

Прямое преобразование солнечной энергии в электрическую

Б.А. ЭРГАШЕВ, Т.М. РАЗЫКОВ

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ТЕРМООБРАБОТКИ В РАСТВОРЕ CdCl_2 НА СОБСТВЕННЫЕ ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ПЛЕНКАХ CdTe

Выращены пленки CdTe различного состава методом химического молекулярно-пучкового осаждения. Из температурной зависимости электропроводности определены энергии активации и природа глубоких уровней во взаимосвязи с составом пленок, а также изучено влияние на эти уровни процесса термической обработки в растворе CdCl_2 .

Определены глубокие уровни со следующими энергиями активации: $E_v+0,31$ эВ; $E_v+(0,42\pm0,03)$ эВ; $E_c-(0,44\pm0,01)$ эВ; $E_c-0,28$ эВ; $E_v+(0,24\pm0,01)$ эВ.

Введение

Технологии получения тонкопленочных солнечных элементов на основе теллурида кадмия продолжают развиваться как недорогие и высокоэффективные для преобразования солнечной энергии в фотоэлектрическую. В последних работах эффективность преобразования солнечной энергии в элементах на основе CdTe увеличена до 21,5% для одиночных элементов и 17,5 % для модульных систем [1,2].

CdTe имеет ширину запрещенной зоны 1,46эВ и высокий коэффициент поглощения ($10^4\div10^5$ см⁻²), что является оптимальным для применения в качестве базового материала солнечных элементов [3]. Это означает, что для полного поглощения солнечного излучения достаточен тонкий слой толщиной всего несколько мкм. Однако до настоящего времени остаются не решенными ряд технологических проблем для получения качественных пленок [4]. В частности, одной из проблем, требующих решения при создании высокоэффективных тонкопленочных солнечных элементов на основе теллурида кадмия, является получение пленок с высокой проводимостью [5]. Ток короткого замыкания $I_{\text{кз}}$ и фактор заполнения FF практически достигли максимального теоретического значения, но напряжение холостого хода $U_{\text{хх}}$ остается низким по сравнению с максимальным теоретическим значением. Это можно объяснить тем, что высокая степень компенсации за счет неконтролируемых собственных дефектов приводит к сложности получения пленок с высокой проводимостью. Поэтому увеличение $U_{\text{хх}}$ требует обеспечения контроля за собственными точечными дефектами в пленках CdTe посредством легирования во время процесса их роста или при помощи термической обработки в различных средах.

Так как собственные точечные дефекты сильно зависят от состава пленок, пленки CdTe различного состава были выращены методом химического молекулярно-пучкового осаждения (ХМПО), позволяющего контролировать состав выращиваемых пленок и проводить легирование примесями во время процесса роста.

Одним из наиболее важных шагов для получения высокоэффективных солнечных элементов CdTe является термическая термообработка в растворе CdCl_2 или «процесс активации». Эту обработку проводят путем осаждения пленки CdCl_2 на поверхность CdTe путем погружения пленки в раствор CdCl_2 -метанол или напылением в вакууме [6,7]. Затем пленку отжигают на воздухе или в атмосфере, содержащей кислород. Можно использовать также паровую обработку CdCl_2 , поскольку она применима для крупномасштабного производства и позволяет устранить промывку избыточных количеств остатка CdCl_2 на поверхности обрабатываемой пленки, связанных с предыдущими методами [8,9].

Эксперимент

Пленки CdTe различного состава были получены методом ХМПО при атмосферном давлении в потоке водорода [10]. Проводились измерения для свежесоздаваемых пленок CdTe , а также для

образцов, обработанных в растворе CdCl_2 . Процесс термообработки в растворе CdCl_2 проводился следующим образом: на поверхность пленки наносился слой CdCl_2 различной толщины. При этом сам процесс нанесения CdCl_2 проводился в высоком вакууме. Толщина CdCl_2 контролировалась временем осаждения CdCl_2 и составляла 100-300 нм. Для предотвращения окисления поверхности образцов проводилось медленное охлаждение при высоком вакууме. После нанесения CdCl_2 образцы подвергались термообработке в установке ХМПО при температуре 200 °С- 250 °С в течение 20-30 мин. в воздухе. Остаточный осадок CdCl_2 с поверхности образцов промывался под давлением дистиллированной водой, образцы сушились в компрессоре и помещались в камеру вакуумной установки.

