

УДК 66.017, 541.64, 537.226

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ВРЕМЕН ЖИЗНИ ФОТОГЕНЕРИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ В СИСТЕМАХ CdTe–Sb₂Te₃ И CdTe–CdSb

© 2024 г. М. В. Гапанович^{a, b, *}, Е. В. Рабенюк^a, Е. Н. Кольцов^{a, c},
В. В. Ракитин^a, В. А. Геворкян^d, Д. С. Луценко^{a, e}

^aФИЦ ПХФ и МХ РАН, просп. Академика Семенова, 1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^bФФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 51, г. Москва, 119991 Россия

^cМФТИ, Институтский пер., 9, г. Долгопрудный, Московская область, 141701 Россия

^dРоссийско-Армянский университет, ул. Овсена Эмина, 123, г. Ереван, 0051 Армения

^eХимический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,

ГСП-1, Москва, 119991 Россия

*E-mail: gmw1@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Проведено исследование структуры твердых растворов CdTe–Sb₂Te₃ и CdTe–CdSb (от 0 до 10¹⁹ ат. Sb см⁻³), полученных методом многостадийного твердофазного синтеза из элементов. Обнаружено, что при введении сурьмы Sb³⁺ в теллурид кадмия наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки, а при введении Sb³⁻ – увеличение. Показано, что параметры кристаллической решетки плавно меняются вплоть до концентрации сурьмы 10¹⁸ ат. см⁻³ в обеих системах, тогда как при увеличении концентрации сурьмы >10¹⁸ ат. Sb см⁻³ характерно резкое изменение объема элементарной ячейки, обусловленное существенным изменением структуры. Методом время-разрешенной микроволновой фотопроводимости изучена кинетика гибели носителей тока. Обнаружено, что при внесении в CdTe сурьмы пороговой концентрации (10¹⁸ ат. Sb см⁻³) наблюдается увеличение времен жизни фотогенерированных носителей тока, что можно связать с образованием ассоциатов дефектов и процессом самокомпенсации при легировании.

Ключевые слова: теллурид кадмия, времена жизни фотогенерированных носителей тока, легирование, сурьма, структура, свойства

DOI: 10.31857/S0023119324020027 EDN: VSYYJA

ВВЕДЕНИЕ

Теллурид кадмия – широко распространенный материал для поглощающего слоя солнечных батарей [1]. Несмотря на то, что к настоящему времени эффективность устройств на его основе может превышать 20% [2], это все равно меньше теоретически возможного предела [3]. Как показывает ряд теоретических расчетов [4], эффективность солнечных элементов на основе CdTe можно повысить, если создать заданную концентрацию доноров и акцепторов в материале. Из литературных данных [5] известно, что в таких случаях самой распространенной акцепторной добавкой является медь. Однако ввиду высокой подвижности ионов меди в процессе отжига пленок, ее концентрацию сложно контролировать.

Другой возможной акцепторной примесью служит сурьма [6]. Как известно, сурьма может проявлять степени окисления от –3 до +5, при этом, согласно анализу литературных данных, чаще всего ее

вводят в структуру теллурида кадмия в виде паров металла при высокой температуре. Таким образом, она может реагировать с CdTe и образовывать дефекты с различным зарядом, что достаточно сложно контролировать. При этом не ясно, какие именно дефекты, обусловленные сурьмой, влияют на электрофизические свойства пленок теллурида кадмия, в частности, на такой ключевой фактор, определяющий эффективность солнечного элемента, как времена жизни фотогенерированных носителей тока.

Однако использование сурьмы в качестве легирующего агента все же позволяет повысить КПД фотоэлектрического преобразователя на основе теллурида кадмия [5]. В работе [7] были описаны солнечные элементы с достаточно высоким напряжением холостого хода $U_{OC} = 760$ мВ, что было достигнуто без использования легирования медью и активации хлоридом кадмия. Однако, согласно тео-

ретической работе [8], для таких устройств напряжение холостого хода может быть достигнуто величины ≈ 1200 мВ. В работе [9] было показано, что легирование пленок CdTe фосфором, сурьмой или висмутом повышает концентрацию дырок в них с 10^{14} до 10^{17} см $^{-3}$ без уменьшения времен жизни носителей тока, что в перспективе может привести к увеличению КПД солнечного элемента до 25%.

