

# ТЕРМОПОЛЕВАЯ МИГРАЦИЯ И ЭЛЕКТРОДИФФУЗИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ХАЛЬКОГЕНИДА КАДМИЯ

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7698674>

**Полвонов Бахтиёр Зайлобидинович,**

доктор философии по физико-математическим наукам (PhD), доцент Ферганского филиала ТУИТ им. Мухаммеда аль-Хорезми,

**Тулакова Саидахон Ривожидиновна,**

исследователь Ферганского филиала ТУИТ им. Мухаммеда аль-Хорезми

**Худойбердиева Мухаёхон Зоиржон кизи,**

докторант Ферганского государственного университета

**Зайлобидинов Бехзод Бахтиёржон угли,**

студента филиала национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» в городе Ташкент

**Исақжонов Лазизбек Саидахмад угли,**

студента Ферганского филиала ТУИТ им. Мухаммеда аль-Хорезми

**Аннотация.** Обнаружена корреляция между спектром фотолюминесценции и аномальными фотовольтаическими свойствами косонапыленных поликристаллических пленок *CdTe*, *CdTe:In*. В спектрах чистых образцов наряду краевой дублетной полосой доминирует полоса собственной люминесценции, обусловленной наличием потенциальных барьеров на границах зерен. Легирование примесью приводит к тушению дублетной полосы, а дальнейшая термическая обработка - к резкой активации собственной полосы, полуширина которой связана максимальным значением генерируемого фотонапряжения  $V_{AFH} \approx 10^3$  В/см.

**Ключевые слова:** Тонкая поликристаллическая пленка, теллурид кадмия, примеси, легирование, термическая обработка, аномальные фотовольтаические свойства, спектр фотолюминесценции, потенциальные барьеры, границы зерен.

$$V_{AFH} = (N-1) \frac{\psi_0 - \psi}{e},$$

**Введение.** В последнее время в мире быстро развиваются технологии изготовления тонкопленочных солнечных элементов как альтернатива солнечным модулям из кремниевых пластинок. Поликристаллический *CdTe* является наиболее перспективным фотоэлектрическим материалом, используемым сегодня в производстве тонкопленочных солнечных модулей. Коэффициент полезного действия лабораторных образцов солнечных элементов (СЭ) на основе гетероструктуры n-CdS/p-CdTe постоянно увеличивается и в настоящее время составляет 22,1% при солнечном излучении. Она имеет почти 2/3 части теоретического значения коэффициент полезного действия 28–30% на этих структурах. Поэтому повышение эффективности *CdTe* модулей является чрезвычай-

но актуальной научно-технической задачей. Для увеличения эффективности фотопреобразования следует уменьшить потери, связанные с отражением и поглощением солнечного излучения, несовершенством технологии, а также необходимо проводить более глубокие исследования наиболее важных характеристик солнечных элементов. Гетероструктура n-CdS/p-CdTe широко исследуется также для получения и других оптоэлектронных приборов, перспективность которых в качестве приемников света обусловлена широкой полосой спектральной чувствительности с почти постоянным значением квантового выхода, что весьма существенно при обработке оптических сигналов.

К сегодняшнему дню, несмотря на широкие исследования ведущих научных центров по разработке технологии и изучении механизмов токо-

прохождения тонкопленочных солнечных элементов на основе поликристаллической пленки  $CdTe$ , отсутствуют совершенная оптимальная технология и исчерпывающие физические интерпретации. Усовершенствование технологии получения пленочных  $CdTe$ -солнечных элементов и более глубокое изучение их физических характеристик является актуальной и востребованной задачей солнечной энергетики. Поэтому проблемой исследования диссертации выбрана разработка термовакуумной технологии получения пленочной гетероструктуры  $n-CdS/p-CdTe$  с фоторезистивными и аномальными фотовольтаическими (АФВ) свойствами и изучение фотоэлектрических, оптических свойств слоя  $p-CdTe$  с дополнительной подсветкой  $n-CdS$ . При этом основное внимание обращено исследованиям роли межзеренных границ, примесно-дефектного состава приграничных и внутренних областей кристаллических зерен в формировании электрических, фотоэлектрических свойств и спектров люминесценции мелкозернистой пленки  $CdTe$ .