Для проведения измерений свойств выращенных пленок CdTe на поверхности пленок были получены контакты из Cu методом вакуумного напыления, расстояние между которыми составляло 0.1 см. Проводимость измерялась с помощью электрометра В7-30 в токовом режиме. Минимальный регистрируемый ток составлял величину 10^{-14} А. Тип проводимости определялся по знаку термо-ЭДС. Образцы с составом $\text{Cd/Te}=0,64; 0,73; 0,82; 0,92$; и $0,97$ имели р-тип проводимости, а образец с составом $\text{Cd/Te}=1,14$ имел n-тип проводимости. Измерения осуществлялись в вакууме при остаточном давлении $\sim 10^{-2}$ Па. Были измерены температурные зависимости электропроводности пленок CdTe в диапазоне температур 77-300К методом Ван-дер-Пау.

Результаты и обсуждение

На рис. 1а,б приведены кривые температурных зависимостей электропроводности для пленок с соотношением $\text{Cd/Te}=0,64; 0,73; 0,82; 0,92; 0,97$ и $\text{Cd/Te}=1,14$ до и после термической обработки в растворе CdCl_2 . В табл. 1 приведены определенные из этих графиков энергии активации глубоких уровней электронов для пленок с различным соотношением Cd/Te .

Из рис. 1а видно, что температурные зависимости электропроводности для измеренных образцов имеют вид простой экспоненты, с энергией активации $E_{a1}=E_v+(0,42\pm 0,03)$ эВ. Для пленок с соотношением состава $\text{Cd/Te}=1,14$ определен электронный уровень с энергией активации $E_{a2}=E_c-0,45$ эВ. Согласно литературным данным, значения этих энергий активации E_{a1} соответствуют однократной вакансии кадмия V_{Cd}^{-1} и E_{a2} двукратно-ионизованного междоузельного кадмия Cd_i^{++} [11-14].

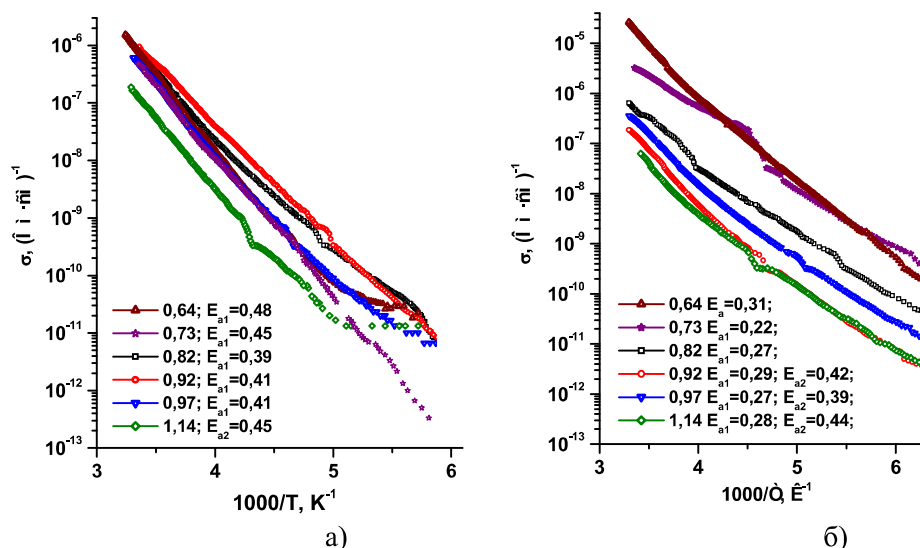


Рис.1. Температурные зависимости электропроводности в пленках CdTe различного состава: а) до термической обработки, б) после термической обработки в растворе CdCl_2 .