Чаще всего сурьму в теллурид кадмия вводят в виде металла. Так, например, в работе [10] пленки CdTe:Sb были получены методом магнетронного соиспарения CdTe и Sb при различных температурах подложки. Установлено, что внедрение сурьмы таким методом приводит к значительному уменьшению электрического сопротивления пленок теллурида кадмия. Однако в ряде случаев в соединении сурьма присутствует в виде отдельной фазы. В работе [11] показано, что времена жизни носителей заряда в монокристаллах CdTe, содержащих $(1-5) \times 10^{18}$ ат. Sb см $^{-3}$, полученных методом Бриджмена из элементных Cd, Sb и Te в условиях избытка кадмия, могут иметь как *p*-тип, так и *n*-тип темновой проводимости. При этом времена жизни фотогенерированных носителей тока в них составляли в области 20 нс.

Исследования монокристаллов CdTe:Sb, дополнительно отожженных в парах кадмия или теллура, показали, что тип темновой проводимости таких образцов определяется температурой отжига [12]. Так, например, для температур вплоть до $\approx 450-550^\circ\text{C}$ характерен *p*-тип проводимости вне зависимости от присутствия паров Cd или Te. При этом в образцах существует глубокий акцепторный уровень с энергией ионизации $E_a = E_V + 0.29$ эВ, что соответствует точечным дефектам Sb $_{\text{Te}}$. Тогда как для температуры выше 800°C характерен *n*-тип проводимости, а основными точечными дефектами при обработке в парах кадмия являются Cd $_i$. В работе [13] на основании исследования дефектной структуры эпитаксиальных слоев CdTe:Sb, выращенных на подложках из GaAs, было установлено, что легирование теллурида кадмия сурьмой приводит к образованию акцепторных уровней с энергией ионизации 0.057 эВ.

К другим методам получения пленок CdTe:Sb можно отнести электрохимическое осаждение [14, 15]. Стоит отметить, что сурьма в виде Sb $_2$ Te $_3$ также широко используется для создания омических контактов в устройствах на основе теллурида кадмия. Например, в [16] описаны контакты CdTe/Sb $_2$ Te $_3$ /V. При этом авторами было установлено, что сурьма в таких устройствах может встраиваться в структуру

CdTe. Солнечные батареи на основе теллурида кадмия с контактами Sb $_2$ Te $_3$, полученными методом магнетронного напыления, описаны в работе [17]. Их КПД лишь незначительно уступает аналогам с контактами на основе меди.

Таким образом, введение сурьмы в структуру теллурида кадмия представляет важную практическую и научную задачу. При этом в ряде случаев оно может происходить самопроизвольно. Как следует из [9], увеличение уровня легирования сурьмой при незначительном снижении времен жизни фотогенерированных носителей тока может существенно повысить эффективность солнечного элемента с гетеропереходом CdTe/CdS. Поэтому в данной работе проведено сравнительное исследование влияния легирования сурьмой с разной степенью окисления на времена жизни фотогенерированных носителей тока в модельных системах – порошках твердых растворов CdTe–Sb $_2$ Te $_3$ и CdTe–CdSb.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все типы порошков, используемых в исследовании, синтезировали методом твердофазного синтеза в вакуумированных (2×10^{-3} мм рт. ст.) запаянных кварцевых ампулах в несколько этапов. На первом этапе отдельно получали исходные порошки CdTe, Sb $_2$ Te $_3$ и CdSb путем сплавления исходных элементов (чистота Cd–6N, Te–5N, Sb–5N) при $T = 1100^\circ\text{C}$ для Sb $_2$ Te $_3$ и CdTe, $T = 600^\circ\text{C}$ для CdSb в течение 48 ч. При этом теллурид кадмия получали в условиях небольшого избытка теллура для получения *p*-типа проводимости, после чего дополнительно отжигали в динамическом вакууме при $T \approx 800^\circ\text{C}$ для удаления возможных примесей элементных кадмия или теллура. После синтеза содержимое ампулы гомогенизировали в агатовых ступках. Полученные порошки отжигали для стабилизации при $T = 850^\circ\text{C}$ для Sb $_2$ Te $_3$ и CdTe, а для CdSb при 450°C в течение 100 ч. Необходимое количество CdTe вместе с Sb $_2$ Te $_3$ или CdSb смешивалось и растиралось до гомогенного состояния в агатовых ступках. Смеси с разным содержанием сурьмы получали путем последовательного разбавления ее теллуридом кадмия. На заключительном этапе полученные порошки отжигались в вакуумированных герметичных ампулах при $T = 850^\circ\text{C}$ в течение 100 ч для стабилизации и получения твердых растворов. Описанный выше метод позволяет предотвратить потери компонентов в процессе синтеза.

