Uzbek Journal of Physics
Vol.21(№2) 2019 PP.93-97

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ КОСОНАПЫЛЕННЫХ ПЛЕНОК CdTe:In С АНОМАЛЬНЫМ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИМ СВОЙСТВОМ

М.З. Гуломова, Ф.К. Мирзарахимова[1], Б.З. Полвонов[1], О.З. Полвонов

Ферганский политехнический институт, 150107 Фергана, Узбекистан, bakhtiyorp@mail.ru
(Получена 25.07.2018)

Мақолада бурчак остида ўстирилган поликристалли CdTe, CdTe:In юпқа пардаларнинг паст температурали (T = 4.2 K) фотолюминесценция спектри ва аномал фотовольтаик хусусияти ўртасидаги боғланиш топилган. Легирланмаган CdTe намуналар спектридаги четки дублет полосаси қаторида хусусий люминесценция спектри қолганларидан устунлиги аниқланган. CdTe:In намуналарида In атомлари дублет полосани сўндиради, кейинги термик ишлов бериш хусусий люминесценция чизиғини фаоллаштиради. Унинг ярим кенглиги ҳосил бўлаётган фотокучланишнинг максимал қиймати ($V_{АФН} \approx 10^3$ В/см) билан боғлиқдир.

Обнаружена корреляция между спектром низкотемпературной (T = 4.2 K) фотолюминесценции и аномальными фотовольтаическими свойствами косонапыленных поликристаллических пленок CdTe, CdTe:In**.** В спектрах чистых образцов, наряду с краевой дублетной полосой, доминирует полоса собственной люминесценции, обусловленная наличием потенциальных барьеров на границах зерен. Легирование примесью In приводит к тушению дублетной полосы, дальнейшая термическая обработка – к резкой активации собственной полосы, полуширина которой связана с максимальным значением генерируемого фотонапряжения $V_{АФН} \approx 10^3$ В/см.

Correlation between spectrum of the low temperature (T = 4.2 K) photoluminescence and anomalous photovoltages properties of oblique sputtered polycrystalline thin films CdTe, CdTe:In is discovered**.** In spectrum of undoped samples, equally with double-acting band the band of own luminescence, conditioned presence potential barrier on border of grains dominated. Alloyage with impurity In extinguishs double-acting bands, the adding thermal treatment leads to intensification of the own band, half-width of which is connected with maximum value of photogenerated voltage $V_{АФН} \approx 10^3$ V/cm.

Одним из наиболее чувствительных оптических методов диагностики полупроводниковых пленочных структур является анализ их спектров низкотемпературной фотолюминесценции (НТФЛ). К сегодняшнему дню достаточно исследованы спектры НТФЛ кристаллов и предложены методы прогнозирования и контролированного изменения электрофизических свойств полупроводниковых структур [1, 2]. Однако до сих пор формирование спектров НТФЛ тонких мелкозернистых $d_{cr} \leq 1$мкм полупроводниковых образцов, у которых межзеренные границы оказывают значительное влияние на их свойства, практически не исследовалось. В данном сообщении приводятся результаты изучения оптических спектров НТФЛ тонких поликристаллических пленок CdTe, CdTe:In с фотовольтаическим свойством с целью усовершенствования технологии получения пленочных структур с необходимыми рабочими параметрами для полупроводниковой оптоэлектроники. Известно [3], что легирование примесью In и последующая термическая обработка (ТО) существенно улучшают фотовольтаические параметры косонапыленных пленок CdTe: фототок короткого

замыкания I_{sc} увеличивается на два порядка, а максимальное значение аномального фотонапряжения (АФН) V_{APV} на порядок по сравнению с нелегированными пленками. Оказалось, что в спектрах НТФЛ поликристаллических пленок CdTe, CdTe:In с АФН свойством, в отличие от монокристаллов и крупноблочных поликристаллов, не проявляются каналы излучения экситонов и донорно-акцепторных пар (ДАП), причиной которых является процесс генерации фото-эдс в приграничных областях кристаллических зерен [4], приводящий к стимулированию собственной (*e–h*) люминесценции и возгоранию её продольно-оптических (LO) фононных повторений в нелегированных образцах.

