

## ВЛИЯНИЕ СОБСТВЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ СЛОЯ CdTe, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ХМПО ДЛЯ ПЛЕНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Т.М. Разыков, К.М. Кучкаров, Б.А. Эргашев, Р.Т. Йулдошов

Физико-технический институт АН РУз, 100084 Ташкент, Бодомзор йули 26, Узбекистан  
kudrat@uzsci.net  
(Получена 16.03.2015)

Янги ва арзон кимёвий молекула дасталаридан олиш усули билан турли таркибдаги CdTe юққа қатлами водород муҳитида олинган. Юқори тозаликдаги (99.9999%) Cd ва Te элементлари ишлатилган. Турли таркибдаги юққа CdTe қатламининг қоронғиликдаги вольт-ампер тавсифи ва солиштирма қаршилиги (Ван дер Пау усулида) ўлчанган. Ван дер Пау усули билан ҳароратнинг 77–300 К оралиғида CdTe юққа қатламининг электр ўтказувчанлиги температурага боғлиқлиги ўлчанган. Электр ўтказувчанлигини температурага боғлиқлигидан CdTe юққа қатламининг энергия активацияси топилиган. *p*-типи CdTe юққа қатламининг энергия активацияси қуйидаги қийматларга  $\Delta E_1 = E_V + 0.5$  эВ,  $\Delta E_2 = E_V + 0.49$  эВ,  $\Delta E_3 = E_V + 0.12$  эВ,  $\Delta E_4 = E_V + 0.11$  эВ тўғри келар экан. Адабиетлардан олинган натижаларга таққосланганда, энергия активациясининг қийматлари CdTe юққа қатламининг бир қарра зарядланган кадмий вакансияга  $V'_{Cd}$  ёки туғунлараро теллур атомига тегишли эканлиги аниқланган.

Плёнки CdTe различного состава были получены новым и дешёвым методом ХМПО при атмосферном давлении в потоке водорода. В качестве исходного вещества использованы элементы Cd и Te с чистотой 99.9999%. Были измерены темновые ВАХ и удельные сопротивления (методом Ван дер Пау) плёнок CdTe различного состава. Анализ темновой ВАХ плёнок показал, что все образцы имели «омичность», т.е. не обнаруживали выпрямления в интервале измеряемых напряжений. Удельное сопротивление плёнок CdTe различного состава было в пределах  $\rho \sim 10^4 - 10^5$  Ом·см. Далее были измерены температурные зависимости электропроводности плёнок CdTe в диапазоне температур 77–300 К методом Ван дер Пау. Из данных температурной зависимости найдены энергии активации плёнок CdTe. Значения энергии активации для плёнок *p*-CdTe составили  $\Delta E_1 = E_V + 0.5$  эВ,  $\Delta E_2 = E_V + 0.49$  эВ,  $\Delta E_3 = E_V + 0.12$  эВ,  $\Delta E_4 = E_V + 0.11$  эВ. Согласно литературным данным, значения этих энергий активации соответствуют однократно ионизованной  $V'_{Cd}$  или двукратно ионизованного междоузельного теллура  $Te'_i$  в плёнках теллурида кадмия.

CdTe films with different compositions were fabricated by a novel and low cost CMBD method under atmospheric pressure hydrogen flow. Cd and Te granules of 99.9999% purity were used as precursors. The dark current-voltage characteristics and resistivity (obtained by Van der Pauw method) of CdTe films with various compositions were measured. Analysis of the dark current-voltage characteristics of the films showed that all the samples have "ohmicity" i.e. showed no rectification in the range of measured voltages. The resistivity of the films was found to be in the range  $\rho \sim 10^4 - 10^5$  ohm·cm. Next, the temperature dependence of the conductivity of CdTe films were measured in the range temperature 77–300 K by the Van der Pauw method. The activation energies of CdTe films were found from data of the temperature dependence. The activation energies for *p*-CdTe films were  $\Delta E_1 = E_V + 0.5$  eV,  $\Delta E_2 = E_V + 0.49$  eV,  $\Delta E_3 = E_V + 0.12$  eV,  $\Delta E_4 = E_V + 0.11$  eV. In agreement with the literature data, these values of activation energy in CdTe films correspond to the ionized vacancy of cadmium  $V'_{Cd}$  or the interstitial atoms of tellurium  $Te'_i$ .

В настоящее время наиболее эффективные тонкопленочные солнечные элементы созданы на основе полупроводниковых материалов CdTe, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, рекордные значения к.п.д. которых составляют 20–21% и 19–21% соответственно [1, 2]. Тонкопленочные солнечные элементы CdS-CdTe имеют потенциал для повышения эффективности до 25–30%. Прежде, чем это произойдет, необходимо развить более глубокое понимание основных свойств материалов и процессов при изготовлении фотоэлектрических структур готовых элементов.