**Литературный обзор и методология.** Изучение механизмов миграция и электродиффузия заряженных точечных дефектов внутри образца является актуальным направлением исследований, имеющим фундаментальное значение и практический интерес, связанный с прочностными свойствами материалов. Открытие таких явлений, как эффект «малых доз» [1] и эффект дальнего действия [2], стимулирует особое внимание к этой проблеме. А также, в данной работе рассматривается вопрос о взаимосвязи формы спектра низкотемпературной фотолюминесценции (НТФЛ) с аномальными фотовольтаическими (АФВ) свойствами косонапыленных пленок  $CdTe$ ,  $CdTe:In$  в зависимости от структурных несовершенств. Так, с помощью изучения динамики изменения спектров фотолюминесценции авторы работ [1-3] предложили метод глубокой очистки образцов  $CdTe$  и получили поликристаллический  $CdTe$  стехиометрического состава, в спектре фотолюминесценции которого полностью отсутствует примесное излучение и остается только экситонная часть. Анализом формы краевого излучения при лазерном возбуждении исследованы электронные спектры твердых растворов  $CdTe:In$  [4].

Прежде чем перейти к рассмотрению спектров

НТФЛ в чистых и легированных примесью  $In$  тонких поликристаллических слоях  $CdTe$  в начале попытаемся выяснить причины столь существенного влияния процессов легирования примесью  $In$  и последующей ТО на фотовольтаические свойства пленок, анализируя механизмы образования, миграции и самокомпенсации фоточувствительных заряженных точечных дефектов.

**Результаты.** Исходя из реального процесса роста тонкого полупроводникового слоя на аморфной прозрачной диэлектрической подложке при термовакуумном напылении в указанных выше технологических условиях, можно представить, что косонапыленная поликристаллическая пленка формируется в виде своеобразной трехслойной структуры: наличие верхнего и нижнего асимметричных дендритных слоев, между которыми образуется канал протекания (электропроводящий-шунтирующий слой) (рис.1).



Рис.1.Схематическая модель косонапыленной поликристаллической пленки, выращенной на стеклянной подложке: ВД – верхние дендриты, НД – нижние дендриты, КЗ – кристаллическое зерно, КП – канал протекания.

Эти три слоя играют различную роль в формировании фотовольтаических свойств пленок [3,4]. Так, например, уменьшение температуры подложки развивает нижние дендриты, возможно, и стимулирует АФН, а увеличение толщины пленок приводит к резкому росту электропроводности канала протекания, следовательно, и - к падению  $V_{АФН}$ . Для краткости здесь мы ограничимся рассмотрением роли нижнего дендритного слоя (НДС), которого в направлении прохождения тока можно схематически представить как линейную периодическую цепочку последовательно включенных участков полупроводник - диэлектрик – полупроводник (ПДП) с асимметричными поверхностными электрическими свойствами слева

и справа от диэлектрического слоя (ДС).

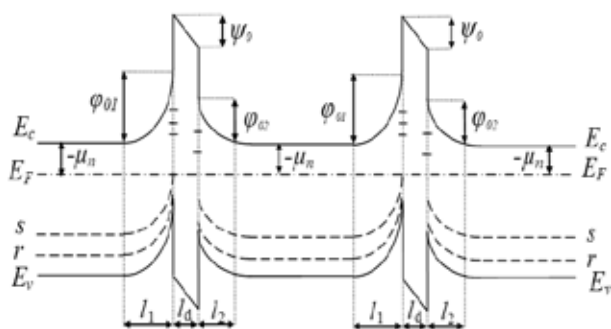


Рис.2. Схематическая энергетическая зонная диаграмма цепочки кристаллических зерен с асимметричными потенциальными барьерами на границе кристаллитов с порами для нелегированной фотовольтаической пленки  $CdTe$  в состоянии термодинамического равновесия.