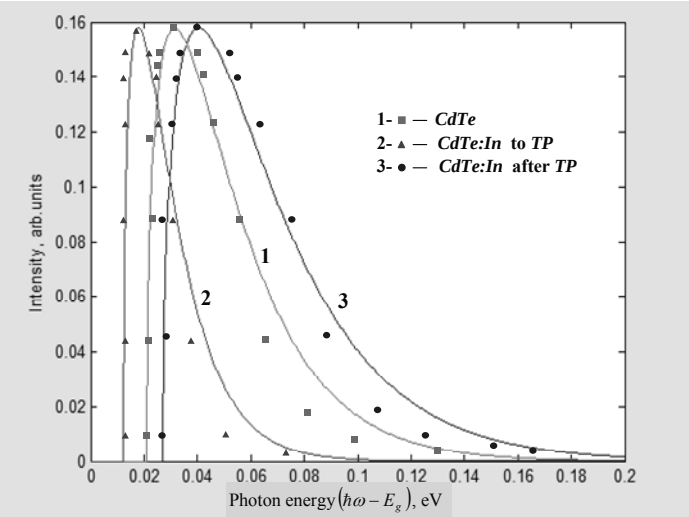


Рисунок. Сравнение теоретических (сплошные кривые, рассчитанные по формуле (1)) и экспериментальных (точки) спектров фундаментальной полосы НТФЛ мелкозернистых АФВ пленок CdTe при T = 4.2 К (пояснения в тексте).

Обнаружено существенное коротковолновое смещение $\Delta E_r \approx 20$ мэВ красной границы *e–h* полосы в зависимости от точечных и структурных дефектов кристаллических зерен, полуширина которой коррелирует с максимальным значением генерируемого пленкой АФН $V_{APV} = 10^2$–10^3 В/см.

Спектр НТФЛ нелегированной пленки CdTe с АФВ свойством в окрестности фундаментальной полосы поглощения качественно отличается от аналогичного спектра монокристалла CdTe. Основной вклад в НТФЛ пленки дают излучательная рекомбинация *e–h* свободных носителей (*A*-линия с полушириной 14.2±0.1 мэВ, рисунок, кривая *1*) и краевая люминесценция с относительно широкой дублетной структурой (*B*- и *C*-линии излучения с полуширинами 18.5±0.1 мэВ и 32.2± 0.1 мэВ). Резкая длинноволновая граница $\hbar\omega$ = 1.627 эВ собственной полосы излучения говорит о том, что отдельные зерна обладают совершенной кристаллической структурой. Хвосты плотности состояний, обусловленные сильными нарушениями кристаллической решетки, в спектрах НТФЛ не обнаруживаются. Заметим, что красная граница *A*-линии смещена в сторону коротких волн на энергию 0.021 эВ по сравнению с нижней границей зоны проводимости монокристалла CdTe при T = 4.2 К (E_g = 1.606 эВ). Это трудно

объяснить наличием внутренних механических напряжений растяжения в тонкой пленке CdTe из-за различия термических коэффициентов расширения или межатомных расстояний пленки и подложки, что приводило бы к увеличению ширины запрещенной зоны E_g.

Спектр НТФЛ свежеприготовленной пленки CdTe:In с примесью индия объемной концентрации 10^{17}–10^{18} см$^{-3}$ сильно деформирован (рисунок, кривая *2*). Во-первых, существенно сужается полуширина *A*-линии (падает до 6 мэВ), что и коррелирует с падением почти на порядок максимального значения V_{APV} пленки, CdTe:In без ТО по сравнению с нелегированной пленкой CdTe. Во-вторых, полоса краевой люминесценции (*B*- и *C*-линии) исчезает. В-третьих, резкая красная граница собственного излучения сдвигается в длинноволновую сторону на энергии ≈3–5 мэВ и отстает от верхней границы запрещенной зоны монокристалла на энергии 16–18 мэВ. При этом полуширина *A*-линии излучения уменьшается, электропроводность пленки CdTe:In увеличивается, чем и определяется ухудшение её АФВ свойства.