Из рис.1б для образца с соотношением $\text{Cd/Te}=0,64$ вычислен уровень энергии активации $E_a=E_v+0,31$ эВ. Этот уровень относится к Te_{Cd} , возможно, введенный во время процесса роста [15].

Уровень $E_{a1}=E_v+0,22$ эВ, вычисленный из графика для пленок с соотношением $\text{Cd/Te}=0,73$ является акцепторным и относится к V_{Cd} или Cu_{Cd} [16].

Для образца $\text{Cd/Te}=0,82$ вычислен уровень с энергией активации $E_{a3}=E_v+0,27$ эВ. Некоторые авторы связывают дефектную полосу с энергией активации, изменяющейся между $(0,27\div 0,35)$ эВ, к металлическим примесям, таким как Cu , Ag , Au , Pb [17-19], в частности, автора относили эту энергетическую зону к загрязнению Cu путем сравнения электрического поведения с концентрациями уровня Cu - 0,33 эВ. Диссоциация комплексных уровней или диффундирующих примесей во время

термической обработки может вызвать появление дефектной полосы (0,3÷0,4) эВ [20]. Также полученные результаты можно объяснить, рассматривая участие в термодинамическом равновесии антиструктурного дефекта, являющегося донором — Te_{Cd} . Образование антиструктурных дефектов можно представить как переход атомов Te из узлов или междоузельных Te_i на место V_{Cd} [21].

Следующие кривые соответствуют температурной зависимости пленки с соотношением $\text{Cd}/\text{Te}=0,92$ и $0,97$. Для них характерен более сложный вид: наличие двух экспоненциальных участков - высокотемпературного с энергией активации $E_{a4}=E_v+(0,40\pm0,01)$ эВ и - низкотемпературного с энергией активации $E_{a5}=E_v+(0,28\pm0,01)$ эВ. Уровень $E_v+(0,40\pm0,01)$ эВ является акцептором, и соответствуют однократной вакансии кадмия $\text{V}_{\text{Cd}}^{-1}$. $E_v+(0,28\pm0,01)$ эВ относится к металлическим примесям [17-19] или антиструктурным дефектам [21].

Для пленок при соотношении состава $\text{Cd}/\text{Te}=1,14$ также характерен сложный вид зависимости: наличие двух экспоненциальных участков - высокотемпературного с энергией активации $E_{a6}=E_c-0,45$ эВ и - низкотемпературного с энергией активации $E_{a7}=E_c-0,28$ эВ. Уровень $E_c-0,45$ эВ является донорным и относится к двукратно ионизованному междоузельному Cd_i^{++} . Уровень $E_c-0,28$ эВ относится к дефектному комплексу $4\text{Cu}_{\text{Cd}}+\text{Cl}_{\text{Te}}$ [12].

Таблица 1

Энергии активации и электропроводность пленок CdTe различного состава до и после термической обработки в растворе CdCl₂

Cd/Te		0,64	0,73	0,82	0,92	0,97	1,14
до CdCl ₂	E_a (эВ)	0,48	0,45	0,39	0,41	0,41	0,45
	$\sigma, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ при 300К	$1,5\cdot10^{-6}$	$1,8\cdot10^{-6}$	$5,8\cdot10^{-7}$	$6,6\cdot10^{-7}$	$3,1\cdot10^{-7}$	$1,8\cdot10^{-7}$
после CdCl ₂	E_a (эВ)	0,31	0,22	0,27	0,29 0,42	0,27 0,39	0,28 0,44
	$\sigma, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ при 300К	$2,6\cdot10^{-5}$	$6,2\cdot10^{-6}$	$9,5\cdot10^{-7}$	$9,8\cdot10^{-7}$	$6,5\cdot10^{-7}$	$9\cdot10^{-8}$

После термообработки в растворе CdCl_2 уменьшается удельное сопротивление пленок с соотношением $\text{Cd}/\text{Te}=0,64; 0,73$ от 10^7 Ом·см до 10^5 Ом·см. В то время, как удельное сопротивление образцов, обогащенных Cd и стехиометрического состава изменялись незначительно и остались в пределах $\sim 10^7$ Ом·см. Эти результаты предполагают, что термообработка CdCl_2 не всегда приводит к увеличению размера зерен, в особенности для крупнозернистых пленок, которые были получены методом ХМПО, но она действительно влияет на собственные точечные дефекты теллурида кадмия.

