

## BATERIAS SOLARES DE SCHOTTKY.

### ALTURAS DE BARRERA EN CONTACTOS METAL-TELURURO DE CADMIO.

CLAUDIO SCHARAGER

(CNEA, Avda. del Libertador 8250, 1429 Bs.As., ARGENTINA)

#### Resumen.-

Con el fin de aplicarlo en baterías solares, se estudiaron las propiedades rectificantes de films metálicos evaporados sobre monocristales de telururo de cadmio tipo N, por fotorrespuesta y dependencia con la temperatura de la característica directa I-V. Se midieron alturas de barrera de  $0,84 \pm 0,02$  eV para Au, Ag, Bi y Fe. Se encontró que los contactos Mg- y Al-CdTe son óhmico y levemente rectificante respectivamente y que la barrera Au-CdTe se forma inmediatamente después de la evaporación, observándose sólo pequeños cambios en la característica directa al retirarlo del vacío. Se han medido valores de voltaje a circuito abierto mayores que 400 mV.

#### Abstract.-

With solar cells applications in mind, the rectifying properties of metallic films evaporated on N-type cadmium telluride monocrystals were studied by photoresponse and the temperature dependence of the I-V direct characteristic. Barrier heights of  $0.84 \pm 0.02$  eV were measured for Au, Ag, Bi and Fe. The Mg- and Al-CdTe contacts were ohmic and slightly rectifying, respectively. Although the Au-CdTe barrier is formed immediately on vacuum evaporation, small changes are observed in the direct characteristic when it is taken off vacuum. Open circuit voltage values over 400 mV were measured.

#### Introducción.-

Como es sabido el CdTe es un material muy promisorio para la realización de baterías solares. Sin embargo, muy poco trabajo se ha realizado en el estudio de las barreras metal-CdTe, pese al gran esfuerzo realizado en el mejoramiento de las técnicas de crecimiento (1) dada su potencial aplicación en la detección nuclear. Varias son las publicaciones (2-5) sobre mediciones de altura de barrera de metales depositados sobre ambos tipos de material, N y P, que se conocen, pero un estudio de las mismas, muestra una gran dispersión de valores, atribuida a los diferentes procesos con que fué tratada la superficie in- //

mediatamente antes de la evaporación.

En este trabajo hemos investigado las alturas de barrera de varios metales depositados sobre telururo de cadmio de tipo N como paso previo a la realización de baterías solares.

#### Realización Experimental.-

Los monocristales de tipo N utilizados en este estudio, fueron crecidos por la técnica de fusión zonal ya descripta (6). La resistividad típica de las muestras utilizadas fué 30 ohms/cm. y la movilidad de los electrones de  $1000 \text{ cm}^2/\text{V.s.}$  El lingote fué cortado en obleas, las que fueron pulidas y limpiadas, siendo finalmente atacadas (pulido químico) con una solución de Br en metanol. Los contactos óhmicos fueron realizados aleando indio a  $350^\circ\text{C}$  bajo atmósfera inerte (Ar). Inmediatamente antes de la deposición del metal, un nuevo ataque con Br-metanol fué realizado, lavándose la muestra con metanol puro, grado electrónico.

El espesor del depósito metálico,  $100 \text{ \AA}$ , y la velocidad de deposición, 1 a  $2 \text{ \AA/s}$ , fueron controlados, siendo el diámetro de un depósito 3 mm.

Una vez finalizada la evaporación, las muestras fueron retiradas de la campana, midiéndose la altura de barrera para los diferentes metales depositados (Au, Ag, Bi, Fe, Al y Mg) por dos métodos diferentes:

- i) evaluación de la densidad de corriente directa  $I_d$  en función del voltaje y la temperatura ( $180-300^\circ\text{C}$ ),
- ii) análisis de la fotorrespuesta en función de la longitud de onda.

Para el contacto Au-CdTe se midió el voltaje a circuito abierto  $V_{oc}$ , inmediatamente después de la evaporación, sin quitar la muestra del vacío con una lámpara de halógeno y filamento de tungsteno, siendo la temperatura del color  $2900^\circ\text{K}$ .

