

УДК 66.017

ОСОБЕННОСТИ АКТИВАЦИИ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК CdTe СМЕСЯМИ ГАЛОГЕНИДОВ КАДМИЯ

Д.С. Луценко^{1,2*}, М.В. Гапанович², Г.Ф. Новиков^{1,2}

(¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии; ² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка; *e-mail: rylah161den@mail.ru)

Исследовано влияние температуры отжига в присутствии смесей хлорида и йодида кадмия разного состава на электрофизические свойства тонких пленок CdTe. Данный процесс, в котором, как правило, применяется хлорид кадмия, называется «активация». Он позволяет значительно повышать эффективность солнечных элементов на основе CdTe. Установлено, что можно снизить температуру процесса с 450 до 300 °С путем замены CdCl₂ смесью состава (~60 мол.% CdCl₂) – (~40 мол.% CdI₂).

Ключевые слова: солнечные батареи, активация фотопроводимости, теллурид кадмия, строительная фотовольтаика.

Одно из актуальных направлений развития альтернативной энергетики – строительная фотовольтаика (BIPV), подразумевающая интеграцию солнечных батарей с жилыми домами или промышленными объектами. Как правило, такие устройства собираются на жесткой основе, однако сборка панелей на гибкой основе позволила бы значительно снизить их удельный вес, а также облегчить монтаж. Материалом для поглощающего слоя гибких солнечных батарей могут служить тонкие пленки теллурида кадмия. К преимуществам этого материала относится оптимальное значение ширины запрещенной зоны, равное ~1,45 эВ [1], а также большой коэффициент поглощения солнечного излучения (~5·10⁵ см⁻¹) [2].

Самая высокотемпературная стадия производства батарей – процесс отжига поглощающего слоя (CdTe), проходящий при температуре выше 400 °С в присутствии хлорида кадмия (активации фотопроводимости) [2]. Это ограничивает выбор гибкой основы, поскольку производители вынуждены использовать либо дорогостоящие термостойкие полиимидные пленки, либо металлическую фольгу, имеющую большой удельный вес. При этом сам механизм активации до конца не изучен. Предположительно, в ходе этого процесса происходят рост и ориентация зерен, что снижает сопротивление пленки [3]. Кроме того, достигается оптимальное соотношение акцепторов и доноров [4]:

$$N_a - N_d = 10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}.$$

При этом в качестве акцепторных дефектов в пленках CdTe выступают вакансии кадмия (V_{Cd}), а в качестве донорных – ионы, внедряемые в решетку теллурида кадмия в процессе активации галогена (дефекты Cl_{Te}).

Однако известно, что для создания эффективной солнечной батареи необходимо наличие высокой фотопроводимости, поскольку она пропорциональна произведению подвижности фотогенерированных носителей тока (μ) и их времени жизни (τ). Кроме того, удельное сопротивление слоя CdTe (ρ) не должно превышать ~10⁵ Ом·см [2, 4].

На основании литературных данных и описанных альтернативных методов активации фотопроводимости (все еще подразумевающих применение высокой температуры [5–7]) можно предположить, что использование в качестве активаторов смесей веществ (в том числе эвтектических), содержащих галогены, снизит температуру процессов, проходящих в пленке на данной стадии производства.

Поскольку йодид кадмия – самый легкоплавкий галогенид кадмия [8], в настоящей работе вели поиск путей снижения температуры процесса активации фотопроводимости пленок теллурида кадмия, изучая влияние состава активационной смеси (CdI₂ – CdCl₂) и условий активации на электрофизические свойства тонких пленок, использующихся в качестве поглощающих слоев солнечных батарей.

Экспериментальная часть

На предварительно обезжиренные стеклянные подложки методом двухслойного магнетронного напыления [9] наносили молибден, который впоследствии выполнял функцию проводящего слоя. Поверх него напыляли пленки CdTe методом резистивного испарения в глубоком вакууме (PVD) при $p = 2 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Контроль толщины проводили путем измерения массы подложки до и после напыления. Толщина пленок CdTe (d_{CdTe}) составляла 3 мкм. После этого проводили напыление йодида кадмия и хлорида кадмия в разном количестве из танталового тигля при таком же давлении, но без предварительного прогрева прекурсора. Отношение толщины слоя активаторов к толщине пленки варьировали в пределах от 1:2 до 1:28. Затем образцы отжигали в печи в токе азота в течение 30 минут при разной температуре, после чего их промывали деионизированной водой для удаления галогенидов кадмия и высушивали в струе азота. Структура образцов, полученных в конце синтеза приведена в табл. 1.

