

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ ИНДИЯ НА ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОСОНАПЫЛЕННЫХ ПЛЕНОК $CdTe$

М.А. Каримов, Н.Х. Юлдашев

Ферганский политехнический институт

Узбекистан

Поступила в редакцию 30.10.2005

Разработана технология легирования примесью индия поликристаллических пленок $CdTe$ с аномальным фотовольтаическим (АФВ) свойством, позволяющая увеличить фотонапряжение на порядок, а ток короткого замыкания более чем на два порядка. Впервые обнаруженный данный эффект в легированных пленках $CdTe:In$, объясняется асимметричной термополевой миграцией (ТПМ) во внутрикристаллическом поле границы зерен ионов In^{+1} и вакансий кадмия

V_{Cd}^{-j} в процессе термической обработки.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие поликристаллические пленки $CdTe$ (с толщиной $d \leq 1,0$ мкм), генерирующие аномально большие фотонапряжения (АФН, порядка $V_{АФН} = 10 \div 10^3$ В/см), трудно поддаются к легированию для целенаправленного управления АФВ свойством. Очень слабый фототок короткого замыкания $I_{к.з.} \approx 10^{-10}$ А и большое внутреннее сопротивление в этих пленках сдерживал их практическое применение в оптоэлектронике и фотопреобразовательной технике. В работе [1, 2] произведено легирование примесью Ag пленок $CdTe$ с АФВ свойством для получения фотоэлектретов без внешнего поляризующего поля. Настоящая работа посвящена разработке технологии легирования примесью In поликристаллических слоев $CdTe$ и исследованию АФВ эффекта в них с целью повышения рабочей мощности пленок как источника фото-ЭДС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Легирование тонких косонапыленных слоев $CdTe$ осуществлялось непосредственно во время их выращивания методом термического испарения в вакууме $10^{-4} \div 10^{-5}$ мм. рт. ст. путем препарирования $CdTe$ и In из отдельных тиглов. Исходная масса напыляемой примеси обычно составляла $3 \div 7$ вес.% от массы основного полупроводникового соединения. Испарение In задерживалось на $2 \div 3$ мин и прекращалось на $3 \div 5$ мин раньше, чем испарение основного материала. Температура стеклянной подложки варьировалась в пределах

$200 \div 500$ К. Технология получения омических контактов и методика измерения АФН выбирались также как и в работе [1]. Свежеприготовленные поликристаллические образцы $CdTe:In$ с толщиной $d \approx 0,8 \div 1,5$ мкм и площадью 5×20 мм² (скорость конденсации $v_k \approx 1,5 \div 2,0$ нм/с, угол напыления $30 \div 60^\circ$) оказались более низкоомными и относительно слабо выражались АФВ свойствами ($V_{АФН} = 50 \div 100$ В). Однако после термической обработки (ТО) в вакууме сопротивление образцов в 2–3 раза увеличивалось и в то же время при комнатной температуре они генерировали максимальное фотонапряжение до значений $(2 \div 4) \cdot 10^3$ В, т.е. на порядок больше, чем у специально нелегированных образцов $CdTe$ (где $V_{АФН} = 200 \div 600$ В), а фототок короткого замыкания увеличивался более чем на два порядка и достигал до $I_{к.з.} \approx 10^{-8}$ А.

Заметим, что уменьшение температуры T_n подложки приводило к росту $V_{АФН}$ как легированных, так и не легированных, пленок при одинаковых условиях измерений, а увеличение толщины пленок – к обратному действию. Так, пленки $CdTe:In$ с $T_n = 200$ К (охлажденные подложки) и $d = 0,8$ мкм при комнатной температуре максимально генерировали $V_{АФН} \sim 5 \cdot 10^3$ В с силой тока короткого замыкания $I_{к.з.} \sim 10^{-10}$ А.

Ход кинетики термического очувствления фотовольтаического свойства всех образцов обнаруживает одинаковую закономерность: сначала с ростом времени ТО значение $V_{АФН}$

монотонно растет, достигает максимального значения $\sim 3,5 \cdot 10^3$ В, а при дальнейшей ТО со временем почти экспоненциально уменьшается.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) легированной пленки $CdTe:In$ в темноте (кривые 1 и 2) и под действием света (1' и 2') показаны на рис. 1.

