Fizica Semiconductorilor și Dispozitivelor*, Universitatea de Stat din Moldova.

Corneliu ROTARU, cercetător științific în LCȘ *Fizica Semiconductorilor și Dispozitivelor*, Universitatea de Stat din Moldova.

Simion RAEVSCHI, doctor, conferențiar universitar; cercetător științific coordonator în LCȘ *Fizica Semiconductorilor și Dispozitivelor*, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: raevskis@mail.ru

Prezentat la 21.05.2021