Методы исследований

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре «ДРОН-4» (излучение Cu-K $_{\alpha}$). Для определения фазового состава использовали электронную базу рентгенографических данных PC-PDF. Полученные рентгенограммы приведены в дополнительных материалах (supplementary materials) к данной статье.

Анализ электрофизических свойств проводили с помощью фотоэлектрохимических ячеек [10]. В основе этого метода лежит обратимое восстановление ионов, имеющих в электролите, фотогенерированными носителями тока, которые возникают в полупроводнике [11, 12]. В качестве электролита использовали 0,1 М раствор Eu(NO $_3$) $_3$. При такой сравнительно высокой концентрации соли сопротивление электролита оказалось существенно ниже, чем у исследуемого образца. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом служил образец, состоящий из стекла, Mo и CdTe (стекло/Mo/CdTe) с изолированными краями (для увеличения шунтирующего сопротивления); в качестве контрэлектрода использовали графит, электродом сравнения служил 3 М хлорсеребряный электрод (ХСЭ). Скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с.

На образец импульсно ($\tau_{\text{имп.}} = 10$ с) падал свет металлогалогенной лампы с излучением, близким к солнечному ($P = 100$ мВт/см 2). Ввиду того, что запись одной вольтамперной кривой происходит в течение нескольких минут, в процессе эксперимента не происходит существенного изменения температуры электролита. По полученным вольтамперным характеристикам оценивали фотопроводимость образцов и тип проводимости [13], а также их последовательное электрическое сопротивление [14].

Результаты и их обсуждение

По данным РФА установлено, что во всех образцах наблюдается ориентация зерен преимуще-

Т а б л и ц а 1

Полученные образцы

Последовательность слоев	Состав активационной смеси	Температура отжига, °С
ст/Mo/CdTe/CdI $_2$ +отжиг	100 мол.% CdI $_2$	250–400
ст/Mo/CdTe/CdI $_2$ +CdCl $_2$ +отжиг	(~80 мол.% CdI $_2$) – (~20 мол.% CdCl $_2$)	200–400
	(~70 мол.% CdI $_2$) – (~30 мол.% CdCl $_2$) (эвтектическая смесь)	200–350
	(~60 мол.% CdI $_2$) – (~40 мол.% CdCl $_2$)	200–400
	(~50 мол.% CdI $_2$) – (~50 мол.% CdCl $_2$)	200–400
	(~40 мол.% CdI $_2$) – (~60 мол.% CdCl $_2$)	200–400
	(~20 мол.% CdI $_2$) – (~80 мол.% CdCl $_2$)	200–400
ст/Mo/CdTe/CdCl $_2$ +отжиг	100 мол.% CdCl $_2$	200–430

ственно (111), которая не зависит ни от температуры, ни от соотношения толщины слоя активаторов (галогенидов кадмия) и слоя теллурида кадмия, а также от состава активационной смеси. При этом ширина данного пика не меняется, что свидетельствует о близких значениях размеров кристаллитов во всех отожженных пленках CdTe.

Из данных, полученных методом ПЭС установлено, что образцы имели р-тип темновой проводимости, так как при импульсном включении света происходит возрастание амплитуды фототока при смещении потенциала в отрицательную область. Для всех вольт-амперных характеристик была определена величина скачка плотности фототока – разница между максимальными значениями темнового и светового тока при фиксированном значении потенциала, ΔJ , что показано курсивной стрелкой (справа) на рис. 1, а. На их основе был построен график зависимости амплитуды плотности тока от температуры активации и от состава активационной смеси при постоянном значении потенциала $E = -850$ мВ и отношении толщины смеси активаторов к толщине пленки CdTe. Полученный 3-D-график представлен на рис. 1, б.

Стоит отметить, что общий вид графика для других значений потенциала был аналогичным.

Из рис. 1 видно, что наряду с максимумом для стандартного метода активации (100 мол.% CdCl₂, $T > 400$ °C) в области низких температур ($T \approx 300$ °C) существует максимум фотопроводимости для смеси 40 мол.% CdI₂ – 60 мол.% CdCl₂.

Из темновой зависимости тока от приложенного потенциала определено удельное последовательное сопротивление образцов (R_S). Его оценку с учетом толщины и площади исследуемых образцов проводили по соотношению [10]:

$$[dI/dE]_{I=0} \approx 1/R_S,$$

где R_S – последовательное сопротивление (Ом), I – ток (А), E – потенциал (В).