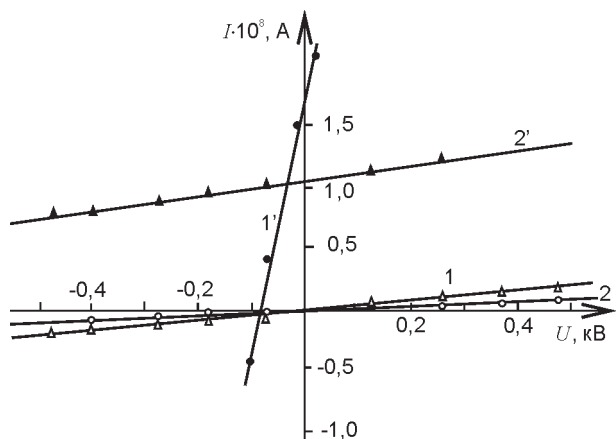


Рис. 1. Вольтамперные характеристики поликристаллической пленки $CdTe:In$ до (кривые 1 и 1') и после (2 и 2') ТО, снятые при комнатной температуре. Кривые 1', 2' являются световыми ВАХ при $L = 10^4$ лк.

Видно, что ТО приводит к заметному увеличению темнового сопротивления и резкому росту значения $V_{АФН}$, значительно уменьшая при этом интегральную фотопроводимость пленки. В результате ТО фототок короткого замыкания пленки $CdTe:In$ уменьшается почти в два раза, тогда как световое сопротивление увеличивается почти на два порядка. Это говорит о том, что в этих пленках механизмы формирования АФН и фотопроводимости сильно отличаются. Световые сопротивления при $L \approx 10^3$ лк пленок $CdTe$, $CdTe:In$ – свежеприготовленной и $CdTe:In$ – отожженной имели значения $R_{св.} = 2 \cdot 10^{12}$, $3 \cdot 10^9$ и $2 \cdot 10^{11}$ Ом, соответственно. Они генерировали $V_{АФН} \approx 200$ В, 60 В и 2000 В, следовательно, мощности этих фотогенераторов, пропорциональной $V_{АФН}^2 / R_{св.}$, относились как, 18:25:5000.

Изучение электрофизических свойств отожженных пленок $CdTe:In$ при комнатной температуре методами фотохолловских измерений и анализа люкс-амперных характеристик, термостимулированного тока показали, что оптимальные по значению $V_{АФН}$ кон-

центрации In и вакансий кадмия V_{Cd}^- составляют $10^{17} \div 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Концентрация и дрейфовая подвижность электронов варьируются при этом в пределах $10^8 \div 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и $50 \div 250 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, т.е. отожженная пленка $CdTe:In$ представляет собою сильно неоднородную структуру из сильнокомпенсированного полупроводника. Также выявлены следующие глубокие локальные центры: $E_1 = E_v + (0,06 \pm 0,02) \text{ эВ}$, $E_2 = E_v + (0,18 \pm 0,02) \text{ эВ}$, $E_3 = E_v + (0,47 \pm 0,02) \text{ эВ}$, $E_4 = E_c - (0,15 \pm 0,02) \text{ эВ}$, $E_5 = E_c - (0,75 \pm 0,02) \text{ эВ}$, причем уровни E_2 и E_3 присутствуют во всех образцах, а E_1 – лишь в нелегированной пленке $CdTe$, уровни E_4 и E_5 – в легированных $CdTe:In$. Известно [2], что уровни E_1 и E_3 создаются одно- и двукратно заряженными вакансиями кадмия (V_{Cd}^- , V_{Cd}^{2-}), а уровень E_2 – междоузельным Te_i , тогда как, естественно ожидать, что за уровни E_4 и E_5 ответственны комплексные центры с участием In^{+i} .