Исследование фазового состава полученных порошков проводилось методом РФА (PANalitical Aeris, излучение Cu–K $_{\alpha}$), определение параметров их кри-

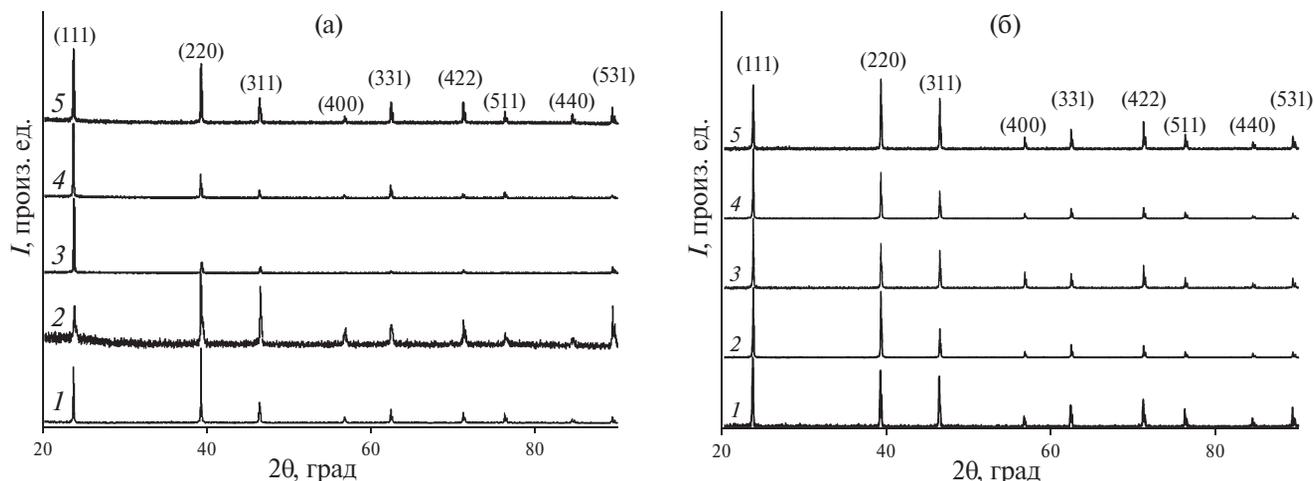


Рис. 1. Данные РФА для образцов $\text{CdTe-Sb}_2\text{Te}_3$ (а) и CdTe-CdSb (б): 1 – исходный CdTe , 2 – 5×10^{16} ат. Sb cm^{-3} , 3 – 10^{17} ат. Sb cm^{-3} , 4 – 10^{18} ат. Sb cm^{-3} , 5 – 10^{19} ат. Sb cm^{-3} .

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки синтезированных образцов

$\text{CdTe-Sb}_2\text{Te}_3$	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	CdTe-CdSb	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
CdTe	6.476	271.63	CdTe	6.476	271.63
CdTe:Sb (5×10^{16})	6.473	271.18	CdTe:Sb (5×10^{16})	6.4788	271.94
CdTe:Sb (10^{17})	6.472	271.11	CdTe:Sb (10^{17})	6.4794	272.02
CdTe:Sb (10^{18})	6.470	270.93	CdTe:Sb (10^{18})	6.4810	272.23
CdTe:Sb (10^{19})	6.465	270.18	CdTe:Sb (10^{19})	6.478	271.79

таллической решетки осуществлялось при помощи комплекса программного обеспечения WinXPoW^(R).