Пленки CdTe можно рассматривать как компенсированный материал, содержащий акцепторный уровень $E_v+(0,42\pm0,03)$ эВ и уровень донора $E_c-0,45$ эВ. Физические свойства, в особенности удельное сопротивление пленок CdTe, зависят от активности этих уровней. Уровень $E_c-0,45$ эВ соответствует междоузельному кадмию Cd_i^{++} , который преобладает в пленках обогащенных Cd, и соответственно в пленках n-типа проводимости [14]. Уровень $E_v+(0,42\pm0,03)$ эВ соответствует вакансии кадмия, который преобладает в пленках обогащенных Te, то есть в образцах p-типа проводимости. Наблюдалось существенное понижение удельного сопротивления в образцах обогащенных Te при обработке в CdCl_2 . Это происходит из-за образования нового уровня $E_v+(0,24\pm0,01)$ эВ, который связан с $\text{V}_{\text{Te}}^{++}$ вакансией теллура [22], который идентифицируется при $E_v+0,20$ эВ и иногда присутствует при в отожженных образцах в более высокой концентрации [23,24]. Те же авторы позже относили этот уровень к Te_{Cd} , тогда как авторы [25] отнесли его к Fe. Два последних объяснения кажутся более правдоподобными в нашем случае [20].

Закключение

На основании представленных результатов можно констатировать следующее:

Уменьшение удельного сопротивления пленок CdTe при обработке в растворе CdCl_2 ограничено значением приблизительно $\sim 10^6$ Ом·см. Для повышения эффективности тонкопленочных солнечных элементов CdS-CdTe требуется намного меньшее удельное сопротивление. Удельное сопротивление пленок CdTe вплоть до $10^5 - 10^6$ Ом·см может быть достигнуто за счёт отклонения состава пленок от стехиометрического во время процесса роста методом ХМПО.

Наблюдалось повышение электропроводности в образцах пленок CdTe, обогащенных Te при обработке в CdCl_2 . Это происходит из-за образования новых уровней $E_v+(0,24\pm0,01)$ эВ и $E_v+0,31$ эВ, которые связаны с $\text{V}_{\text{Te}}^{++}$ вакансией теллура или Te_{Cd} .