3D-график зависимости полученных значений R_S от температуры активации и состава активационной смеси представлен на рис. 2, где показано, что при проведении отжига сопротивление пленок теллурида кадмия заметно снижается. При этом имеются области достаточно низкого сопротивления ($\sim 10^5$ Ом·см), часть из которых приходится на области максимумов фотопроводимости. В табл. 2 представлены величины электрического сопротивления образцов, соответствующие минимумам для каждого из исследуемых составов активационной смеси. Как следует из полученных данных, в примененном нами методе активации

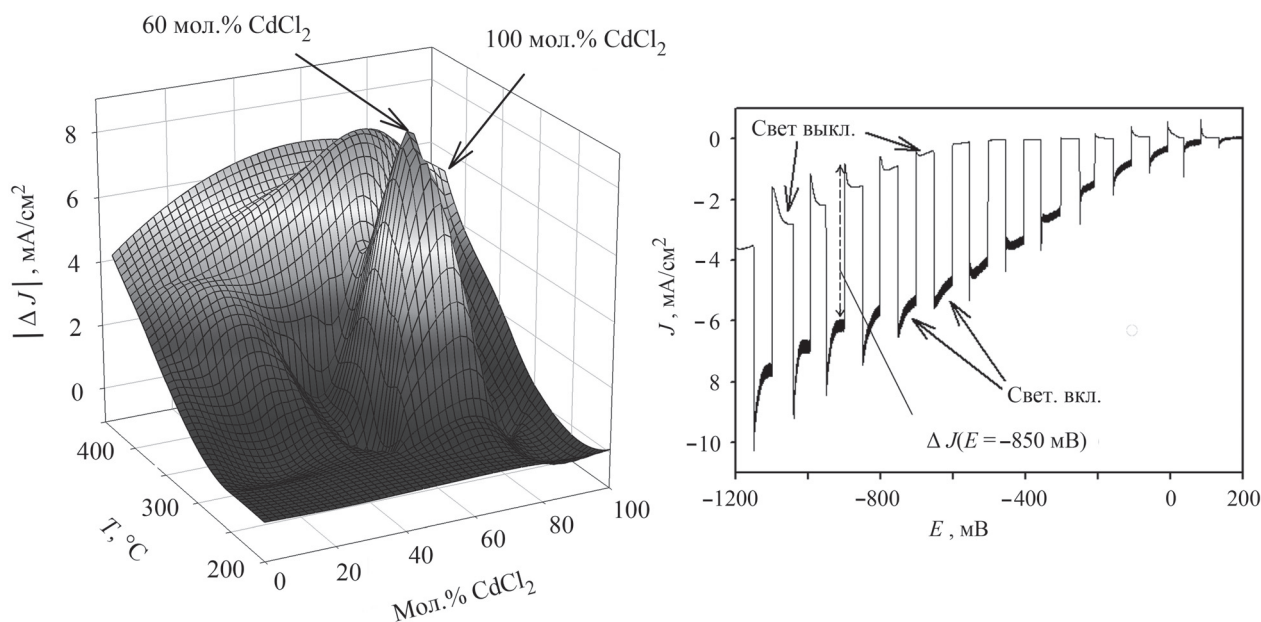


Рис. 1. Зависимость величины скачка плотности тока от температуры для образцов, обработанных смесью CdI₂ – CdCl₂ разного состава, при $E = -850$ мВ (а). На вставке (б) показана вольт-амперная зависимость образца, прошедшего «стандартную» активацию (получена с применением фотоэлектрохимических ячеек)

