

УДК 544.022.341:621.315.592:004.94

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ ОПТИМИЗАЦИИ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ МЕТОДОМ МНОГОУРОВНЕВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2015 г. Д. Н. Красиков¹, А. В. Книжник^{1,2}, А. В. Гавриков¹, Б. В. Потапкин^{1,2}¹ООО «Кинтех Лаб»,

пл. акад. Курчатова, д. 1, Москва, 123182, Россия

²НИЦ «Курчатовский институт»,

пл. акад. Курчатова, д. 1, Москва, 123182, Россия

Теоретическое исследование путей оптимизации свойств слоя поглотителя CdTe является важной задачей на пути повышения эффективности тонкопленочных солнечных элементов на основе гетероперехода CdTe/CdS. Свойства получаемых материалов, такие как плотность свободных носителей заряда, часто сильно зависят от параметров процессов осаждения слоев и их последующей обработки, в существенной степени определяющих дефектный состав получаемых материалов.

Для описания зависимости скорости процесса осаждения CdTe от температуры и потоков Cd и Te разработана модель на основе решеточного кинетического метода Монте–Карло.

Для определения влияния условий обработки CdTe на проводимость разработана квазихимическая модель, основанная на уравнении электронной нейтральности для концентраций точечных дефектов, описываемых константами реакций образования дефектов.

При разработке моделей использованы значения параметров дефектов и реакций, полученных из первопринципных расчетов с помощью теории функционала плотности. Разработанная модель осаждения корректно описывает переход от испарения к осаждению, а также повышение скорости испарения при избытке Cd. Для объяснения наблюдаемых электрических свойств CdTe после обработки Si квазихимическая модель дефектов дополнена глубоким акцепторным комплексным дефектом, что позволило описать как высокотемпературную зависимость проводимости от давления кадмия, так и зависимость сопротивления от концентрации хлора при комнатной температуре.

Ключевые слова: многоуровневое моделирование, кинетический метод Монте–Карло, первопринципные расчеты, квазихимическая модель дефектов, II–VI полупроводники, дефекты в кристаллах, солнечные элементы.

Введение

Тонкопленочные солнечные элементы на основе гетероперехода CdTe/CdS достигли лабораторной эффективности 19,6 %, что сравнимо с конкурирующими технологиями на основе тонких пленок кремния и CuInGaSe [1]. Однако сохраняется существенный разрыв между эффективностью лучших лабораторных образцов и теоретическим пределом эффективности для элементов на одном гетеропереходе с шириной запрещенной зоны 1,5 эВ (~30 %). Известно, что одной из основных причин такого разрыва являются низкие значения напряжения холостого хода элемента, на формирование которого существенное влияние оказывает низкая концентрация ($\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$) свободных основных носителей заряда (дырок) в слое поглотителя CdTe. Цель работы — анализ путей увеличения концентрации свободных дырок в CdTe.

Среди путей увеличения концентрации свободных дырок рассматривают как увеличение концентрации собственных акцепторных дефектов (вакансия кадмия, V_{Cd}), так и введение примесных

акцепторных дефектов, которые в ионизованном состоянии повышают концентрацию дырок. Для повышения концентрации вакансий кадмия может быть применен метод выращивания кристалла в условиях избыточного давления паров теллура, что приводит к повышению соотношения концентраций $[\text{Te}]/[\text{Cd}]$ в кристалле. При этом скорость роста кристалла не должна сильно замедлиться, чтобы сохранить преимущество дешевизны процесса сублимации с близкого расстояния (close-space sublimation, CSS). Поэтому ниже будет рассмотрено, в том числе, моделирование роста кристалла CdTe при нестехиометрических условиях и разных температурах.

Одним из основных теоретических методов анализа свойств точечных дефектов являются первопринципные расчеты энергий образования и уровней ионизации дефектов. Процесс изготовления элемента включает несколько стадий нанесения, обработки и отжига при разных температурах, а конечные свойства материала должны быть рассчитаны при низкой температуре, после остывания. Поэтому необходимо ис-

Красиков Дмитрий Николаевич¹ — кандидат физ.–мат. наук, научный сотрудник, e-mail: krasikov@kintechlab.com; **Книжник Андрей Александрович**^{1,2} — кандидат физ.–мат. наук, руководитель проектов, e-mail: knizhnik@kintechlab.com; **Гавриков Андрей Владимирович**¹; **Потапкин Борис Васильевич**^{1,2} — кандидат физ.–мат. наук, генеральный директор, e-mail: potapkin@kintechlab.com.