Для исследования кинетики гибели фотогенерированных носителей тока в порошках CdTe:Sb использовали бесконтактный метод времяразрешенной микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц [18] (УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц”). Фотопроводимость возбуждали азотным лазером ЛГИ 505 ($\lambda = 337$ нм, $t_{\text{имп}} = 8$ нс). Максимальная плотность светового потока была 10^{16} фотон/см² за импульс. Интенсивность света в экспериментах изменяли светофильтрами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные РФА

На рис. 1 приведены рентенограммы синтезированных образцов. Из рисунка видно, что все образцы однофазны. При этом легирование сурьмой приводит к изменению интенсивности линии (220), что свидетельствует о внедрении ее ионов в струк-

туру теллурида кадмия, как это было показано в работе [19] для пленок CdTe:Sb . В табл. 1 приведены параметры кристаллической решетки порошков.

Как видно из таблицы, для обеих серий образцов $\text{CdTe-Sb}_2\text{Te}_3$ и CdTe-CdSb объем элементарной ячейки меняется практически линейно при возрастании концентрации сурьмы. При этом для серии $\text{CdTe-Sb}_2\text{Te}_3$ характерно уменьшение объема элементарной ячейки, а для CdTe-CdSb , наоборот, возрастание. Это можно связать с существенным различием в ионных радиусах Sb^{3+} и Sb^{3-} . Таким образом, дефекты, создаваемые Sb_2Te_3 и CdSb в решетке CdTe , должны различаться. Более наглядно данные по изменению объема ячейки представлены на рис. 2.

Из рисунка видно, что для концентрации сурьмы более чем 10^{18} ат. см⁻³ наблюдается резкое изменение объема элементарной ячейки. Можно предположить, что до указанной пороговой концентрации сурьмы образцы представляют собой твердые растворы, а для более высоких концентрация легирующего агента в образцах CdTe характерно существенное изменение структуры.

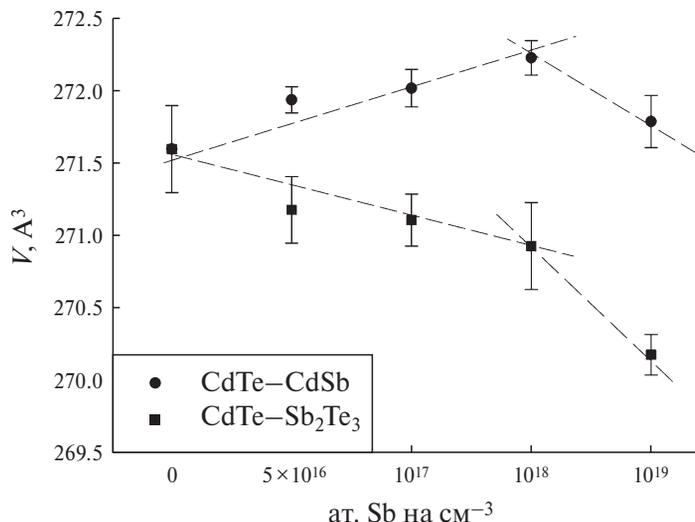
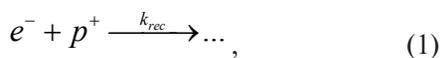


Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки от концентрации сурьмы в синтезированных образцах.

Времяразрешенная микроволновая фотопроводимость

Проведено исследование кинетики гибели фотогенерированных носителей тока в CdTe–Sb₂Te₃ и CdTe–CdSb. На рис. 3 показаны спады микроволновой фотопроводимости для всех исследуемых образцов. Из рис. 3а видно, что в CdTe–Sb₂Te₃ времена жизни фотогенерированных носителей тока ограничены временным разрешением установки $t_{\text{раз}} \approx 5$ нс и слабо зависят от уровня легирования (имеется незначительное увеличение времени спада микроволнового фотоотклика). Тогда как для образцов CdTe–CdSb наблюдалось значительное увеличение времени жизни фотогенерированных носителей тока (рис. 3б).