#### Resultados.-

La evaluación de las alturas de barreras medidas, permite obtener los siguientes resultados:

##### i) Contactos rectificantes

Solamente hemos obtenido contactos netamente rectificantes con los metales de mayor función de trabajo (Au, Ag, Bi y Fe). La Fig. 1

muestra la corriente directa en función del voltaje para estos cuatro metales, medida a 310°K. Considerando:

$$I_d = S A^{++} T^2 \exp(-\phi_{Bn} / kT) \exp(qV / nkT) = I_S \exp(qV / nkT), \quad (1)$$

donde

S = superficie del dispositivo

A<sup>++</sup> = constante de Richardson efectiva

$\phi_{Bn}$  = altura de barrera

T = temperatura absoluta

k = constante de Boltzman

V = voltaje aplicado

q = carga de electrón

n = factor de corrección que tiene en cuenta los estados de superficie,

podemos determinar que para el Fe la altura de barrera mide 0,82 eV y 0,86 eV para los restantes. Las pequeñas diferencias observables entre las diferentes características de metal a metal, son debidas a ligeras variaciones de n por fluctuaciones en la densidad de estados superficiales.

A fin de confirmar los valores de  $\phi_{Bn}$  deducidos de las características I-V hemos medido estas últimas en función de la temperatura. La Fig. 2 muestra un gráfico típico de  $I_S/T^2$  vs 1000/T para la barrera Au-CdTe. El valor de  $\phi_{Bn}$  calculado de la pendiente de línea recta graficada es 0,84 eV.

La fuerte dependencia de  $I_S$  con la temperatura nos indica que el transporte de corriente es gobernado por el mecanismo de emisión térmica. La distribución en energía de los portadores, especialmente el valor de  $\alpha_M$  definido por Crowell y Rideout (7), han sido calculados para poder corroborar el mecanismo de transporte:

$$\alpha_M = E_M / E_b = \left[ \cosh(E_{00} / kT) \right]^{-2}, \quad (2)$$

donde  $E_M$  es la energía para la cuál sucede la máxima contribución a la corriente,  $E_b$  la curvatura de banda y  $E_{00} = (qh/4\pi) \cdot (N/m^+E)^{1/2}$ , siendo  $m^+$  la masa efectiva del electrón (0,096), E la permeabilidad del CdTe y N la concentración de donores. Los valores obtenidos confirman que la emisión térmica de campo (thermo field emission) es despreciable.

Las alturas de barrera también han sido evaluadas por mediciones de fotorrespuesta. La Fig. 3 muestra un típico gráfico de Fowler para una barrera de Ag-CdTe. La curva muestra dos partes cuyas extrapolaciones al eje de energía dan 1,44 eV y 0,84 eV, correspondiendo al ancho de banda prohibida y a la altura de la barrera metal-semiconduc-

tor. Las últimas partes de los gráficos de Fowler son mostrados en la Fig. 4 para los diferentes metales estudiados.

La Tabla I permite observar los valores de altura de barrera medidos por los dos métodos utilizados.

- TABLA I -

METAL	$\phi_{Bn}$ (eV) (I-V)	$\phi_{Bn}$ (eV) (F)
Au	0,86	0,84
Ag	0,84	0,84
Bi	0,84	0,79
Fe	0,82	0,77

ii) Contactos no rectificantes

Muy baja rectificación fué observada para el contacto con Al, pero no se pudo observar fotocorriente y las observaciones no fueron repetitivas de manera que no pudo medirse la altura de barrera. Cuando se evaporó Mg sobre CdTe de tipo N se obtuvo sólo contactos no rectificantes.

iii) Formación de la barrera y tensión a circuito abierto

Para comprender mejor el mecanismo de formación de la barrera el contacto Au-CdTe fué analizado en detalle, midiendo el fotovoltaje a circuito abierto,  $V_{OC}$  y la característica I-V directa inmediatamente después de la evaporación y la dependencia temporal de los mismos después que el diodo ha sido llevado a presión atmosférica (aire).

La Fig. 5 muestra la evolución temporal de  $V_{OC}$ . Inmediatamente después de la evaporación, bajo vacío, su valor es 330 mV. Posteriormente a la entrada de aire aumenta a un valor superior a los 470 mV, llegando a saturación en un lapso de dos horas, contrariamente a lo que ocurre en el caso del Si donde es necesario esperar más de 20 horas para alcanzar el valor de saturación (8).