Образование равновесных асимметричных поверхностных потенциальных барьеров с обеих сторон ДС, а значит и контактной разности потенциалов  $\psi_0 = (\phi_{01} - \phi_{02})/e$  в каждой элементарной ячейке (рис.2) обуславливает генерации высоковольтной фото-ЭДС в линейной цепочке ПДП – структуры при освещении:

$$V_{АФН} = (N-1) \frac{\psi_0 - \psi}{e}, \quad (1)$$

где  $N$ - число периодически расположенных кристаллических зерен (КЗ) вдоль пленки,  $\psi_0 = \phi_{01} - \phi_{02}$  и  $\psi = \phi_1 - \phi_2$ ;  $\phi_{0i}$  и  $\phi_i$  - высоты поверхностных потенциальных барьеров до и после воздействия света слева ( $i=1$ ) и справа ( $i=2$ ) от ДС. Согласно данной модели можно заключить, что путем развития степени асимметричности барьеров  $\phi_{01}$  и  $\phi_{02}$  с помощью определенных технологических приемов можно увеличить максимальное значение  $V_{АФН}$  и  $I_{КЗ}$ . Легирование по вышеуказанной методике примесью  $In$  и последующая ТО косоапыленных пленок  $CdTe$  является одним из таких технологических решений. Возникает естественный вопрос о механизме, ответственном за увеличение на два порядка значения  $I_{КЗ}$  и на порядок -  $V_{АФН}$  в процессе ТО пленок  $CdTe:In$  в пределах достаточно низких температур 250-300 °С по сравнению с нелегированными пленками. Ответ на данный вопрос можно получить, рассматривая процессы образования и миграции точечных заряженных дефектов решетки в легированном  $In$  косоапыленном слое  $CdTe$ . Здесь мы имеем дело с известными явлениями самокомпенсации и электродиффузии в

тонких поликристаллических пленках [4-6]. Действительно, поскольку примесные атомы  $In$  внедрялись в поликристаллический слой  $CdTe$  непосредственно в процессе роста пленки, то можно считать, что объем КЗ до ТО достаточно однородно легирован.

Легированные образцы  $CdTe:In$  до ТО содержали сравнительно малую концентрацию  $V_{Cd}^-$  и обнаруживали ярко выраженную низкоомную проводимость  $n$ -типа. Достаточно высокий уровень легирования (растворимость  $In$  в кристаллах  $CdTe$  достигает до  $10^{-5}$  моль % [7]) в некоторой степени сглаживает асимметричность потенциальных барьеров на границах ДС (рис.3) и увеличивает электропроводность шунтирующего слоя, следовательно, снижает способности пленки генерировать АФН.

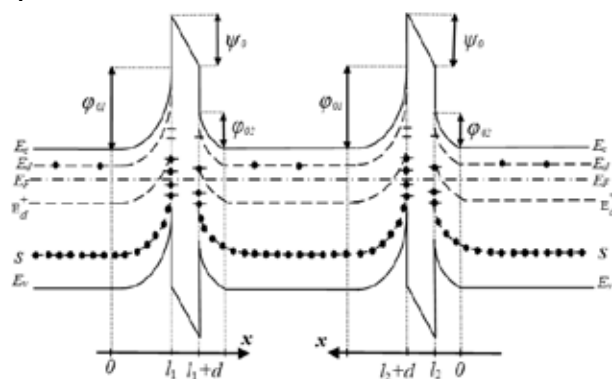


Рис.3. Схематическая модель энергетической зонной диаграммы легированной фотовольтаической пленки  $CdTe:In$  после термической обработки.