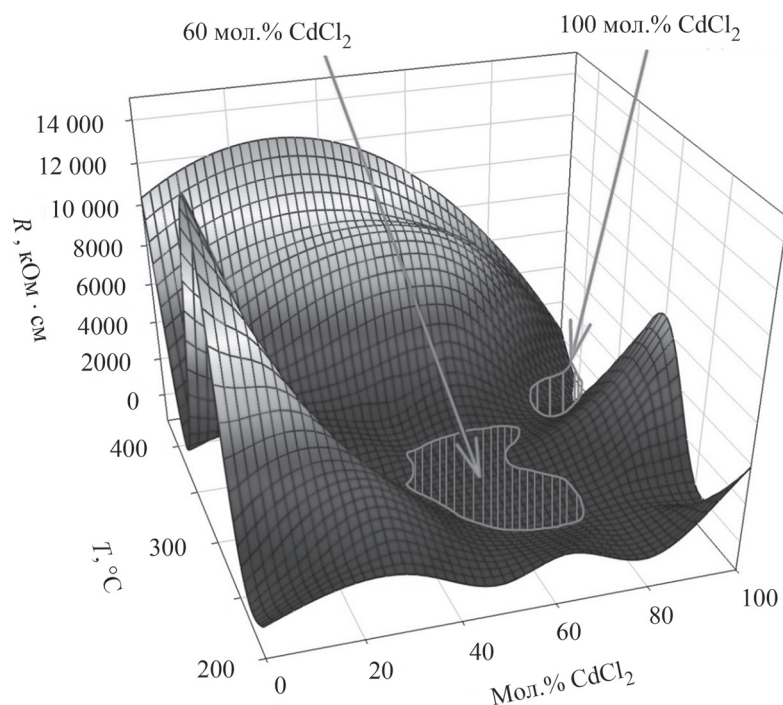


Рис. 2. Зависимость удельного последовательного электрического сопротивления от температуры активации для образцов, обработанных смесью $\text{CdI}_2 - \text{CdCl}_2$ разного состава

не происходит переориентации зерен в пленке, а также заметного изменения их размеров. Таким образом, можно предположить, что наблюдаемые нами максимумы обусловлены соотношением доноров и акцепторов в пленке CdTe [4]. Однако при этом не до конца ясна причина наличия двух максимумов (см. рис. 1).

Вопреки предположениям о взаимосвязи процесса активации с легкоплавкостью активационной смеси видно, что обработка эвтектической смесью не приводит к заметному увеличению фотопроводимости пленок теллурида кадмия после отжига при температурах $T < 450$ °С. При обработке чистым йодидом кадмия удовлетворительные свойства наблюдаются только у пленок, отожженных при достаточно высокой температуре ($T \approx 400$ °С).

Возрастание фотопроводимости пленок CdTe происходит при отжиге их смесями определенного состава (~ 40 мол.% CdI_2) – (~ 60 мол.% CdCl_2) при соотношении толщины пленок $d_{(\text{CdI}_2-\text{CdCl}_2)} : d_{(\text{CdTe})}$, равном 1,00:5,56, и $T \approx 300$ °С. Причина этого до конца не ясна. Можно предположить, что внедрение галогенов в решетку CdTe происходит не только путем простой диффузии,

но и посредством образования неустойчивых интермедиатов с последующим их распадом при повышении температуры. Сведений о таких соединениях в литературе мало. В частности, известно, что при температуре до 375 °С может образоваться и существовать соединение состава $(\text{CdI})_2\text{Te}$, которое разлагается с повышением температуры [15]. Можно предположить, что возможно формирование и других подобных соединений, содержащих, например, одновременно хлор и йод в своем составе. В этом случае скорость образования этих соединений и, как следствие, их количество, образовавшееся за фиксированное время отжига, должно зависеть от соотношения хлорида и йодида кадмия в активационной смеси, а также от соотношения толщины пленок $d_{(\text{CdI}_2-\text{CdCl}_2)} : d_{(\text{CdTe})}$, что нами и наблюдалось.

Однако на рентгенограммах конечных пленок линий примесных фаз не было обнаружено. Стоит заметить, что метод РФА может быть недостаточно чувствительным для обнаружения малого количества примесей. Для этой задачи более предпочтительны такие методы, как спектроскопия комбинационного рассеяния. Кроме того, требуется изучение свойств пленки *in situ* в процессе

Т а б л и ц а 2

Величина электрического сопротивления характерных образцов

Состав смеси, мол.% CdCl ₂	Температура отжига, °С	Сопротивление R _s (уд.), кОм·см
Без обработки	350±5	500±50
0	370±5	352±40
~30 (эвтектическая смесь)	350±5	263±30
50	350±5	156±20
60	300±5	222±20
80	350±5	106±10
100	430±5	285±30

отжига. Это может стать целью наших дальнейших исследований.