Para poder verificar si esta evolución es debida a un cambio en la altura de barrera, se midió la evolución de la característica directa del diodo. Se observó entonces que el cambio corresponde a los valores de  $n$  (1,56 a 1,83), manteniéndose constante el valor de  $\phi_{Bn}$ .

Para una barrera de Schottky el fotovoltaje está dado por

$$V_{oc} = n \left[ \phi_{Bn} + (kT / q) \ln (I_f / S A^{++} T^2) \right], \quad (3)$$

donde  $I_f$  es la corriente fotogenerada; podemos ver en la Fig. 5 la perfecta correlación existente entre  $V_{oc}$  y  $n$ . El incremento de  $n$  es probablemente debido a una leve adsorción de oxígeno en la interfase metal-semiconductor.

### Discusión.-

Hemos visto, Tabla I, que las alturas de barrera de los metales evaporados (Au, Ag, Bi y Fe) sobre telururo de cadmio tipo N, químicamente pulido con Br-metanol son prácticamente las mismas, independiente de las diferentes funciones de trabajo de los metales. En la Tabla II podemos observar los valores medios encontrados en la literatura de las diferentes funciones trabajo, así como las de cadmio y telururo.

- TABLA II -

Metal	Mg	Cd	Al	Bi	Ag	Fe	Te	Au
$\phi_m$ (eV)	3,61	4,15	4,17	4,35	4,42	4,45	4,70	5,10

De esta Tabla es claro ver que aquellos metales cuya función trabajo es menor que la del cadmio originan contactos óhmicos, mientras que para aquellos cuya función trabajo es mayor el comportamiento es rectificante. El aluminio, que posee practicamente el mismo valor de función trabajo que el cadmio, no tiene comportamiento muy definido. Podríamos explicar estos resultados suponiendo la existencia de una capa rica en Cd en la superficie, debida a efectos del ataque químico, probablemente oxidada y con una gran densidad de estados de superficie que clavan el nivel de Fermi en la superficie del cristal, independiente del metal evaporado.

### Conclusiones.-

Hemos estudiado las propiedades de varios contactos metálicos depositados por evaporación sobre CdTe de tipo N químicamente pulido. Un posible mecanismo fué propuesto para explicar los resultados obtenidos. Si comparamos los valores de barrera de superficie obtenidos con los necesarios para obtener rendimientos fotovoltaicos superiores a los obtenidos en Si, vemos que debemos lograr valores mayores de alturas de barrera. Debemos destacar que el ataque químico no es totalmente controlable, existiendo parámetros no perfectamente determinados. Por

lo tanto, pequeñas variaciones del mismo permitirían lograr aumentos en las alturas de barrera.

Un mecanismo no analizado en este trabajo y que podría dar gran des resultados es la realización de estructuras M O S que modifican las propiedades de los contactos.

#### Bibliografía.-

- (1) Proceedings of the International Symposium on Cadmium Telluride; Junio 29-30 (1971), Estrasburgo, Francia; P. SIFFERT, A. CORNET Editores.
- (2) C.A. MEAD, W. SPITZER, Phys. Rev. 134A, (1964) 713.
- (3) G.H. PARKER, C.A. MEAD, Phys. Rev. 184, (1969) 780.
- (4) F.V. WALD, R.O. BELL, H.B. SERREZE, Cadmium Telluride Detectors; third int. tech. report; Contract N AT-(11-1)-3545, Tyco Lab. Inc. (Sept. 1973).
- (5) J.P. LASCARAY, Tesis, Universidad de París VI (1973).
- (6) E. GRUNHUT, D.J. AROCENA, C. SCHARAGER, Esta Reunión de Trabajo.
- (7) C.R. CROWEL, V.L. RIDEAUT, Solid State Elec. 12, (1969) 89.
- (8) A. TORREITER, Tesis, Universidad Louis Pasteur, Estrasburgo (1972).