После оптимальной ТО пленки CdTe:In спектр НТФЛ качественно не претерпевает сильного изменения (рисунок, кривая *3*). Однако сразу же заметим, что ТО приводит к уширению *A*-линии почти в 3 раза (полуширина достигает значения ~17 мэВ) в соответствии с ростом значения V_{APV} на порядок, т.е. до 3×10^3 В, и к смещению красной границы *A*-линии на ~11 мэВ в коротковолновую сторону по сравнению с неотожженной пленкой CdTe:In, что также является, на первый взгляд, трудно объяснимой задачей. Следует отметить, что процесс ТО в результате самокомпенсации донорных и акцепторных пар [5] как в объеме, так и на поверхности зерен стимулирует, наряду с АФВ свойством легированной пленки, также и собственную полосу НТФЛ.

Таким образом, мы видим четкую корреляцию между АФВ свойством и формой обнаруженной полосы собственной люминесценции косонапыленных пленок CdTe: при легировании пленки, а также после ТО форма *A*-линии сильно трансформируется в соответствии с изменением АФВ свойства пленки.

Строго говоря, НТФЛ поликристаллической пленки формируется из разных её глубин и микрообластей на основе различных механизмов излучательных рекомбинаций. Точный аналитический расчет спектра НТФЛ представляет значительные трудности. Однако предварительный количественный анализ спектров *A*-линии излучения показывает, что в первом приближении его можно описать следующей формулой:

$$L(\omega) = A\sqrt{\hbar\omega - (E_g + \Delta E_r)}\exp\left(-\frac{\hbar\omega - (E_g + \Delta E_r)}{kT_{eh}}\right), \qquad (1)$$

где $L(\omega)$ – спектральная интенсивность люминесценции, A – постоянная, зависящая от типа пленки и условия ее фотовозбуждения, E_g – ширина запрещенной зоны монокристалла CdTe, k – постоянная Больцмана, T_{eh} – средняя характерная температура фотоносителей, сильно отличающаяся от температуры решетки T, $\Delta E_r = \hbar\omega_r - E_g$ – разность между красной границей *A*-линии и E_g. Естественно, второй и третий множители в правой части (1) обусловлены плотностями состояний в простых зонах и квазиравновесными функциями распределений фотоносителей.

На рисунке представлено сравнение теоретических и экспериментальных спектров фундаментальной полосы НТФЛ мелкозернистых АФВ пленок CdTe, CdTe:In. Значения параметров $\Delta E_r \approx kT_{eh}$ выбраны по коротковолновым смещениям красной границы *A*-линии из экспериментальных спектров: ΔE_r =21 мэВ (кривая *1* для нелегированной пленки CdTe), 17 мэВ (кривая *2*, CdTe:In без ТО), 29 мэВ (кривая *3*, CdTe:In после ТО). Видно, что грубо рассчитанные спектральные линии *1-3* неплохо согласуются с результатами эксперимента. Однако на коротковолновых краях спектров имеются существенные расхождения. Эксперимент показывает более сильную термализацию горячих фотоносителей с характерной температурой $T_{eh} < \Delta E_r / k$, что говорит о дополнительных каналах рассеяния высокоэнергичных неравновесных свободных носителей.