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представим себе, что косонапыленная поликристаллическая пленка отличается своеобразной структурой – наличием верхнего и нижнего асимметричных дендритных слоев, между которыми образуется канал проводимости (рис. 2). Эти три слоя играют различную роль в формировании АФН [3]. Уменьшение температуры подложки развивает нижние дендриты, возможно и – АФН, а увеличение толщины пленок приводит к резкому росту электропроводности канала проводимости, следовательно, и – к падению $V_{АФН}$. Для краткости ограничимся рассмотрением нижнего дендритного слоя, который в направлении прохождения тока представим как линейную периодическую цепочку последовательно включенных участков полупроводник-диэлектрик-полупроводник (ПДП) с асимметричными поверхностными электрическими свойствами слева и справа от диэлектрического слоя (ДС). Образование равновесных асимметричных приповерхностных потенциальных барьеров с обеих сторон ДС, т.е. – контактной разности потен-

циалов $\Psi_0 = \Psi_{01} - \Psi_{02}$ в каждой элементарной ячейке ПДП обуславливает генерацию высоковольтной фото-ЭДС в линейной цепочке ПДП – структуры при освещении:

$$V_{\text{АФН}} = (N - 1) \frac{\Psi_0 - \Psi}{e}, \quad (1)$$

где N – число периодически расположенных кристаллических зерен (КЗ) вдоль пленки, $\Psi = \Phi_1 - \Phi_2$; Φ_{0i} и Φ_i – высоты поверхностных потенциальных барьеров до и после воздействия света (слева ($i = 1$) и справа ($i = 2$) от ДС).

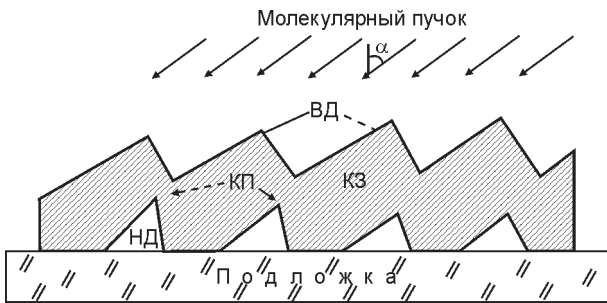


Рис. 2. Модель АФН – пленки, выращенной на стеклянной подложке: ВД – и НД – верхний дендрит и нижний дендрит, КЗ – кристаллическое зерно, КП – канал проводимости.

Согласно данной модели можно заключить, что путем развития степени асимметричности этих барьеров (Φ_{01} и Φ_{02}) с помощью определенных технологических приемов можно увеличить максимальное значение $V_{\text{АФН}}$. 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 увеличения на два порядка значения $I_{\text{к.з.}}$ и на порядок $- V_{\text{АФН}}$ в процессе ТО пленок $CdTe:In$ в пределах достаточно низких температур $400 \div 700$ К по сравнению с нелегированными пленками. По-видимому, на этот вопрос можно ответить на основе диффузионного механизма. Действительно, поскольку примесные атомы In внедрялись в поликристаллический слой $CdTe$ непосредственно в процессе роста пленки, то можно считать, что объем КЗ до ТО однородно легирован. Междоузельные примесные атомы In_i и атомы замещения In_{Cd}

будучи однократно заряженными In^+ , являются мелкими донорами для решетки $CdTe$. Во время ТО пленок $CdTe:In$ протекают следующие процессы в объеме КЗ [4]: во-первых, **термическая активация** – дислоцирование атомов замещения In_{Cd} , 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, **самокомпенсация** донорных (In^+) и акцепторных (V_{Cd}^{-j}) центров, которая сопровождается с переходом КЗ из низкоомного состояния в сильно высокоомное. Последнее, в свою очередь, обуславливает расширение области пространственных зарядов (ОПЗ) и рост высоты поверхностных потенциальных барьеров на границах КЗ. Это выражается, в конечном итоге, в росте темнового сопротивления пленки при ТО (см. кривые 1 и 2 на рис. 1); в третьих, **миграция** 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 $CdTe$ сильно отличаются от аналогичных процессов в массивных кристаллах и в обычных поликристаллических пленках [5]. Так, внутрикристаллическое электрическое поле, т.е. поле ОПЗ, в исследуемых пленках $CdTe:In$ вызывает дрейф 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. Следует отметить, что ТПМ In^{+i} и V_{Cd}^{-j} по обе стороны диэлектрического слоя происходит в асимметричных электрических полях, в результате чего количество атомов In^{+i} выходящих на границу КЗ слева от ДС будет значительно больше, чем справа.