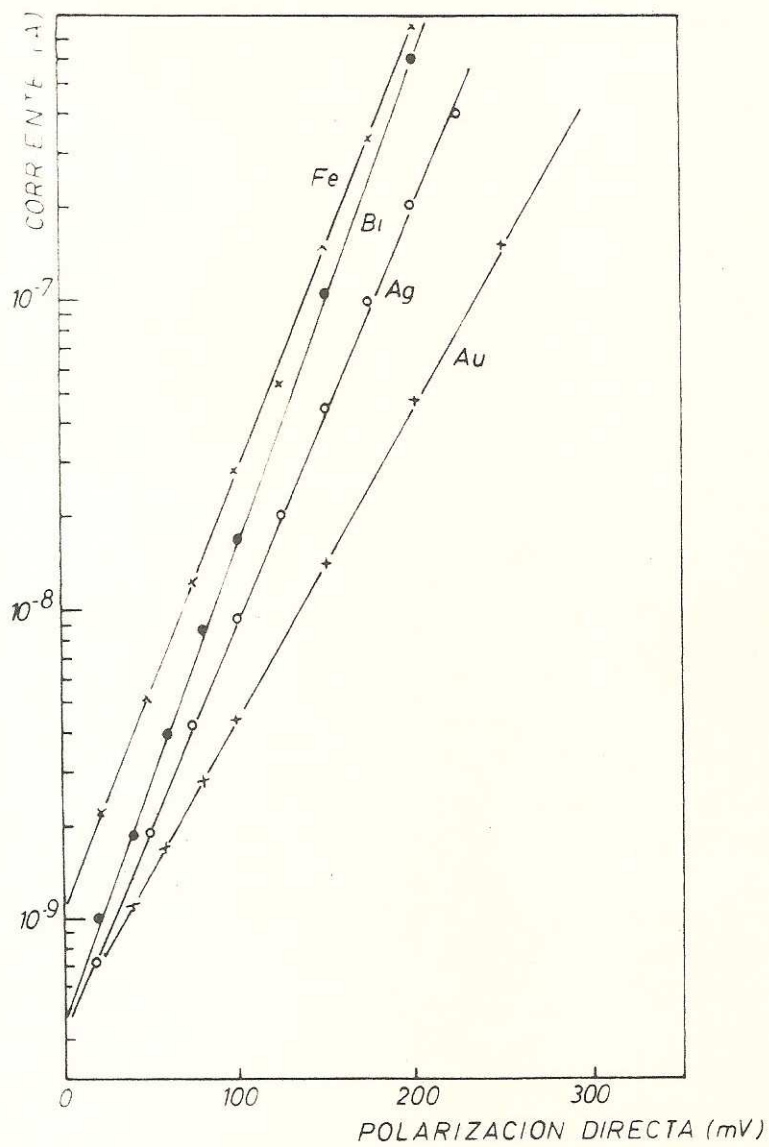


Fig.1

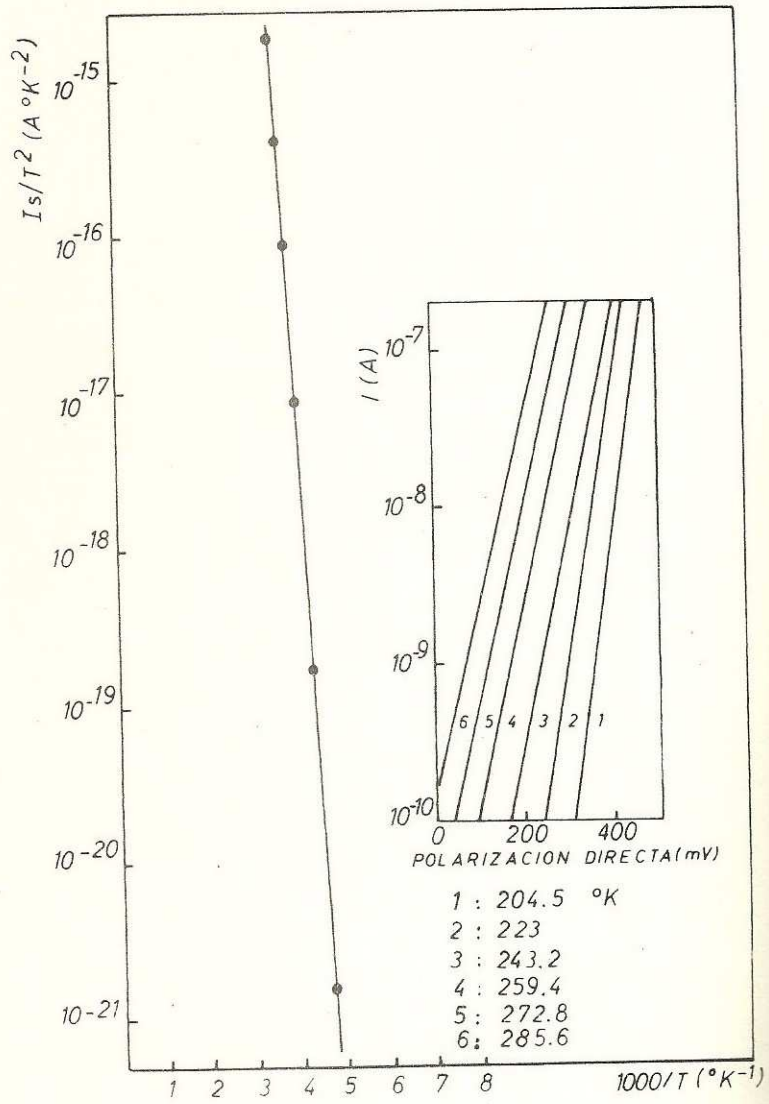