Одной из ключевых проблем является изготовление плёнок *p*-CdTe с низким удельным сопротивлением. Эту задачу можно решить с помощью собственных или несобственных точечных дефектов. Причем, собственные точечные дефекты сильно зависят от состава пленок CdTe. Таким образом, получение пленок CdTe с контролируемым составом в процессе роста очень важно.

Ранее мы сообщали о предложенном нами новом дешевом методе химического молекулярно-пучкового осаждения (ХМПО) для изготовления пленок A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> соединений и бинарных соединений при атмосферном давлении в потоке газа [3]. Рентгеноструктурный анализ пленок CdTe показывает, что в данных структурах преобладает ориентация зерен [111]. Также показана линейная зависимость между соотношением интенсивностей молекулярных пучков в паровой фазе и составом пленки [4], изучены фотолюминесценция пленок CdTe различного состава при температуре 20 К и обнаружено наличие двух пиков 1.41 эВ и 1.12 эВ [5].

В данной работе изучено влияние собственных точечных дефектов на электропроводимость пленок теллурида кадмия, полученных методом химического молекулярно-пучкового осаждения (ХМПО), контролируя соотношение металлических и халькогенидных компонентов в паровой фазе в процессе роста.

Плёнки CdTe различного состава были изготовлены методом ХМПО при атмосферном давлении в потоке водорода. В качестве исходного вещества использованы элементы Cd и Te с чистотой 99.999%. Состав пленок теллурида кадмия регулировался изменением отношения интенсивностей молекулярных пучков (ИМП) металла и халькогенида в паровой фазе. Все пленки были осаждены на стеклянные подложки при температуре подложки 600°C. Были исследованы образцы, полученные в соотношениях ИМП Cd/Te, равных 0.78; 0.86; 0.94 и 1.02.

Для проведения электрических измерений на свежесозаженные пленки наносили омические контакты методом вакуумного напыления. В качестве омического контакта к пленкам дырочной проводимости использовали серебро, серебряную пасту, а к пленкам электронной проводимости – индий или сплав индий-галлий. Тип проводимости образцов определялся по знаку термо-ЭДС. Использование электрометра В7-30 с входным сопротивлением более 10<sup>14</sup> Ом для индикации знака термо-ЭДС позволило определять тип проводимости высокоомных образцов с удельным сопротивлением более 10<sup>6</sup> Ом·см. Толщину пленок (до 2–3 мкм) определяли на микроинтерферометре МИИ-4, а также методом прецизионного микровзвешивания на весах FA 120 4С (с точностью 0.1 мг). После получения омических контактов были измерены темновые вольтамперные характеристики пленок (рис. 1). Анализ темновой ВАХ пленок CdTe показал, что все образцы имели «омичность», т.е. не обнаруживали выпрямления в интервале измеряемых напряжений ( $U=0.01-2$  В).

Для изучения поведения собственных точечных дефектов в пленках были измерены температурные зависимости электропроводности методом Ван дер Пау.

Температурные зависимости электропроводности в образцах различного состава показаны на рис. 2. Энергию ионизации данных пленок определяли из этих зависимостей. Полученные результаты представлены в таблице.

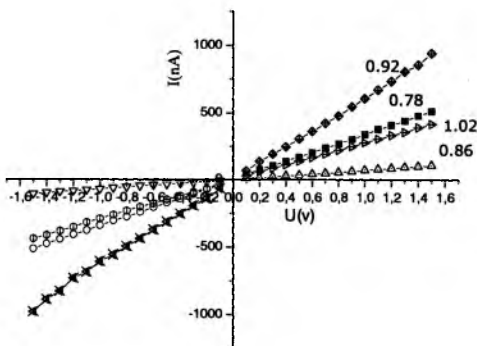


Рис. 1. Темновая ВАХ пленок CdTe различного состава.

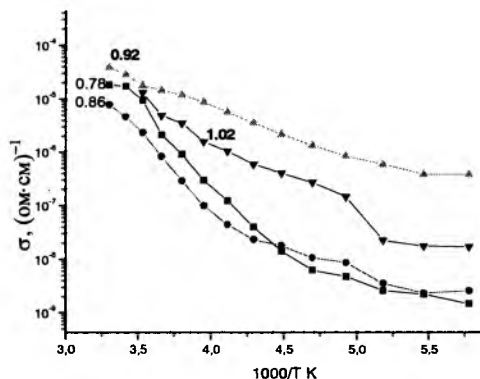


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности пленок CdTe различного состава

Таблица. Электрические параметры пленок CdTe различного состава.