Спады микроволновой фотопроводимости хорошо аппроксимировались одной или суммой двух экспоненциальных функций. В табл. 2 показаны характеристические времена спадов быстрой, t_6 , и медленной компонент, τ_m . Из таблицы видно, что t_6 с учетом погрешности мало зависят от способа легирования Sb или от концентрации легирующей добавки. Кроме того, обнаружено, что зависимости амплитуды от интенсивности падающего света на всех образцах были нелинейны. Это может говорить о том, что в эксперименте на временах < 5 нс происходили процессы второго порядка реакции (рекомбинация свободных электронов и дырок) [20]:



где k_{rec} – константа скорости реакции электрон-дырочной рекомбинации. Согласно [21] $k_{\text{rec}} \sim 3 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, а $k_B = 2 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$ [22], то можно оценить времена до рекомбинации свободных электронов и дырок

$$\tau_{\text{rec}} = 1/k_{\text{rec}} k_B \beta I = 2.5 \cdot 10^{-11} \text{ с} \approx 25 \text{ пс.}$$

Полученная величина позволяет утверждать, что на временах меньше < 5 нс происходят процессы электрон-дырочной рекомбинации, которые в свою очередь влияют на быструю компоненту микроволнового фотоотклика.

Медленная компонента микроволнового фотоотклика может быть описана в рамках модели учитывающей процессы захвата носителей заряда на акцепторные ловушки или так называемые “вторичные” процессы, связанными с термическим выходом носителей из ловушек. Как видно, из табл. 2, данная компонента проявляется только при легировании концентрациями 10^{19} и 10^{18} ат. Sb см⁻³. Вполне возможно, такое поведение обусловлено эффектом самокомпенсации, наблюдающимся ранее для CdTe, легированного йодом и галлием, в работах [20, 23]. Так, согласно [24] для теллурида кадмия, полученного в условиях избытка теллура, при использованных нами температурах синтеза, материал должен содержать порядка 10^{18} ат. Sb см⁻³ сверхстехиометрического теллура. По данным [25] преобладающим точечным дефектом в таких образцах являются вакансии кадмия V_{Cd} , которые служат глубокими ловушками для носителей тока [26]. Скорее всего, как и в работах [20, 22] введение легирующей добавки приводит к образованию ассоциатов дефектов – мелких акцепторных ловушек. Таким образом, в том случае, когда количество внесенных атомов сурьмы становится сопоставимым с количеством собственных дефектов, эффект самокомпенсации проявляется в наибольшей степени. Тогда как при более низких концентрациях легирующей до-