Оптимальное время τ термоочувствления $V_{\text{АФН}}$, также как и время очувствления фотопроводимости [5], определяется условием наибольшей компенсации доноров и акцепторов в объеме и на поверхности КЗ:

$$\frac{N_{In^+}(0,t) - N_{V_{Cd}^-}(0,t)}{N_{V_{Cd}^-}(0,t)} \ll 1, \quad (2)$$

$$\frac{N_{In^+}(0,t) \cdot e^{\frac{2\phi_{0i}}{kT}} - N_{V_{Cd}^-}(0,t)}{N_{V_{Cd}^-}(0,t)} \ll 1.$$

Выполнение этих неравенств требует определенного времени ТО, зависящего от ее температуры и условия (наличия соактиватора типа $CdCl_2$) проведения. Рост температуры увеличивает скорости термоактивации, коэффициентов биполярной диффузии и ТПМ ионов In^{+i} и V_{Cd}^{-j} , следовательно, и скорости образования собственных дефектов, чем и объясняется уменьшение времени τ с температурой. При дальнейшей ТО наступает нарушение сначала, скорей всего, 1 – условия (2), что означает появления поверхностной проводимости, т.е. токов утечки, а затем и 2 – условия (2) (уменьшение сопротивления шунтирующего слоя), в результате чего происходит терморазрушение генерации АФН и восстановление определенной фотопроводимости пленки $CdTe:In$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение лишней раз отметим, что во время ТО легированной пленки $CdTe:In$ происходит самокомпенсация примесных цент-

ров в объеме и на поверхности КЗ, в результате ТПМ образуются компенсированные центры, зарядовая емкость поверхности и ОПЗ уменьшается, их асимметричность увеличивается, чем и обусловлено наблюдаемое увеличение на порядок максимального значения фотонапряжения $V_{АФН}$, а мощность пленки $CdTe:In$ в качестве фотогенератора напряжения по сравнению с аналогичной пленкой из $CdTe$ увеличивается более чем на два порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атакулов Б.А., Абдуллаев Э.А., Эргашев Ж.Э., Каримов М.А., Юлдашев Н.Х.// В сб. Материалы III Всесоюзного научно-технического семинара-совещания «Перспективы развития и практическое применение методов тензометрии при исследовании прочности конструкций», Ч. I – Фергана. – 1983. – С. 212-246.
2. Вайткус Ю.Ю., Отажонов С.М.//Кристаллография. – 1992. – №2. – С. 886-890.
3. Юлдашев Н.Х., Вайткус Ю.Ю., Отажонов С.М. //Узбек. Физ. журн. – 2004. – Вып. 6. № 3. – С. 177-187 .
4. Матвеев О.А., Терентьев А.И.//ФТП. – 2000. – Т. 34 (11). – С. 1316-1321.
5. Каримов М.А., Юлдашев Н.Х.//Узбек. Физич. журн. – 2004. – Т.6 (4). – С. 270-275.

ВПЛИВ ДОМІШКІВ ІНДІЯ НА ФОТОВОЛЬТАІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КОСОНАПИЛЕНИХ ПЛІВОК $CdTe$

М.А. Каримов, Н.Х. Юлдашев

Розроблено технологію легування домішками індію полікристалічних плівок $CdTe$ з аномальним фотovoltaїчним (АФВ) властивістю, що дозволяє збільшити фотонапругу на порядок, а струм короткого замикання більш ніж на два порядки. Уперше виявлений даний ефект у легованих плівках $CdTe:In$, пояснюється асиметричною термополевою міграцією (ТПМ) у внутрікристалічному полі границі зерен іонів In^{+i} і вакансій кадмію V_{Cd}^{-j} в процесі термічної обробки.

INDIUM ADMIXTURE INFLUENCE ON PHOTO-VOLTAIC PROPERTIES OF SLANTING DEPOSITED FILMS $CdTe$

M. Karimov, N. Yuldashev

It was developed a technology for Indium admixture doping of polycrystal films $CdTe$ with anomalous photo-voltaic (APV) property, allowing to increase photo voltage up to 1 order and short circuit current more than up to 2 orders. Such effect in doped films $CdTe:In$ revealed for the first time is explained by asymmetric thermo-field migration (TFM) in the boundary field of ions In^{+i} grains and cadmium vacancies V_{Cd}^{-j} during thermal treatment process.