Homojonction CdTe par croissance épitaxiale en phase vapeur

J. Mimila-Arroyo, A. Bouazzi, G. Cohen-Solal

► To cite this version:

J. Mimila-Arroyo, A. Bouazzi, G. Cohen-Solal. Homojonction CdTe par croissance épitaxiale en phase vapeur. *Revue de Physique Appliquée*, 1977, 12 (2), pp.423-426. 10.1051/rphysap:01977001202042300 . jpa-00244191

HAL Id: jpa-00244191

<https://hal.science/jpa-00244191>

Submitted on 1 Jan 1977

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

HOMOJONCTION CdTe PAR CROISSANCE ÉPITAXIALE EN PHASE VAPEUR

J. MIMILA-ARROYO (*), A. BOUAZZI and G. COHEN-SOLAL

Laboratoire de Physique des Solides, C. N. R. S.
1, Place Aristide-Briand, 92190 Meudon-Bellevue

Résumé. — Nous sommes engagés dans un programme orienté vers la préparation et l'étude des propriétés de cellules solaires à largeur de bande interdite variable CdTe-Cd_xHg_{1-x}Te. On sait qu'un gradient de bande interdite a pour double effet d'une part de contribuer à la tension de sortie du générateur (tension photovoltaïque de volume) et d'autre part de réduire les recombinaisons de surface et en volume par accroissement des longueurs de diffusion des porteurs minoritaires sous l'effet d'un quasi-champ électrique interne.

Une partie du programme concerne la croissance épitaxiale de CdTe par la méthode de transport en phase vapeur à courte distance. Les films déposés sur un substrat monocristallin de CdTe sont toujours polycristallins et sont orientés par épitaxie. La taille des grains est influencée par l'état de surface (après attaque chimique et thermique) et la température du substrat (500 °C à 600 °C) ; elle dépend également de la procédure de croissance ainsi que de sa vitesse (la vitesse moyenne étant de 1,5 micron/min pour un gradient de température de 50 °C/min.) ; des couches de type p ont été déposées, en utilisant une source en CdTe dopé à l'arsenic, sur des substrats monocristallins de CdTe de type n, dopé à l'indium et de faible résistivité. Nous décrivons et discuterons les résultats préliminaires obtenus avec des homojonctions CdTe avec un effort pour dégager l'influence des paramètres de base du matériau sur les caractéristiques des photopiles solaires. Exemple des résultats expérimentaux : $V_{oc} = 0,62$ V, $J_{sc} = 12$ mA/cm², $\eta = 3,25$ %.

Abstract. — We are engaged in a program directed toward the preparation and the experimental study of p-n graded band-gap CdTe-Cd_xHg_{1-x}Te solar cells [1, 2]. It has been shown [3] that a graded band-gap structure both contributes to voltage output of the cell (bulk photovoltaic effect [4]) and decreases surface and bulk minority carriers recombination losses (enhancement of minority carrier diffusion lengths) through the built-in quasi electric field.

One part of the program is devoted to the epitaxial growth of CdTe thin film using a Close-Spaced Vapor Transport (C. S. V. T.) process. Films deposited onto CdTe single crystal substrate are always polycrystalline and oriented by epitaxy. The grain size depends on the surface state (chemical and thermal etches used prior to depositing) and the temperature of the substrate (500° to 600 °C) ; it depends also on the growth procedure and the growth rate (the mean value is 1.5 μm/min. for a temperature gradient of 50 °C/min. ; p-type layers have been obtained using As-doped CdTe sources, onto low resistivity In-doped CdTe single crystal. In this paper we describe and discuss some preliminary investigations on CdTe homojunction diodes with tentative to determine the effect of basic material parameters on the characteristics of the solar cells. Example of experimental data : open circuit voltage $V_{oc} = 0.62$ V, short-circuit current density $J_s = 12$ mA/cm², with a conversion efficiency $\eta = 3.25$ % for a 0.2 cm² surface under solar illumination.

1. Introduction. — CdTe est potentiellement un des matériaux les plus intéressants pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire :

— par sa largeur de bande interdite de 1,5 eV qui le place au maximum de la courbe de rendement théorique (24 %) [10],

— par le fait qu'il peut être obtenu de type n ou p, par dopage avec des impuretés étrangères,

— par la valeur élevée de son coefficient d'absorption optique dans la bande fondamentale qu'autorise l'utilisation de couches de faibles épaisseurs (1 à 3 μ) [11].

— par le fait qu'il se prête, comme la plupart des composés II-VI, à la réalisation de couches minces de bonnes caractéristiques électriques et photoélectriques, vraisemblablement en raison de son caractère ionique [12].