Fig.2



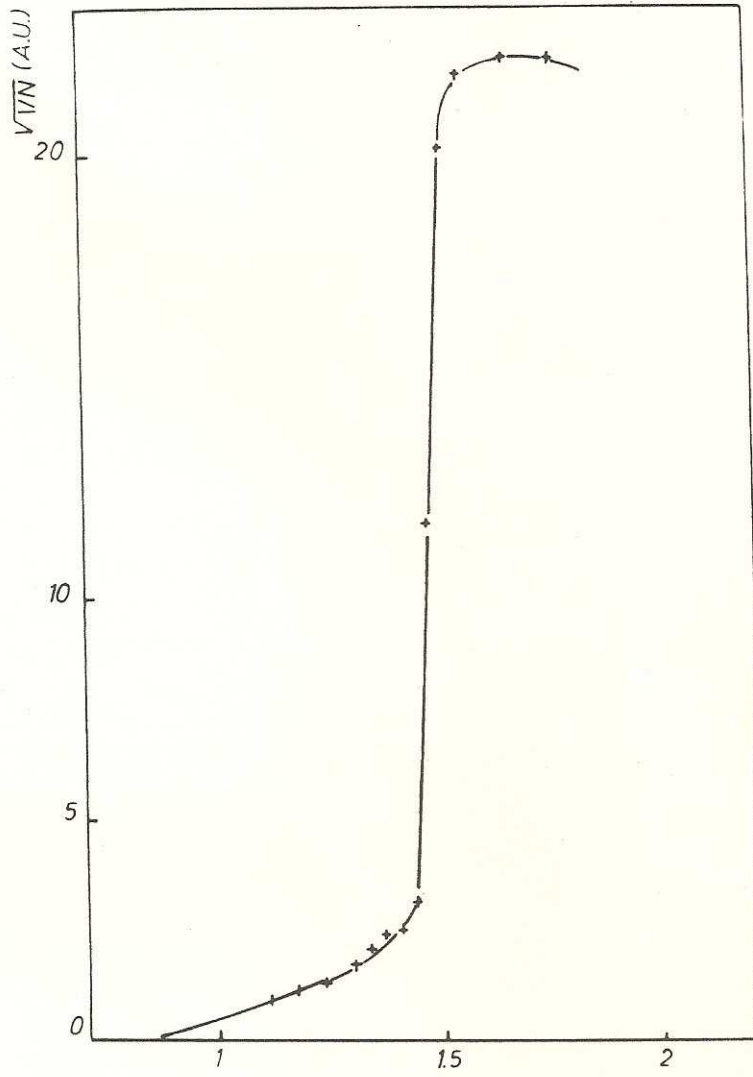


Fig. 3

$h\nu$  (eV)