Относительно большое значение фототока короткого замыкания  $I_{КЗ} = 2 \cdot 10^{-8} A$  в основном обусловлено, по - видимому, высокой поверхностно-барьерной фотопроводимостью, кратность которой достигает  $R_{ТЕМ}/R_{СВ} \approx 10^2$  отн ед. Вообще говоря, во время ТО пленок  $CdTe:In$  следует естественно ожидать следующие процессы в объеме КЗ [4,5]: во-первых, термическую активацию-дислоцирование атомов замещения  $In_{КЗ}$ , что приводит к образованию междоузельных ионов  $In_i^{+i}$  и вакансий кадмия  $V_{Cd}^{-j}$ :  $In_{Cd} \rightarrow In_i^{+i} + V_{Cd}^{-j}$ ; во-вторых, самокомпенсацию донорных ( $In^{+i}$ ) и акцепторных ( $V_{Cd}^{-j}$ ) центров (заведомо образуются донорно-акцепторные пары (ДАП) или примесные комплексы вида ( $In^{+i} V_{Cd}^{-j}$ )), которая сопровождается переходом КЗ и его поверхности из

низкоомного состояния в сильно высокоомное. Последнее, в свою очередь, обуславливает расширение ООЗ и рост высоты поверхностных потенциальных барьеров на границах КЗ (рис. 3), что и отражается, в конечном итоге, в росте темнового сопротивления пленки при ТО; в третьих, миграцию точечных заряженных дефектов из объема КЗ на его поверхность и наоборот. Однако процессы образования подобных вакансий, примесных комплексов и их миграция при ТО косонапыленных поликристаллических слоев  $CdTe$  существенно отличаются от аналогичных процессов в массивных кристаллах и в обычных поликристаллических пленках [6]. Естественно, что во время ТО внутрикристаллическое электрическое поле (т.е. приповерхностное поле ООЗ) в исследуемых пленках  $CdTe:In$  вызывает дрейф дислоцированных положительно заряженных атомов индия  $In^{+i}$  по вакансиям кадмия, направленный из объема в сторону поверхности зерна, и обратно направленный дрейф отрицательно заряженных вакансий кадмия от поверхности зерна в сторону его объема. В результате таких встречных термополевых миграцией (ТПМ) ионов  $In^{+i}$  и вакансий  $V_{Cd}^{-j}$  формируется их неоднородное пространственное (термодинамически равновесное, например, бальмановское) распределение:

$$N_{In^{+i}}(x) = N_{In^{+i}}(0) \cdot e^{\frac{e\phi(x)}{kT}}, \quad N_{V_{Cd}^{-j}}(x) = N_{V_{Cd}^{-j}}(0) \cdot e^{-\frac{e\phi(x)}{kT}}, \quad (2)$$

что вызывает обратный поток биполярной диффузии этих точечных дефектов, уравнивающий, в конечном счете, их поток за счет ТПМ. Здесь  $N_{In^{+i}}(0)$  и  $N_{V_{Cd}^{-j}}(0)$  - концентрация ионов  $In^{+i}$  и вакансий  $V_{Cd}^{-j}$  на границе между квазинейтральным объемом и ООЗ (рис.3). Особо следует отметить, что ТПМ  $In^{+i}$  и  $V_{Cd}^{-j}$  по обе стороны диэлектрического слоя происходит в асимметричных электрических полях, в результате чего количество ионов  $In^{+i}$ , выходящих на границу КЗ, слева от ДС будет значительно больше, чем справа. В барьерных областях  $l_1$  и  $l_2$  (рис.3) одновременно будут происходить асимметричные ТПМ и электродиффузия ионов под действием "встроенных" внутри-кристаллических электростатических полей ООЗ. При истощенных изгибах краев энергетических зон в приграничной области кристалли-