Il est nécessaire néanmoins de déterminer les conditions optimales d'utilisation de CdTe en tant que convertisseur en envisageant, pour des raisons économiques évidentes, la réalisation du matériau en couche mince. Nos efforts ont porté dans une première phase sur l'étude de l'homojonction hybride couche mince CdTe type p sur monocristal CdTe type n.

Compte tenu de la faible valeur des longueurs de diffusion des porteurs minoritaires dans ce matériau (~ 1 μ) il est indispensable de réaliser des jonctions

(*) On leaving from the Instituto Politecnico Nacional e Mexico. D. F.

superficielles [13] à une profondeur de l'ordre de $0,4 \mu$; cette valeur a été calculée à partir d'un modèle de diode quasi idéale dans lequel sont pris, entre autres, en considération la vitesse de recombinaison en surface ainsi que les dopages du matériau.

2. Elaboration des couches minces. — Suite à nos études de transfert à courte distance en tube scellé, nous avons réalisé un appareillage permettant un meilleur contrôle des conditions thermiques de la croissance qui s'effectue désormais sous un flux continu d'hydrogène [6] (ou d'azote) ; dans cette technique (dite Close Spaced Vapour Transport [7, 8]) la source est séparée du substrat par une cale annulaire en silice d'environ 1 mm, délimitant un petit volume relativement isolé du milieu ambiant. Les vitesses de croissance sont élevées ce qui ne peut s'expliquer que par un mécanisme de transport réactif : à titre d'exemple avec une source à 600°C , on obtient une vitesse de $1,5 \mu$ par minute, sur un substrat maintenu à 550°C .

Pour des températures comprises entre 450°C et 600°C la vitesse de croissance suit assez bien la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation du processus d'environ 1,9 eV.

Les couches obtenues sont polycristallisées avec des grains orientés par épitaxie (Fig. 1), dont la taille est

FIG. 1. — Diagramme de diffraction des rayons X sur une des couches.

fortement influencée à la fois par la température et l'état de surface du substrat [9]. D'une façon générale on utilise des plaquettes polies mécaniquement et décapées chimiquement à l'alcool bromé ; de plus dans la première phase de la croissance on réalise un ultime décapage in situ, par voie thermique.

3. Réalisation des jonctions. — Les substrats monocristallins de faible résistivité ($0,02 \Omega \cdot \text{cm}$), préparés par la méthode de Bridgman, sont de type n, dopés à l'indium à $5,5 \times 10^{17} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-3}$, les sources de type p, sont dopées à l'arsenic avec une concentration de porteurs de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Les couches déposées ont généralement un diamètre de 8 mm et une épaisseur uniforme de l'ordre du micron.

Les contacts électriques sont réalisés :

— par soudure à l'indium sous hydrogène pour la base de type n,

— par dépôt sous vide d'une grille d'or sur la couche de type p ; préalablement au dépôt on effectue un traitement thermique court de diffusion de lithium sous hydrogène (3 s à 350°C) qui a pour effet de réduire considérablement la résistance de contact ⁽¹⁾.

Les photopiles terminées ont une surface de l'ordre de $0,25 \text{ cm}^2$, (Fig. 2).

FIG. 2. — Photopile terminée, diamètre égal à un centimètre.

4. Résultats et discussion. — L'analyse des caractéristiques courant-tension à l'obscurité, qui est de la forme $I = I_s [\exp(qV/\beta kT) - 1]$ permet d'atteindre les valeurs de β ($1,3 < \beta < 1,8$) et du courant de saturation $I_s \approx 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Ces valeurs sont un peu élevées et suggèrent l'existence de courants de génération-recombinaison dans la zone de charge d'espace. Les résistances séries, comprises entre 15Ω et plusieurs dizaines d'ohms, un peu élevées, sont dues essentiellement à la résistance du contact Au-CdTe et à la résistivité propre de la couche p. A partir de l'analyse des carac-

⁽¹⁾ Svob, L., Private Communication.

téristiques $C - V$ on trouve que les jonctions sont de type graduel avec des gradients de concentrations en accepteurs de l'ordre de 10^{14} cm^{-4} au niveau de la jonction. En dopant la couche avec de l'arsenic en cours de dépôt on élève cette concentration à 10^{16} cm^{-3} ; c'est dans ces conditions que l'on a obtenu les plus faibles valeurs de résistance-série ($\sim 15 \Omega$).