Эти результаты предполагают, что термообработка в CdCl_2 не всегда приводит к увеличению размера зерен, в особенности для крупнозернистых пленок, которые были получены методом ХМПО, но она значительно влияет на собственные точечные дефекты теллурида кадмия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] First Solar Inc. website. [Online]. Available: <http://firstsolar.com/> [2] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 45), Prog. Photovolt. Res. Appl., 23, 2015, pp. 1-9. [3] Бовина Л. А. и др. Физика соединений АІІВVI / под ред. А. Н. Георгобиани, М. К. Шейнкмана. — М.: Наука, 1986. [4] Leonid A. Kosyachenko, Solar Cells - Thin-Film Technologies. ISBN 978-953-307-570-9, 468 pages, Publisher: InTech, Chapters published November 02, 2011 under CC BY 3.0 license. [5] R. R. Kabulov, M. A. Makhmudov, O. K. Ataboev, M. U. Khazhiev. The Study of Factors that Influence on the Effectiveness of the Photoconversion of nCdS/pCdTe Heterostructures. Applied Solar Energy. 2016. V. 52, N. 1. pp. 61–67. [6] P. V. Meyers, C. H. Liu, M. Doty, Method of making photovoltaic cell with chloride dip, US Pat 4,873,198, 1989. [7] N. Romeo, A. Bosio, V. Cavenari, Large crystalline grain CdTe thin films for photovoltaic application, Int. J. Solar Energy. 1992. V. 12. pp. 183-186. [8] H. Zhao, V. Palekis, P. Selvaraj, et al. "Vapor chloride treatment studies of CdTe/CdS solar cells", Proc. 29th IEEE PVSC, 2002, pp. 668-671. [9] V. Evani, M. Khan, S. Collins, et al. Phosphorus Doping of Polycrystalline CdTe. 2016 IEEE 43rd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC 2016) Portland, Oregon, USA 5-10 June 2016, pp. 435-437. [10] T. M. Razykov, Chemical Molecular Beam Deposition of II-VI Binary and Ternary Compound Films in Gas Flow, Applied Surface Science, 1991. V. 48/49 pp. 89-92. [11] T. A. Gessert, S. H. Wei, et al. Research strategies toward improving thin-film CdTe photovoltaic devices beyond 20% conversion efficiency. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013. pp. 149-155. [12] S.-H. Wei, S. B. Zhang, Chemical trends of defect formation and doping limit in II–VI semiconductors: the case of CdTe, Physical Review B 66. 2002. 155221. [13] J. Ma, D. Kuciauskas, D. Albin, et al. Dependence of the minority-carrier lifetime on the stoichiometry of CdTe using time-resolved photoluminescence first-principles calculations, Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. pp. 067402–067406. [14] T. M. Razykov, K. M. Kuchkarov, B. A. Ergashev, and A. N. Khubbimov. The Effect of Complex Thermal Treatment on the Electrophysical and Morphological Properties of CdTe Films Obtained by Chemical Molecular Beam Deposition. Applied Solar Energy. 2010. V. 46. N. 2. pp. 111–113. [15] M. Samimi, B. Biglari, M. Hage Ali, J. M. Koebel, and P. Siffert, "About the origin of the 0.15 to 0.20 eV defect level in cadmium telluride," Phys. Status Solidi, 1987. V. A100, pp. 251–258, [16] Е. А. Боброва, Ю. В. Клевков. Глубокие электронные состояния в нелегированном поликристаллическом CdTe, отожженном в жидком кадмии. Физика и техника полупроводников, 2011. Т. 45. N 7. С. 894-899. [17] B. M. Vul, V. S. Vavilov, V. S. Ivanov, et al., "Investigation of doubly charged acceptors in cadmium telluride," Sov. Phys. Semicond., 1973. V. 6. N. 8. pp. 1255–1260. [18] C. Canali, G. Ottaviani, R. O. Bell, F. V. Wald, "Self-compensation in CdTe," J. Phys. Chem. Solids. 1974. V. 35. pp. 1405–1413. [19] M. Hage Ali and P. Siffert, Status of semi-insulating cadmium telluride for nuclear radiation detectors, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1992. V. A322. pp. 313–323. [20] M. Ayoub, M. Hage-Ali, et al. Annealing Effects on Defect Levels of CdTe:Cl Materials and the Uniformity of the Electrical Properties. IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE. 2003. V. 50. N. 2. pp. 229-237. [21] О. А. Матвеев, А. И. Терентьев. Антиструктурные дефекты Te_{Cd} в кристаллах CdTe. Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 4. С. 30-34. [22] T. M. Razykov, N. Amin, B. A. Ergashev, et al. Effect of the composition on physical properties of CdTe absorber layer fabricated by CMBD for use in thin film solar cells. Journal of Applied Physics, USA. 2012. V. 112. p. 023517. [23] B. K. Meyer, P. Omling, E. Weigel, G. Muller-Vogt, "F center in CdTe," Phys. Rev. 1992. V. B46, pp. 15 135–15 138. [24] W. Stadler, D. M. Hofmann, H. C. Alt, et al. "Optical investigations of defects in $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$," Phys. Rev. 1995. V. B51, pp. 10 619–10 630. [25] V. P. Zayachkivskii, A. V. Savitskii, E. S. Nikonyunk, et al. "Energy spectrum of capture levels in germanium-doped cadmium telluride," Sov. Phys. Semicond. 1974. V. 8. pp. 675–676.