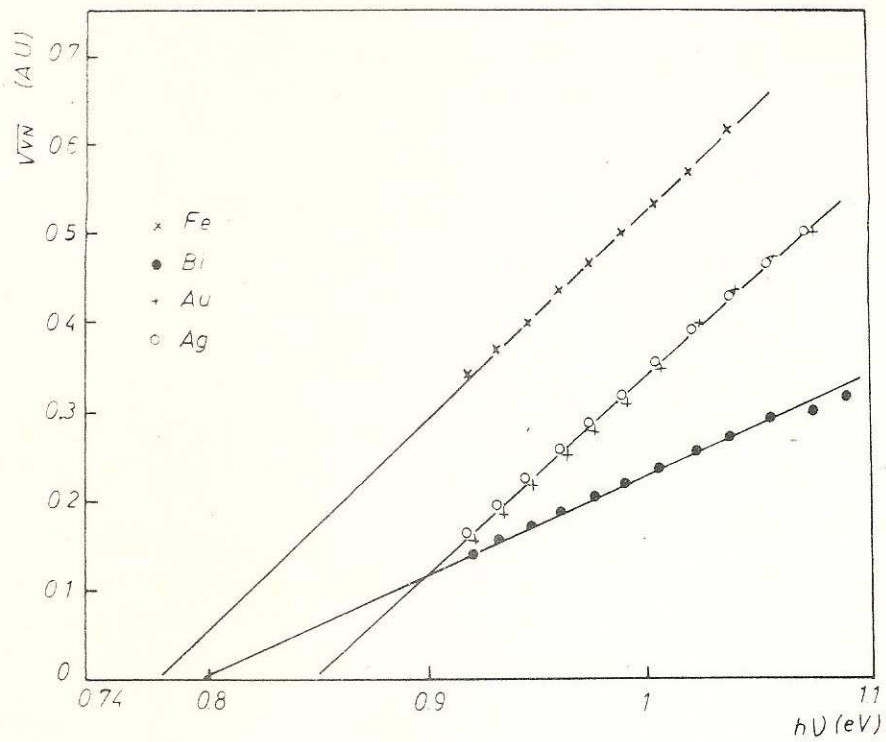


Fig. 4

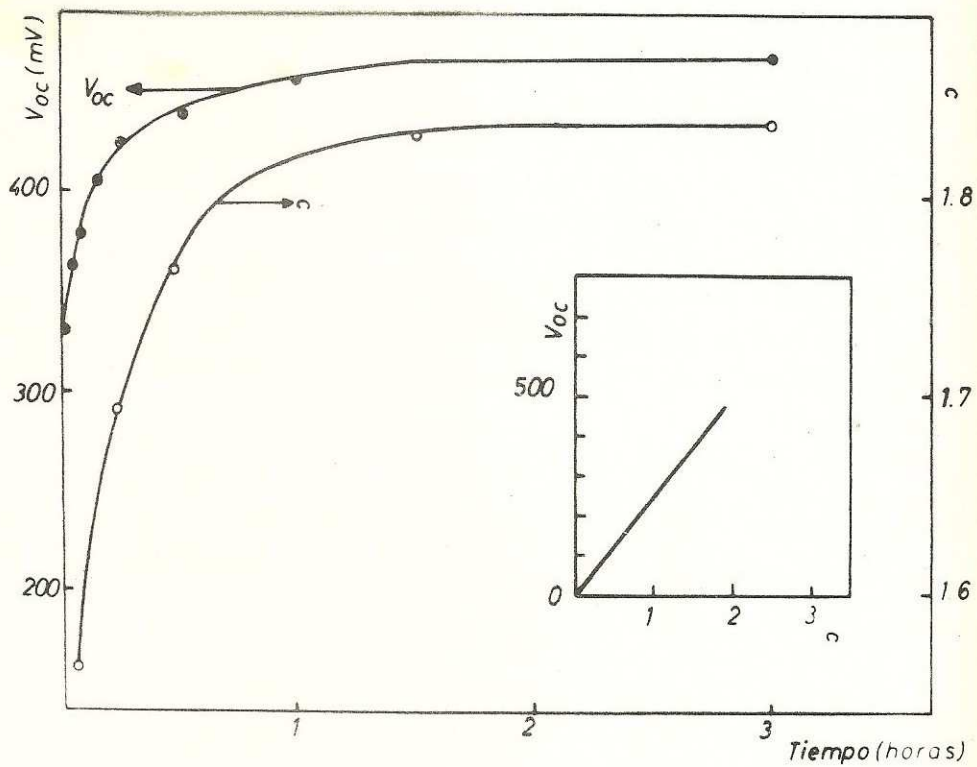


Fig. 5