пользование моделей, связывающих рассчитанные свойства дефектов со свойствами материала при низкой температуре и учитывающих влияние условий изготовления солнечного элемента. Разработана квазихимическая термодинамическая модель на основе уравнения электронейтральности, которая использована для анализа свойств CdTe после нанесения и обработки.

Моделирование осаждения CdTe

Химические процессы на поверхности CdTe(111)В, такие как диффузия, адсорбция и десорбция Cd и Te₂, исследовали с использованием функционала Perdew—Burke—Ernzerhof (PBE) [2] в рамках теории функционала плотности (DFT) [3] с основными электронами, представленными псевдопотенциалами PAW [4], и валентными электронами, описываемыми с помощью плосковолнового базисного набора. Для расчетов применяли программу VASP [5]. Использовали гексагональную суперъячейку размером 1,623 × 1,623 × 4,0 нм³ (сетка k-точек — 2 × 2 × 1) с 6 слоями CdTe(111) и вакуумным зазором 1,7 нм.

Для оценки относительной стабильности различных поверхностных структур рассчитаны избыточные поверхностные энергии

$$E_s = \frac{E_{\text{tot}} - N_{\text{Cd}}\mu_{\text{Cd}} - N_{\text{Te}}\mu_{\text{Te}}}{A},$$

где E_{tot} — полная поверхностная энергия; μ_i — химический потенциал вещества; A — площадь поверхности ячейки моделирования; N_i — число соответствующих атомов. Равновесные условия определяют область стабильности $\mu_{\text{Cd}} + \mu_{\text{Te}} = \mu_{\text{CdTe}}$. Структуры с наименьшими избыточными энергиями показаны на рис. 1.

Энергия связи адсорбированных атомов (далее адатомов) Cd и Te уменьшается с увеличением их концентраций. Для концентраций свыше 0,25 монослоя образование ассоциатов адатомов (димеров, цепей, кластеров и т. д.) становится более выгодным по сравнению с изолированными атомами.

Для анализа кинетики роста/испарения CdTe использовали кинетическую модель Монте–Карло. Модель позволяет описать влияние локального окружения на скорости индивидуальных химических процессов. Был разработан собственный код для кинетического метода Монте–Карло, основанного на жесткой решетке с гранецентрированной сеткой, в которой каждый узел содержит Cd, Te, CdTe или остается пустым, представляя, таким образом, CdTe и вакансионные дефекты. Энергия каждого узла зависит от того, что он содержит, и от ближайшего окружения. Димеры и другие агрегаты учитывали неявно путем параметризации энергии. Энергии были затабулированы с использованием данных первопринципных расчетов. Энергии окружения каждого узла были подогнаны к базе данных пара-

метров, полученных из первопринципных расчетов. База данных включает 131 поверхностную структуру CdTe(111)В, 14 поверхностных структур CdTe(110), 23 поверхностные структуры CdTe(355), 45 структур объемных дефектов и 21 малый кластер CdTe. Нужно отметить, что размер базы данных меньше, чем число параметров, и некоторые параметры были получены интерполяцией.

Ячейка была периодической в двух направлениях с сеткой 32 × 32 × 128. Расчеты начинали с 32768 элементов CdTe в нижней части ячейки. Моделировали 3 типа событий:

- перескоки Cd/Te в соседние узлы;
- адсорбция Cd и Te₂ на поверхности CdTe;
- десорбция Cd и Te₂ с поверхности CdTe.

В каждый момент времени выбирали только одну химическую реакцию на основе ее скорости и полной скорости всех реакций с вероятностью

$$p_k^l = \frac{r_k^l}{\sum_i \sum_j r_j^i}; \quad r_j^i = v_j \exp\left(-\frac{E_a^j}{kT}\right),$$

где i, l — индексы узлов; k, j — индексы реакций.