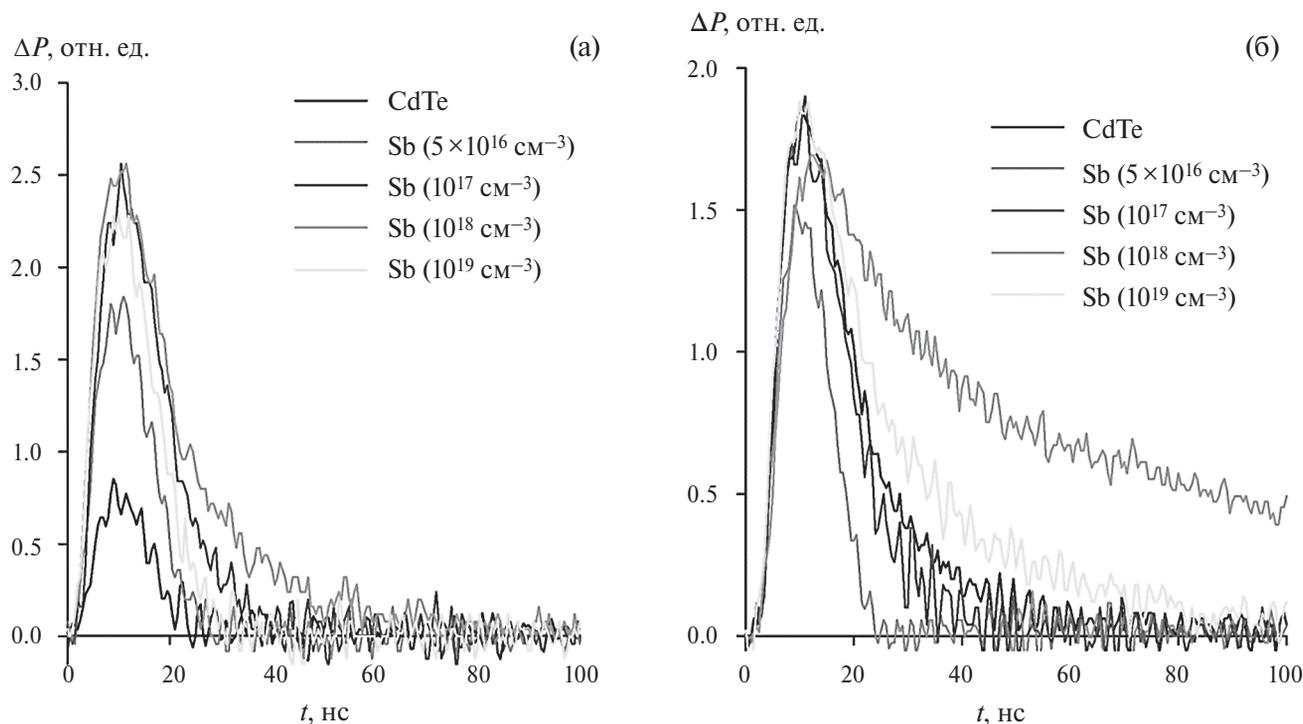


Рис. 3. Спады микроволновой фотопроводимости. (а) CdTe–Sb₂Te₃, (б) CdTe–CdSb. $I = 10^{16}$ фотон/см² за импульс.

Таблица 2. Характеристические времена спадов быстрой и медленной компонент

CdTe–Sb ₂ Te ₃	t_6 , нс	τ_M , нс	CdTe–CdSb	t_6 , нс	τ_M , нс
Исх. CdTe	5 ± 5	–	Исх. CdTe	10 ± 5	–
$5 \cdot 10^{16}$ ат. Sb см ⁻³	5 ± 5	–	$5 \cdot 10^{16}$ ат. Sb см ⁻³	< 5	–
10^{17} ат. Sb см ⁻³	8 ± 5	–	10^{17} ат. Sb см ⁻³	10 ± 5	–
10^{18} ат. Sb см ⁻³	8 ± 5	25 ± 5	10^{18} ат. Sb см ⁻³	20 ± 5	200 ± 5
10^{19} ат. Sb см ⁻³	6 ± 5	–	10^{19} ат. Sb см ⁻³	10 ± 5	40 ± 5

бавки количество таких дефектов незначительно. При введении легирующей Sb в концентрациях выше 10^{18} ат. см⁻³, скорее всего, образуются дефекты другого типа. Сделанное предположение согласуется также с выводами, полученными при изучении структуры материалов. Как видно из рис. 2. для концентрации сурьмы более чем 10^{18} ат. см⁻³ характерно резкое изменение объема элементарной ячейки. Наблюдаемое различие в изменении временных характеристик для разных серий, по-видимому, можно связать с разной степенью окисления сурьмы. При этом согласно полученным данным возможная оптимальная концентрация легирующей добавки порядка 10^{18} ат. Sb см⁻³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного ампульного синтеза получен широкий набор образцов CdTe, легированных сурьмой с разной степенью окисления в широком диапазоне концентраций (5×10^{16} – 10^{19} ат. см⁻³). На

основании рентгенофазового исследования уточнены параметры кристаллической решетки. Обнаружено, что при введении сурьмы Sb³⁺ в теллурид кадмия наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки, а при введении Sb³⁻ – увеличение. При этом для концентрации сурьмы более чем 10^{18} ат. см⁻³ характерно резкое изменение объема элементарной ячейки для обеих серий. Сделано предположение о том, что образцы вплоть до концентрации легирующей добавки 10^{18} ат. Sb см⁻³ представляют собой твердые растворы. Тогда как при более высоких концентрациях Sb возможно существенное изменение структуры. На основании анализа кинетики гибели фотогенерированных носителей тока установлено что, малые времена (5–10 нс) спадов быстрой компоненты микроволнового фотоотклика обусловлены процессами электрон-дырочной рекомбинации и не зависят ни от способа легирования Sb, ни от концентрации легирующей добавки. Тогда как медленная компонента увеличивается для некоторых концентраций Sb