Физический смысл величины ΔE_r можно объяснить следующим образом. Поскольку лазерное возбуждение полупроводника осуществляется на достаточно большой частоте $\hbar\omega = 2.60$ эВ по сравнению с E_g = 1.606 эВ при T = 4.2 K, то высокоэнергичные фотоэлектроны и фотодырки, релаксируя по энергии, приближаются к соответствующим границам зон с некоторой остаточной температурой T_e и T_h, полностью не охладившись до температуры кристаллической решетки. Этому также способствуют внутренние электростатические поля ООЗ («встроенные» поля $\vec{E}_i$), пространственно разделяющие генерируемые электронно-дырочные пары и ускоряющие фотоносители. В последнем случае электроны дополнительно нагреваются на энергии, равные по порядку величины высоте приповерхностного потенциального барьера φ_{0i}. Тогда, считая, что энергия горячих электронов относительно дна зоны проводимости равна $\Delta E_e \approx \varphi_{0i} + kT_e$, а дырок $\Delta E_h \approx \varphi_{0i} + kT_h$, получим

$$\Delta E_r = \Delta E_e + \Delta E_h \approx 2\varphi_{0i} + kT_{eh} \ , \tag{2}$$

где

$$T_{eh} = T_e + T_h \ .$$

Значит, величина ΔE_r, согласно (2), определяется кинетической энергией горячих фотоносителей и высотой приповерхностного потенциального барьера φ_{0i}. Здесь мы имеем дело с эффектом смещения края собственной полосы НТФЛ при интенсивном лазерном возбуждении горячих носителей в мелкозернистых поликристаллах прямозонных полупроводников в зависимости от структурных дефектов, определяющих параметры приграничных потенциальных барьеров монокристаллических зерен.

Из формулы (1) формально можно грубо определить спектральную полуширину *A*-линии

$$\Delta_A = kT_{eh}(x_2 - x_1) \approx 0.67\ kT_{eh} \, . \tag{3}$$

Отсюда заключаем, что спектральная полуширина *A*-линии Δ_A прямо пропорциональна температуре фотоносителей, обуславливающей коротковолновое смещение красной границы ΔE_r. Это качественно соответствует изменениям спектральных характеристик *A*-линии на рис. 1. Поскольку легирование пленки CdTe примесью In приводит к уменьшению φ_{0i} и kT_{eh}, мы видим сокращение ΔE_r на 3–5 мэВ, а Δ_A – почти в три раза (до 6 мэВ). Последующая оптимальная ТО в результате процессов самокомпенсации [5] переводит пленку в высокоомное

состояние за счет увеличения φ_{0i} и расширения ООЗ (I_{sh} уменьшается, а V_{APV} растет почти на порядок). Из кривой 3 на рис. 1 соответственно получим, что Δ_A увеличивается до 17 мэВ, а ΔE_r до 29 мэВ, т.е. формула оценки (3) выполняется с относительной ошибкой 8%, если считать справедливым условие $\Delta E_r \approx kT_{eh}$.

Таким образом, можно сделать вывод, что коротковолновое смещение красной границы ΔE_r и спектральная полуширина Δ_A A-линии НТФЛ косонапыленных пленок CdTe, CdTe:In зависят от значения приповерхностных потенциальных барьеров φ_{0i} и тем самым коррелируют с АФВ параметром V_{APV}.

В заключение отметим, что предложенный здесь оптический метод анализа спектров НТФЛ совместно с фотоэлектрическими свойствами мелкозернистых поликристаллических пленок CdTe может быть использован для изучения микроскопических свойств и других полупроводниковых пленочных структур с целью модернизации технологии разработки эффективных пленочных фотопреобразователей.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Квит, Ю.В. Клевков, С.А. Медведев, В.С. Багаев, А. Пересторонин, А.Ф. Плотников, ФТП **34**(1), 19 (2000).
2. В.С. Багаев, Ю.В. Клевков, С.А. Колосов, В.С. Кривобок, А.А. Шепель, ФТТ **52**(1), 37 (2010).
3. М.А. Каримов, Н.Х. Юлдашев, Физич. инж. поверх. **3**(3-4), 228 (2005).
4. Б.Ж. Ахмадалиев, М.А. Каримов, Б.З. Полвонов, Н.Х. Юлдашев, Физич. инж. поверх. **8**(4), 358 (2010).
5. О.А. Матвеев, А.И. Терентьев, ФТП **32**(2), 159 (1998).