З а к л ю ч е н и е

Установлено, что снижение температуры активации фотопроводимости пленок теллурида кадмия до 300 °С может быть осуществлено путем использования смеси, состоящей из ~40 мол.% CdI₂ и ~60 мол.% CdCl₂, при соотношении толщины пленок $d_{(CdI_2-CdCl_2)}$ и $d_{(CdTe)}$, равном 1,00:5,56 [16]. Постоянство ориентации зерен (111) в пленке в процессе активации, а также близкие зна-

чения ширины линий CdTe на рентгенограммах свидетельствуют в пользу того, что улучшение электрофизических свойств пленок CdTe в процессе отжига с галогенидами кадмия обусловлено главным образом изменением их дефектной структуры, произошедшим в результате легирования галогенами.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, договор 13210ГУ/2018.

Конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

- Morales-Acevedo A. // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2006. N 90. P. 2213.
- Luque A., Hegedus S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Chichester, 2011.
- Birkmire R., McCandless B., Shafarman W. // Solar Cells. 1988. N 23. P. 115.
- Косяченко Л. // Физика и техника полупроводников. 2006. N 40. С. 730.
- Method for the activation of CdTe thin films for the application in CdTe/CdS type thin film solar cells. Пат. WO 2011045728 A1 / N. Romeo, A. Romeo, A. Bosio; заявитель Arendi S.P.A. № PCT/IB2010/054587; заявл. 11.10.10; опубл. 21.04.11.
- Method of activating CdTe thin-film solar cells. Пат. US 20020034837 A1 / M. Campo, D. Bonnet, R. Gegenwart, J. Beier; патентообладатель ANTEC Solar GmbH. № US 09/908,384; заявл. 18.07.01; опубл. 21.03.02.
- A process for large-scale production of CdTe/CdS thin film solar cells, without the use of CdCl₂. Пат. WO 2006085348 A2 / N. Romeo, A. Bosio, A. Romeo; заявитель Solar Systems & Equipments S.R.L. № PCT/IT2006/000053; заявл. 02.02.06; опубл. 17.08.06.
- Химическая энциклопедия. М., Т. 2. 1990.
- Scofield J., Duda A., Albin D. et al. // Thin Solid Films. 1995. N 260. P. 26.
- Damodar Das V., Damodare L. // Materials Chemistry and Physics. 1998. N 56. P. 116.
- Paier J., Asahi R., Nagoya A. et al. // J. Physical Review. 2009. N 79. P. 115.
- Chen S., Gong X., Wei S.-H. et al. // J. Applied Physics Letters. 2009. N 94. P. 1.
- Pawar S., Moholkar A., Rajpure K. et al. // Physics and Chemistry of Solids. 2006. N 67. P. 2386.
- Coutts T. // J. Solar Energy Materials. 1978. N 50. P. 99.
- Родионов Ю., Клокман В., Мякишев К. // Журн. неорганической химии. 1972. N 3. P. 846.
- Способ низкотемпературной активации фотопроводимости пленок теллурида кадмия. Заявка на пат. № 2018126286 / Луценко Д.С., Гапанович М.В., Новиков Г.Ф; заявл. 17.07.2018.

Поступила в редакцию 10.09.2019
Получена после доработки 12.10.2019
Принята к публикации 14.11.2019

THE FEATURES OF THE PHOTOCONDUCTIVITY ACTIVATION OF THE CDTE THIN FILMS BY CADMIUM HALOGENIDES MIXTURES

D.S. Lutsenko^{1,2*}, M.V. Gapanovich², G.F. Novikov^{1,2}

(¹ *Lomonosov Moscow State University, Faculty of fundamental physical and chemical engineering*; ² *Institute of Problems of Chemical Physics of RAS*; *e-mail: rylah161den@mail.ru)

The effect of annealing temperature in the presence of mixtures of cadmium chloride and cadmium iodide of different composition on the electrophysical properties of CdTe thin films was studied. This process, in which, as a rule, cadmium chloride is used, is called “activation”. It allows you to significantly improve the efficiency of solar cells based on CdTe. In this paper was found that it is possible to reduce the temperature of this process from 450 to 300 °C by replacing CdCl₂ with a mixture of the composition ~60 mol% CdCl₂ to ~40 mol% CdI₂.

Key words: solar cells, photoconductivity activation, cadmium telluride, building integrated photovoltaics.

Сведения об авторах: *Луценко Денис Сергеевич* – студент факультета фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (rylah161den@mail.ru); *Гапанович Михаил Вячеславович* – ст. науч. сотр. Института проблем химической физики РАН, канд. хим. наук (gmw1@mail.ru); *Новиков Геннадий Федорович* – зав. лабораторией фотоэлектрофизики Института проблем химической физики РАН, докт. физ.-матем. наук, профессор (ngf@icp.ac.ru).