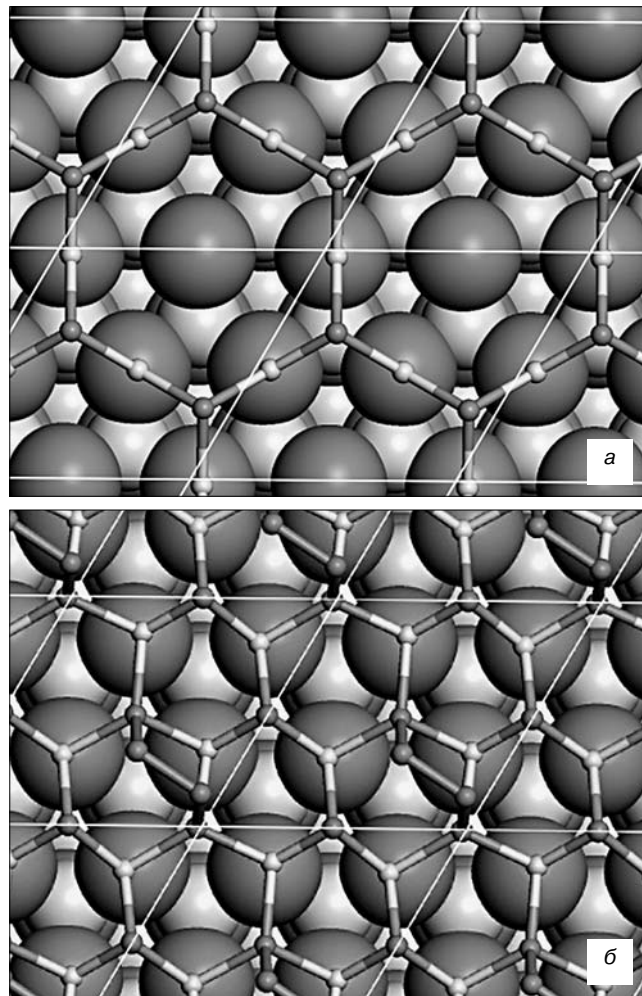


Рис. 1. Поверхностные структуры CdTe (111)В с наименьшей энергией:

а — Cd-избыточная структура; б — Te-избыточная
Fig. 1. Surface CdTe(111)B structures with lowest energy:
(a) Cd excess structure and (b) Te excess structure

Энергии активации событий рассчитывали как

$$E_a = \begin{cases} dE + E_b, & \text{если } dE > 0; \\ E_b, & \text{если } dE \leq 0, \end{cases}$$

где dE — изменение энергии в событии; E_b — энергетический барьер, параметризованный как функция окружения реакционного узла так, чтобы воспроизводить первопринципные энергии активации диффузии адатомов по поверхности и вакансий в объеме.

Результаты моделирования зависимости скоростей роста/испарения CdTe от падающих потоков Cd и Te₂ при ~500 и 600 °C показаны на рис. 2 (см. третью стр. обложки). Из рис. 2 (третья стр. обложки) видно, что переход от испарения к росту происходит недалеко от положения термодинамического равновесия [6], показанного сплошной линией. Следовательно, эти результаты говорят о том, что предсказание кинетики роста пленки CdTe на основе первопринципных данных может быть осуществлено в рамках такого подхода.

Для понимания того, что происходит с поверхностью CdTe при разных условиях, проанализировали состав поверхности. При ~600 °C при равных потоках атомов и при избытке Te поверхность почти плоская с содержанием адсорбированного Te до 40 %. Однако при избытке Cd адатомов мало. Вместо этого образуются большие (до 5 слоев) поверхностные шероховатости. Увеличенная шероховатость при высоких значениях отношения Cd/Te может объяснять ускорение испарения в условии избытка Cd.

Моделирование зависимости сопротивления CdTe от свойств дефектов

Для объяснения экспериментально наблюдаемого улучшения эффективности элемента CdTe/CdS после обработки CdCl₂ и понимания влияния примеси хлора на электрические свойства CdTe были проанализированы экспериментальные данные по проводимости нелегированных образцов CdTe и образцов, легированных атомами Cl. Для легированных образцов наблюдали увеличение проводимости *n*-типа при высоких температурах (600—700 °C) и существенное уменьшение проводимости при комнатной температуре. Для объяснения механизма такого поведения были рассчитаны свойства собственных дефектов CdTe и дефектов, образуемых атомами Cl, а также построена квазихимическая модель для описания проводимости при высокой температуре и после охлаждения.

Свойства собственных и примесных дефектов рассчитывали с использованием программы VASP с гибридным функционалом HSE06 [7], корректно воспроизводящим ширину запрещенной зоны и уровни ионизации дефектов. Установлено, что вакансия кадмия является двойным акцептором с уровнями

ионизации 0,25 и 0,5 эВ, вакансия теллура и дефект замещения Cl_{Te} — мелкими донорами, межузельный дефект Cl_i — амфотерным с уровнем перехода +1/–1 при 0,83 эВ, дефектный комплекс Cl_{Te}Cl_{Cd} — двойным акцептором с уровнем перехода 0/–2 при 0,9 эВ. Рассчитанные энергетические барьеры для диффузии всех этих дефектов превышают 1 эВ. Таким образом, дефекты являются неподвижными при комнатной температуре, и может быть использована модель с «вмораживанием» концентраций дефектов.