($\approx 10^{18}$ ат. см⁻³) и может быть описана в рамках модели учитывающей процессы захвата носителей тока на акцепторные ловушки или так называемые “вторичные” процессы, связанными с термическим выходом носителей из ловушек. Предположено, что это можно связать с образованием ассоциатов дефектов и процессом самокомпенсации, наблюдаемом ранее для образцов CdTe–CdI₂ и CdTe–GaTe.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках госзадания АААА-А19-119070790003-7 с использованием УНУ “Установка для измерения времен жизни фотогенерированных носителей тока методом микроволновой фотопроводимости в диапазоне частот 36 ГГц” и оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к.х.н. Д.В. Корчагина и к.ф.-м.н. Г.Ф. Шилова за предоставление рентгенограмм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Luque A., Hegedus S.* Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. UK, Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2011. 1105 p.
2. *Powalla M., Paetel S., Ahlswede E. et al.* // Applied Physics Reviews. 2018. V. 5. № 4.
3. *Shockley W., Queisser H.J.* // J. Applied Physics. 1961. № 32. P. 510.
4. *Косяченко Л.А.* // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. № 6. С. 730.
5. *Kranz L., Gretener C., Perrenoud J. et al.* // Nature communications. 2013. V. 4. № 1. P. 2306.
6. *Hehong Zhao et al.* // In Proc. 33rd IEEE “Photovoltaic Specialists Conference”, 2008.
7. *Khan I.S. et al.* // In Proc. 42nd IEEE “Photovoltaic Specialists Conference”, 2015.
8. *Ali M.H., Moon M.M.A., Rahman M.F.* // Materials Research Express. 2019. V. 6. № 9. P. 095515.
9. *McCandless B.E., Buchanan W.A., Thompson C.P. et al.* // Scientific reports. 2018. V. 8. № 1. P. 14519.
10. *Picos-Vega A., Ramírez-Bon R., Espinoza-Beltrán F.J. et al.* // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 1997. V. 15. № 5. P. 2592.
11. *Kadys A., Sudzius M., Jarasiunas K. et al.* // Physica Status Solidi (b). 2007. V. 244. № 5. P. 1675.
12. *Fochuk P., Grill R., Nykonyuk Y. et al.* // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2007. V. 54. № 4. P. 763.
13. *Kanie H., Ogino K., Kuwabara H. et al.* // Physica Status Solidi (b). 2002. V. 229. № 1. P. 145.
14. *Nair J.P., Jayakrishnan R., Chaure N.B. et al.* // Semiconductor science and technology. 1998. V. 13. № 3. P.340.
15. *Nair J.P., Chaure N.B., Jayakrishnan R. et al.* // J. Physics and Chemistry of Solids. 2002. V. 63. P. 31.
16. *Kraft D., Späth B., Thißen A. et al.* // MRS Online Proceedings Library. 2002. V. 763. № 33.
17. *Paudel N.R., Wieland K.A., Compaan A.D.* // J. Materials Science: Materials in Electronics. 2015. № 26. P.78.
18. *Novikov G.F.* // J. Renewable and Sustainable Energy. 2015. V. 7. № 1. P. 011204.
19. *Khan I.S.* PhD Thesis. Tampa: Department of Electrical Engineering College of Engineering University of South Florida, 2018.
20. *Гапанович М.В., Рабенюк Е.В., Голованов Б.И. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2021. Т. 55. № 12. С. 1176.
21. *Гапанович М.В., Радычев Н.А., Рабенюк Е.В. и др.* // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 10. С. 1190.
22. *Mathew X., Sebastian P.J.* // Solar energy materials and solar cells. 1999. V. 59. № 1–2. P. 85.
23. *Рабенюк Е.В., Гапанович М.В., Новиков Г.Ф. и др.* // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 7. С. 878.
24. *Rudolph P.* // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 1994. V. 29. № 1–4. P. 275.
25. *Hofmann D.M., Stadler W., Christmann P. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 1996. V. 380. № 1–2. P. 117.
26. *Rabenok E.V., Galanovich M.V., Novikov G.F. et al.* // Semiconductors. 2009. № 43. P. 846.