ческого зерна n-типа барьерное электрическое поле  $\overline{E_{bc}}$  анизотропно влияет на ТПМ и электродиффузии  $In^{+i}$  и  $V_{Cd}^{-j}$ , а именно  $\overline{E_{bc}}$  замедляет электродиффузию  $V_{Cd}^{-j}$  и наоборот, ускоряет ТПМ  $In^{+i}$  к границам зерен. Выходящие на границу зерен ионы  $In^{+i}$  частично компенсируют поверхностные акцепторные состояния, что влечет за собой увеличение сродства поверхности к электронам и рост как высоты, так и асимметричности барьеров на противоположных границах КЗ. При этом естественно увеличивается насыщение поверхностных оборванных связей за счет ТПМ ионов  $In^{+i}$ ,  $V_{Cd}^{-j}$  и их заряженных комплексов, которое вызывает дополнительный рост темнового сопротивления отожженной пленки  $CdTe:In$  из-за уменьшения шумовых токов, т.е. поверхностной электропроводности КЗ. Такие сложные процессы самокомпенсации, ТПМ и электродиффузии, в конечном счете, поддерживают процессы реиспарения атомов  $Cd$  и  $In$  от естественной поверхности пленки. Межзеренные границы являются благоприятными для зернограничной диффузии [7] разрыхленными прослойками, где коэффициент диффузии атомов почти на порядок больше, чем внутри кристаллита. Математическое моделирование диффузии двухзаряженных примесей в полупроводнике с учетом внутреннего электрического поля проводилось во многих работах (см. например, [6,7]). В нашем случае процессы ТПМ и электродиффузии заряженных дефектов в ОПЗ (рис. 3,  $0 \leq x \leq l_1$  и  $0 \leq x \leq l_2$ ) при линейном континуальном пределе вдоль оси  $x$  можно описать системой уравнений:

$$\frac{\partial N_a^i(x,t)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 N_a^i(x,t)}{\partial x^2} + \mu_a \frac{\partial}{\partial x} \left( N_a^i(x,t) \frac{\partial \phi_i(x,t)}{\partial x} \right) + \gamma_a (N_{m_{cd}} - \sum_a N_a^i(x,t)), \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 \phi_i(x,t)}{\partial x^2} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \left( n_i(x,t) - p_i(x,t) + \sum_a z_a N_a^i(x,t) \right), \quad (4)$$

$$\int_0^{l_i} \left( n_i(x,t) - p_i(x,t) + \sum_a z_a N_a^i(x,t) \right) dx = \sum_\beta z_\beta N_{s_\beta}^i(t). \quad (5)$$

Здесь  $i=1$  слева и  $i=2$  справа от ДС;  $N_a^i$ ,  $D_a$ ,



$\mu_\alpha$ ,  $z_\alpha$  и  $\gamma_\alpha$  - концентрация, коэффициент диффузии, подвижность, эффективный заряд и коэффициент скорости термической генерации  $\alpha$ -заряженного центра (например,  $\alpha = 1$  для  $In_i^+$  и  $\alpha = 2$  для  $V_{Cd}^{-2}$ );  $n$  и  $p$  - концентрация свободных электронов и дырок,  $N_{s\beta}^i$  - концентрация поверхностного  $\beta$ -уровня с зарядовым состоянием  $z\beta$ ,  $e$ - абсолютное значение заряда электрона,  $\epsilon_0$  - электрическая постоянная,  $\epsilon$ -диэлектрическая проницаемость КЗ,  $t$ -время ТО. Коэффициенты  $D_\alpha$  и  $\mu_\alpha$  удовлетворяют соотношению Эйнштейна  $D_\alpha = z_\alpha \mu_\alpha e/kT$ , причем для доноров  $z_\alpha > 0$ ,  $\mu_\alpha > 0$ , а в случае акцепторов  $z_\alpha < 0$ ,  $\mu_\alpha < 0$ . Уравнения (3), (4) и (5) по существу являются уравнениями непрерывности, Пуассона и электронейтральности [8-9].

Как правило, уравнения (3) и (4) можно численно решить методом разностных схем [8] и построить зависимость  $\phi_i(x, t)$ . Это давало бы возможность следить за кинетикой изменения асимметрии барьеров  $\phi_1$  и  $\phi_2$  в процессе ТО и, в конечном счете, под действием освещения. Однако, такая интересная трудоемкая задача выходит за рамки настоящей диссертации и здесь для краткости мы ограничимся грубой оценкой коэффициента биполярной диффузии заряженных центров  $In_i^{+i}$  и  $V_{Cd}^{-j}$ . Если допустить, что время оптимального ощущения  $V_{AFH}$  обратно пропорционально коэффициенту миграции (электродиффузии) индия  $In_i^+$  (или вакансий кадмия  $V_{Cd}^{-j}$ )  $\tau \sim D^{-1} \sim \exp\left(\frac{\Delta E_D}{kT}\right)$ , то для  $D$  можно получить при  $T=800$  К значение  $D \sim 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с [9-10], что неплохо согласуется с литературными данными [6-8]. Таким образом, процесс ТО поликристаллических пленок  $CdTe:In$  можно описать на языке ТПМ и электродиффузии.