Квазихимическая модель основана на реакциях образования различных дефектов. Концентрации дефектов определяются с помощью констант этих реакций, включающих энергии образования дефектов и химические потенциалы частиц, которыми система обменивается с резервуаром. Зависимость энергий образования дефектов от парциального давления паров Cd заложена в химическом потенциале Cd. Уравнение электронейтральности решается дважды — при высокой температуре для определения равновесных концентраций заряженных дефектов и при низкой температуре с замороженными дефектами для определения концентрации дырок и электронов. Подробное описание модели можно найти в работе [8].

Анализ модели показал, что в системе, содержащей только дефекты с мелкими уровнями ионизации (вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны), не может быть получено высокое сопротивление при комнатной температуре из-за наличия избыточной концентрации заряженных некомпенсированных дефектов [9]. Таким образом, для описания экспериментальных данных, полученных для образцов с высоким сопротивлением, необходимо использовать модель с дефектами, имеющими глубокие уровни ионизации вблизи середины запрещенной зоны CdTe.

Установлено, что для моделирования проводимости при высокой температуре достаточно следующих дефектов: вакансии кадмия, вакансии теллура и дефекта замещения Cl_{Te}. Значения энергий образования дефектов, полученные из первопринципных расчетов, были подогнаны (в пределах 20—30 %) для совпадения проводимости с экспериментальными данными. Расчеты показали, что модель с более низкой энергией образования Cl_i может описать высокое сопротивление при низкой температуре, но не может корректно описать зависимость проводимости от давления кадмия при 600—700 °C, так как из-за более сильной компенсации дефектов Cl_i^{–1} и Cl_{Te}⁺¹ дает проводимость CdTe : Cl ниже экспериментальной. Модель с более высокой энергией образования Cl_i позволяет описать все экспериментальные данные, так как при высокой температуре дефект Cl_{Te}⁺¹ компенсируется вакансией кадмия, а при низкой температуре избыточный заряд компенсируется перезарядкой глубокого акцептора Cl_{Te}Cl_{Cd}. Зависимости проводимости при высокой температуре и сопротивления при низкой температуре были смоделированы с одним и

тем же набором параметров для всех дефектов. На рис. 3 представлено сравнение результатов расчетов при высокой и комнатной температуре с экспериментальными данными из работ [10–13].

Расчеты выполнены с использованием суперкомпьютеров центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт».

Заключение

На основе первопринципных расчетов свойств элементарных процессов, происходящих при росте CdTe, разработана модель осаждения, способная предсказывать кинетику роста при различных потоках Cd и Te₂. В частности, модель описывает переход от испарения к осаждению и повышение скорости испарения при избытке Cd.

Для описания проводимости CdTe при разных условиях разработана квазихимическая модель. Установлено, что модель с дефектом, имеющим глубокий уровень ионизации, можно описать и как высокотемпературную зависимость проводимости от давления кадмия, и как зависимость сопротивления от концентрации хлора при комнатной температуре. В качестве такого глубокого дефекта предложен акцепторный комплекс Cl_{Te}Cl_{Cd} с уровнем перехода 0/–2 при 0,9 эВ.

Библиографический список

1. Green, M. A. Solar cell efficiency tables (version 42) / M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop // Progress in Photovoltaics Research and Applications. – 2013. – V. 21. – P. 827–837.
2. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77, N 18. – P. 3865–3868.
3. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. J. Sham // Phys. Rev. A. – 1965. – V. 140, N 4. – P. 1133–1138.
4. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50, N 4. – P. 17953–17979.
5. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B. – 1996. – V. 54. – P. 11169–11186.
6. Brebrick, R. High temperature thermodynamic data for CdTe(c) / R. Brebrick // J. Phase Equilibria and Diffusion. – 2010. – V. 31, N 3. – P. 260–269.
7. Krukau, A. V. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals / A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 125. – P. 224106.
8. Grill, R. Point defects and diffusion in cadmium telluride / R. Grill, A. Zappettini // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2004. – V. 48/49. – P. 209–244.
9. Krasikov, D. Why shallow defect levels alone do not cause high resistivity in CdTe / D. Krasikov, A. Knizhnik, B. Potapkin,