	Cd/Te ~0.78	Cd/Te ~0.86	Cd/Te ~0.98	Cd/Te ~1.02
$\rho$ (293 K), Ом·см	$5.3 \times 10^4$	$4 \times 10^4$	$4 \times 10^5$	$1 \times 10^5$
$\sigma$ (293 K), Ом·см <sup>-1</sup>	$2 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$
$\mu$ (293 K), см <sup>2</sup> /В·с	11.8	15.6	1.56	6.2
$N$ (293 K), см <sup>3</sup>	$10^{13}$	$10^{13}$	$10^{12}$	$10^{12}$
$\Delta E$ (300 K), эВ	$E_v + 0.50$	$E_v + 0.49$	$E_v + 0.17$	$E_v + 0.21$
Дефект, ( $\Delta E_1$ )	$Te_i''$	$Te_i''$	$V_{Cd}'$	$V_{Cd}'$
$\Delta E$ (70 K), эВ	$E_v + 0.11$	$E_v + 0.12$	$E_v + 0.11$	$E_v + 0.11$
Дефект, ( $\Delta E_2$ )	$V_{Cd}'$	$V_{Cd}'$	$V_{Cd}'$	$V_{Cd}'$
Тип проводимости	$p$	$p$	$p$	$p$

Как видно из таблицы, образцы с соотношениями Cd/Te ~0.78 и ~0.86 обладают высокой электропроводностью. Из расчетов найдены два энергетических уровня с энергией ионизации  $E_v + 0.12$  эВ и  $E_c + 0.50$  эВ. Для определения природы этих уровней требуется проведение дополнительных измерений другими методами. Поэтому мы провели сопоставление наших результатов с данными, приведенными в работах [6, 7], в которых подробно описана природа аналогичных уровней. Мы полагаем, что первый энергетический уровень с энергией ионизации  $E_v + 0.12$  эВ, находящийся выше дна валентной зоны, соответствует мелкому акцепторному уровню, который относится к однозарядной вакансии кадмия  $V_{Cd}'$  [6]. А второй энергетический уровень  $E_v + 0.50$  эВ, находящийся ближе к середине запрещенной зоны, соответствует глубоким акцепторам, которые связаны с двукратно ионизованными междоузельными атомами теллура  $Te_i''$  [7]. Данный энергетический уровень является акцепторным уровнем, что приводит к повышению электропроводности пленки.

Из таблицы также видно, что электропроводность уменьшается для образцов, имеющих близкий к стехиометрическому состав ( $\text{Cd/Te} \sim 0.98$  и  $\sim 1.02$ ). Для этих образцов из данных температурной зависимости электропроводности получены энергетические уровни с энергией ионизации  $E_v+0.12$  эВ и  $E_c+0.21$  эВ. Возникновение этих энергетических уровней обусловлено образованием однократно ионизованной вакансии кадмия ( $V'_{\text{Cd}}$ ), которая обуславливает акцепторные свойства [6]. Уменьшение электропроводности в этих образцах связано с исчезновением двукратного междоузельного теллура  $\text{Te}''$  [8]. Также измерены концентрация и подвижность основных носителей заряда пленок CdTe методом Холла (см. таблицу).

Таким образом, регулируя соотношение интенсивностей молекулярных пучков металла и халькогенида в паровой фазе, можно контролировать собственные точечные дефекты в пленке, что позволяет управлять типом проводимости пленок CdTe и электропроводности в широком интервале  $10^{-5}$ – $10^{-9}$  (Ом·см) $^{-1}$

Работа выполнена в рамках фундаментальных исследований, грант М/CRDF-43/2013.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Gloeckler, I. Sankin, Z. Zhao (2013). *J. Photovoltaics* **3**, (4), 1389 (2013)  
[doi:10.1109/jphotov.2013.2278661](https://doi.org/10.1109/jphotov.2013.2278661)
2. US thin-film giant First Solar achieves 21% efficiency in cadmium telluride solar cell.  
<http://investor.firstsolar.com/>
3. T.M. Rzykov, *Applied Surface Science* **48/49**, 89 (1991).
4. T.M. Rzykov, K. Sato, T. Shimizu, N.F. Khusainova, K.M. Kuchkarov, A.F. Troushin, and A.A. Usmanov, *Technical Digest of the Intern. PVSEC-12*, June 11-15, (2001), Korea, p. 539-540.
5. T.M. Rzykov, Contreras-Puente, G. Chomokur, G.C. Dybjec, M. Emirov, Yu. Ergashev, B. Ferekides, C.S. Hubbimov, A. Ikramov, B. Kouchkarov, K.M. Mathew, X. Morel, D. Ostapenko, S. Sanchez-Meza, E. Stefanakos, E. Upadhyaya, H.M. Vigil-Galan, O. Vorobiev, *Solar Energy* **83**, 90 (2009).
6. S.-H. Wei, S.B. Zhang, *Physical Review B* **66**, 155221 (2002).
7. J. Ma, D. Kuciauskas, D. Albin, R. Bhattacharya, M. Reese, T. Barnes, T. Gessert, S.-H. Wei, *Physical Review Letters* (2013), submitted for publication.
8. A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, L. Polenta, P. Fernandez, J. Piqueras, *Materials Science and Engineering B* **42**, 302 (1996).