**Заключение.** В заключение этого параграфа лишний раз заметим, что легирование индием ко-сонапыленных пленок  $CdTe$  качественно изменяет его фотовольтаические свойства: увеличивается максимальное значение  $V_{AFH}$  на порядок, а  $I_{КЗ}$  - более чем на два порядка; обнаруживается резкая температурная зависимость  $I_{КЗ}$  и его спектра

[8-10].

Разработана технология получения anomalно фотовольтаической пленки методом вакуумного испарения  $CdTe$  и легирующей примеси  $In$  в количестве 3-7 масс.% из различных тиглей при давлении остаточных газов  $10^{-3} - 10^{-5}$  мм. рт. ст. на стеклянную подложку с температурой 250–300 °С, причем напыление  $In$  задерживают на 2-3 мин. и прекращают на 3-5 мин. раньше, чем напыление  $CdTe$ , а термообработку проводят в атмосфере воздуха в присутствии паров  $CdCl_2$  при температуре 250 °С в течение 2-4 мин.

## Литература

- [1] Матвеев О.А., Терентьев А.И. Основные принципы послеростового отжига слитка  $CdTe:Cl$  для получения полуизолирующих кристаллов // Физика и техника полупроводников. Т.34. №11-С. 1316-1321. (2005).
- [2] Исмаилов Х.Х., Жанабергенов Ж., Мирсагатов Ш.А., Каражанов С.Ж. Динамика перезарядки дефектов в крупноблочных пленках  $p - CdTe$  // Физика и техника полупроводников. Т.40. №2.-С. 185-187. (2006)
- [3] Akhmadaliev B.J., Mamatov O.M., Polvonov B.Z., Yuldashev N.Kh. "Correlation Between the Low-Temperature Photoluminescence Spectra and Photovoltaic Properties of Thin Polycrystalline CdTe Films" JAMP (USA) 4(02). (2016):391.
- [4] Akhmadaliev B.J., Polvonov B.Z., Yuldashev N.Kh. "Influence of Exciton Decay on the Polariton Luminescence Spectra of CdTe Crystal" Journal of Optics and Spectroscopy 116(02). (2014):244.
- [5] Ushakov V.V., Klevkov Yu.V., Dravin V.A. "Ion implantation Er in polycrystalline cadmium telluride", Semiconductors 49(5).(2015):644.
- [6] Bagaev, V.S., Klevlov, Yu.V., Kolosov, S.A., Krivobok, V.S., Shepeli, A.A. "Optical and electrophysical properties of defects in high-purity CdTe" Physics of the Solid State 52(01).(2010):37.
- [7] Polvonov B.Z., Yuldashev N.K., Nasirov M.H., Mirzarakhimova F.K. "Diagnostics of semiconductor materials such as cadmium chalcogenides by the method of low-temperature polariton luminescence" Journal of International Scientific Review, Boston, USA 11(53).(2018):24.
- [8] Akhmadaliev B.J., Mamatov O.M.,

Polvonov B. Z., Yuldashev N.Kh. "Low-temperature photoluminescence of fine-grained CdTe layer in n-CdS/p-CdTe film heterostructure" International Journal of Modern Physics and Application 4(5). (2017):28.

[9] Polvonov B.Z., Nasirov M.X., Polvonov O.Z., Tuychibaev B.K. "Osobennosti povisheniya moshnosti fotovoltayicheskix plenochnix struktur xalkogenidov kadmiya" Oriental renaissance:

Innovative, educational, natural and social sciences 1(11).(2021):1046

[10] Polvonov, B.Z., Gafurov Yu.I., Otajonov U.A., Nasirov M.X., Zaylobiddinov B.B. The specificity of photoluminescence n-CdS/p-CdTe in semiconductor heterostructures// International Journal of Mathematics and Physics (SCOPUS)- Al-Farabi Kazakh National University, 2022, 13(2), C. 12-19