Sous éclairage on obtient, selon les conditions de préparation :

- 1) Des facteurs de remplissage F. R. de l'ordre de 0.6.
- 2) Des tensions de circuit ouvert V_{co} comprises entre 600 et 700 mV (la valeur la plus élevée était de 720 mV).
- 3) Des densités de courant de court-circuit I_{cc} de l'ordre de 10 mA.cm^{-2} (la valeur la plus élevée était de 14 mA.cm^{-2}).
- 4) Des rendements de conversion $\eta \simeq 3,5 \%$ (maximum observé 4 %), voir figure 3.

FIG. 3. — Courbes $I-V$ à l'obscurité et sous éclairage, pour une photopile de surface égale à $0,09 \text{ cm}^2$.

L'analyse de la courbe de réponse spectrale (Fig. 4) constitue un moyen d'approcher à la fois les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires et les vitesses de recombinaison superficielle. Concernant ce dernier point il apparaît clairement qu'il suffit de minimiser cette vitesse jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10^3 cm s^{-1} pour obtenir des rendements quantiques acceptables. Les courbes de la figure 5 sont obtenues par un calcul simple dans lequel on a situé la jonction à 1μ de la surface et on a pris : $p = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, longueur de diffusion des électrons dans la couche p, $L_p = 1 \mu$.

Il ressort de ces premiers résultats obtenus avec des homojonctions épitaxiées dans le CdTe, qu'un effort particulier doit être fait en direction :

- d'une localisation plus précise de la jonction à $0,4 \mu$ de la surface ;
- d'une réduction des résistances séries (diminution de la résistivité de la couche ainsi que de la résis-

FIG. 4. — Réponse spectrale à nombre de photons constants d'une photopile CdTe (unités relatives).

FIG. 5. — Rendement quantique avec la vitesse de recombinaison en surface comme paramètre et une profondeur de jonction de 1μ .

tance de contact à son niveau) ce qui aura pour effet d'améliorer le facteur de remplissage ;

— d'une amélioration du taux de collecte pour le double moyen d'un accroissement des longueurs de diffusion des porteurs minoritaires générés dans la couche et d'une réduction de la vitesse de recombinaison en surface. Ces deux améliorations peuvent être obtenues par l'adjonction dans la couche au voisinage de la surface d'un champ électrique interne [3] ; c'est ainsi que nous avons pu mettre en évidence un accroissement important de la longueur de diffusion de porteurs minoritaires (X 30) sous l'action du pseudo-champ associé à un gradient de bande interdite dans des alliages (HgCd)Te [5].

En menant cette recherche parallèlement sur le plan du matériau et de la structure on peut arriver à proposer

un dispositif qui présente même à l'état de couche mince une fraction appréciable du rendement théorique calculé pour CdTe.

Remerciements. — Les auteurs tiennent à remercier pour leur importante contribution Y. Marfaing et R. Triboulet.

Bibliographie

- [1] COHEN-SOLAL, G. and MARFAING, Y., *Solid State Elect.* **11** (1968) 1131.
 - [2] COHEN-SOLAL, G., SVOB, L., MARFAING, Y., JANIK, E. and CASTRO, E., 9th Photov. Special. Conf. Washington, 1972.
 - [3] MARFAING, Y., *Intern. Coll. on Solar Cells* (Gordon and Breach) 155, 1971.
 - [4] MARFAING, Y. and CHEVALLIER, J., *Elect. Devices ED* **18** (1971) 465.
 - [5] BOUAZZI, A. and MIMILA-ARROYO, J., *Coll. Intern. Electric. Solaire*, Toulouse, 1976.
 - [6] NICOLL, F. H., *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963) 1165.
 - [7] ROBINSON, F. H., *R. C. A. Rev.* **24** (1963) 574.
 - [8] SARAIE, J., AKIYAMA, M. and TANAKA, T., *Japan J. Appl. Phys.* **11** (1972) 1758.
 - [9] FAHRENBRUCH, A. L., BUCH, F., MITCHELL, K. and BUBE, R. H., 11th Photov. Special. Conf. Phenix, 1975.
 - [10] WYSOCKI, J. and RAPPAPORT, P., *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 691.
 - [11] KIREEV, P., *La Physique des semiconducteurs*, 597 (Editions MIR Moscou) 1975.
 - [12] MCCALDIN, J. O., MCGILL, T. C. and MEAD, C. A., *Phys. Rev. Lett.* **36** (1976) 56.
 - [13] BELL, R. O., SERREZE, H. B. and WALD, F. V., Eleventh Photovoltaics Specialists Conference, Phoenix, U. S. A., 1975.
-