

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 термовакuumной 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 примесями 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 термовакuumном 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).

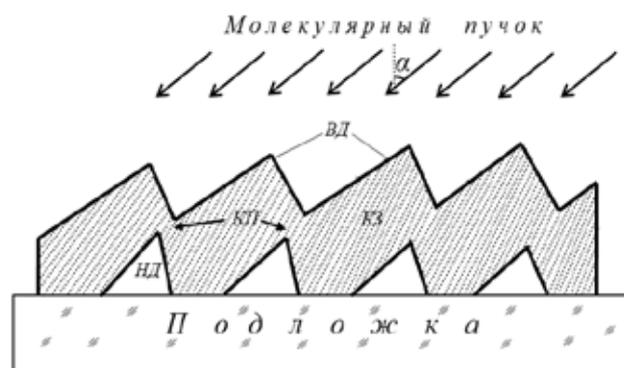


Рис. 1. Схематическая модель косонапыленной поликристаллической пленки, выращенной на стеклянной подложке: ВД – верхние дендриты, НД – нижние дендриты, КЗ – кристаллическое зерно, КП – канал протекания.

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).

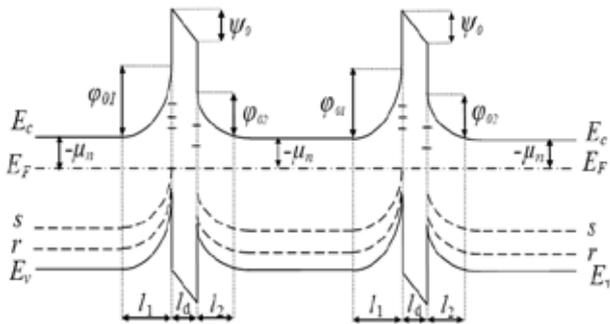


Рис.2. Схематическая энергетическая зонная диаграмма цепочки кристаллических зерен с асимметричными потенциальными барьерами на границе кристаллитов с порами для нелегированной фотовольтаической пленки CdTe в состоянии термодинамического равновесия.

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 $\psi = \phi_1 - \phi_2$; ϕ_{0i} и ϕ_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 ϕ_{01} и ϕ_{02} с помощью определенных технологических приемов можно увеличить максимальное значение $V_{АФН}$ и $I_{КЗ}$. Легирование по вышеуказанной методике примесью In и последующая ТО косонапыленных 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 косонапыленном 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.

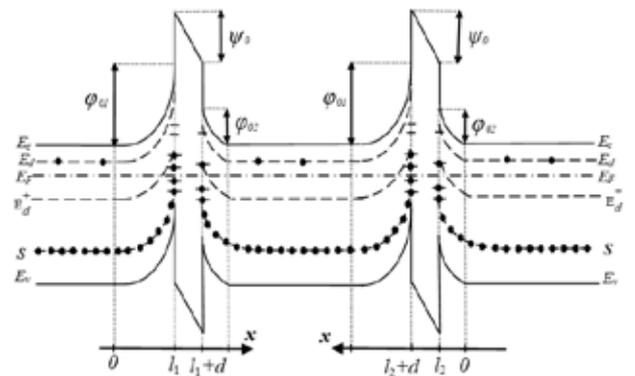


Рис.3. Схематическая модель энергетической зонной диаграммы легированной фотовольтаической пленки CdTe:In после термической обработки.

Относительно большое значение фототока короткого замыкания $I_{КЗ} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ А}$ в основном обусловлено, по - видимому, высокой поверхностно-барьерной фотопроводимостью, кратность которой достигает $R_{ТЕМ} / R_{СВ} \approx 10^2 \text{ омн ед}$. 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^{+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, бальцмановское) 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, уравновешивающий, 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 ассиметричных 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 ассиметричные 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 ассиметричности 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:

$$\frac{\partial N_{\alpha}^i(x,t)}{\partial t} = D_{\alpha} \frac{\partial^2 N_{\alpha}^i(x,t)}{\partial x^2} + \mu_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x} \left(N_{\alpha}^i(x,t) \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial x} \right) + \gamma_{\alpha} (N_{m_{\alpha}} - \sum_{\alpha} N_{\alpha}^i(x,t)), \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 \phi_i(x,t)}{\partial x^2} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \left(n_i(x,t) - p_i(x,t) + \sum_{\alpha} z_{\alpha} N_{\alpha}^i(x,t) \right), \quad (4)$$

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

Здесь $i=1$ слева и $i=2$ справа от ДС; N_{α}^i , D_{α} ,

μ_α , z_α и γ_α - концентрация, коэффициент диффузии, подвижность, эффективный заряд и коэффициент скорости термической генерации α -заряженного центра (например, $\alpha = 1$ для In_i^+ и $\alpha = 2$ для V_{Cd}^{-2}); n и p - концентрация свободных электронов и дырок, N_{β}^i - концентрация поверхностного β -уровня с зарядовым состоянием $z\beta$, e - абсолютное значение заряда электрона, ϵ_0 - электрическая постоянная, ϵ - диэлектрическая проницаемость КЗ, t - время ТО. Коэффициенты D_α и μ_α 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 ϕ_1 и ϕ_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 $V_{АФН}$ 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 $D \sim 10^{-12}$ см²/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 косонапыленных пленок $CdTe$ качественно изменяет его фотовольтаические свойства: увеличивается максимальное значение $V_{АФН}$ 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 полужолирующих 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 fotovoltaicheskix 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