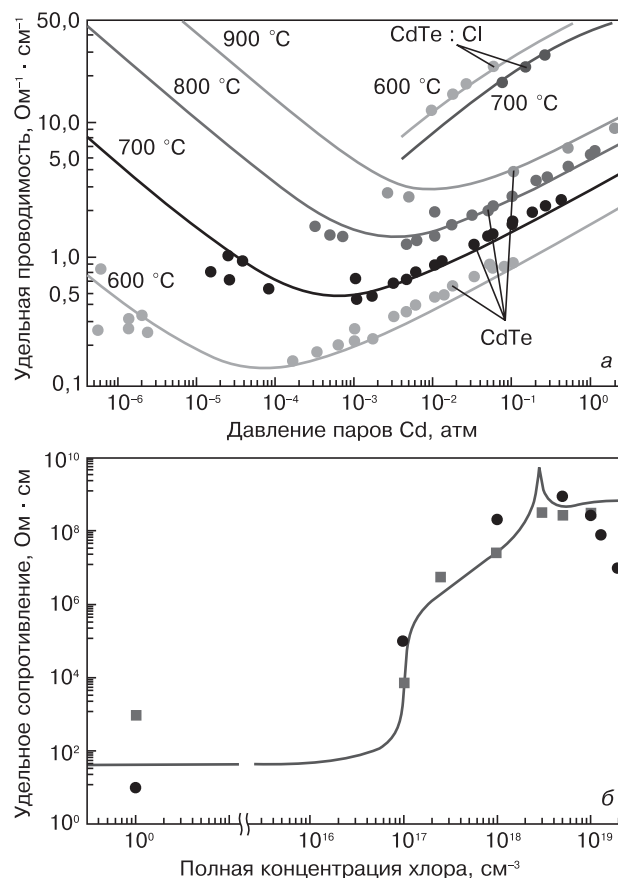


Рис. 3. Результаты расчетов проводимости (а) и сопротивления (б) CdTe:

а — смоделированные (сплошные линии) и экспериментальные (точки) [10, 11] зависимости проводимости CdTe от давления кадмия; б — смоделированные (сплошная линия) и экспериментальные (точки) [12, 13] зависимости сопротивления CdTe от концентрации хлора при комнатной температуре

Fig. 3. CdTe conductivity (a) and resistivity (b) calculation results: (a) simulated (solid curves) and experimental (points [10, 11]) CdTe conductivity as a function of Cd pressure; (b) simulated (solid curves) and experimental (points [12, 13]) CdTe resistivity as a function of Cl concentration at room temperature

T. Sommerer // Semiconductor Science and Technology. – 2013. – V. 28. – P. 125019.

10. Franc, J. Galvanomagnetic properties of CdTe below and above the melting point / J. Franc, P. Höschl, R. Grill, L. Turjanska, E. Belas, P. Moravec // J. Electronic Materials. – 2001. – V. 30, N 6. – P. 595–602.

11. Grill, R. Chemical diffusion in CdTe : Cl / R. Grill, B. Nahlovskyy, E. Belas, M. Bugar, P. Moravec, P. Höschl // Semiconductor Science and Technology. – 2010. – V. 25. – P. 045019.

12. Popovych, V. D. The effect of chlorine doping concentration on the quality of CdTe single crystals grown by the modified physical vapor transport method / V. D. Popovych, I. S. Virt, F. F. Sizov, V. V. Tetyorkin, Z. F. Tsybrii (Ivasiv), L. O. Darchuk, O. A. Parfenjuk, M. I. Ilashchuk // J. Cryst. Growth. – 2007. – V. 308. – P. 63–70.

13. Shin, H.-Y. Temperature-gradient-solution grown CdTe crystals for γ -ray detectors / H.-Y. Shin, C.-Y. Sun // J. Cryst. Growth. – 1998. – V. 186. – P. 67–78.

Статья написана по материалам междисциплинарного научно-практического семинара «Математическое моделирование в материаловедении электронных наноструктур», проведенного в ВЦ РАН имени А. А. Дородницына.

Статья поступила в редакцию 25 декабря 2014 г.

Study of Optimization Options for Second Generation Solar Cell Materials by Multilevel Modeling

Dmitry Nikolaevich Krasikov¹ — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher, (krasikov@kintechlab.com); **Andrey Aleksandrovich Knizhnik**^{1,2} — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Project Manager (knizhnik@kintechlab.com); **Andrey Vladimirovich Gavrikov**¹; **Boris Vasil'evich Potapkin**^{1,2} — Cand. Sci. (Phys.–Math.), General director (e-mail: potapkin@kintechlab.com)

¹*Kintech Lab Ltd.,*

1 Academician Kurchatov Sq., Moscow 123182, Russia

²*National Research Centre (NRC «Kurchatov Institute»)*

1 Academician Kurchatov Sq., Moscow 123182, Russia

Abstract. Theoretical analysis of optimization options for the properties of CdTe absorber layer is an important task for increasing the efficiency of CdTe/CdS heterojunction based thin-film solar cells. Properties of the materials (e.g. the density of free carriers) often depend essentially on the parameters of the deposition process and subsequent treatment which determine the defect composition of the material. In this work a model based on the lattice kinetic Monte-Carlo method is developed to describe the process of CdTe deposition as a function of temperature and Cd and Te fluxes. To determine the effect of the treatment conditions on CdTe conductivity, we developed a quasichemical model based on the electrical neutrality equation for point defects concentrations that are described by defects formation reaction constants. Parameter obtained from the first-principles density functional calculations were used when developing the models. The developed deposition model correctly describes the transition from evaporation to precipitation as well as the increased evaporation rates in excess of Cd. To explain the observed electrical properties of CdTe after Cl-treatment, we complemented the quasichemical defect model by a deep acceptor complex defect that allowed us to describe both the high-temperature dependence of conductivity on the Cd pressure and the dependence of resistivity on Cl concentration at room temperature.

Key words: multi-scale modeling, kinetic Monte Carlo, first principles calculations, quasichemical model for point defects, II–VI semiconductors, defects in crystals, solar cells.

References

1. Green M. A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E. D. Solar cell efficiency tables (version 42). *Progress in Photovoltaics Research and Applications*. 2013, vol. 21, pp. 827–837. DOI: 10.1002/pip.2404
2. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, vol. 77, no 18, pp. 3865–3868. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

3. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev. A*. 1965, vol. 140, pp. 1133–1138. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>

4. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*. 1994, vol. 50, pp. 17953–17979. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>

5. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*. 1996, vol. 54, pp. 11169–11186. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>

6. Brebrick R., High temperature thermodynamic data for CdTe(c). *J. Phase Equilibria and Diffusion*. 2010, vol. 31, no. 3, pp. 260–269. DOI: 10.1007/s11669-009-9644-5

7. Krukau A. V., Vydrov O. A., Izmaylov A. F., Scuseria G. E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *J. Chem. Phys.* 2006, vol. 125, pp. 224106. DOI: 10.1063/1.2404663

8. Grill R., Zappettini A. Point defects and diffusion in cadmium telluride. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2004, vol. 48/49, pp. 209–244. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2005.06.001

9. Krasikov D., Knizhnik A., Potapkin B., Sommerer T. Why shallow defect levels alone do not cause high resistivity in CdTe. *Semiconductor Science and Technology*. 2013, vol. 28, pp. 125019. DOI: 10.1088/0268-1242/28/12/125019

10. Franc J., Höschl P., Grill R., Turjanska L., Belas E., Moravec P. Galvanomagnetic properties of CdTe below and above the melting point. *J. Electronic Materials*. 2001, vol. 30, no. 6, pp. 595–602. DOI: 10.1007/BF02665840

11. Grill R., Nahlovskyy B., Belas E., Bugar M., Moravec P., Höschl P. Chemical diffusion in CdTe: Cl. *Semiconductor Science and Technology*. 2010, vol. 25, pp. 045019. DOI: 10.1088/0268-1242/25/4/045019

12. Popovych V. D., Virt I. S., Sizov F. F., Tetyorkin V. V., Tsybrii (Ivasiv) Z. F., Darchuk L. O., Parfenjuk O. A., Ilashchuk M. I. The effect of chlorine doping concentration on the quality of CdTe single crystals grown by the modified physical vapor transport method. *J. Cryst. Growth*. 2007, vol. 308, pp. 63–70. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.07.041

13. Shin H.-Y., Sun C.-Y., Temperature-gradient-solution grown CdTe crystals for γ -ray detectors. *J. Cryst. Growth*. 1998, vol. 186, pp. 67–78. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00483-1

Acknowledgements. The article was written based on an interdisciplinary scientific and practical seminar «Mathematical Modeling in Materials electronic nanostructures», held in the Institution of Russian Academy of Sciences Dorodnicyn Computing Centre of RAS.

Received December 25, 2014