

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ СУМСЬКОГО ДЕРЖАВНОГО  
УНІВЕРСИТЕТУ

Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра прикладної фізики

Комплексна курсова робота  
**СУБСТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДІВ**

Студент групи ЕП – 61

Д.Синьовид

Науковий керівник  
к.ф.-м.н., ст. викладач

М.М.Іващенко

Нормоконтроль,  
ст. викладач, к.т.н.

О.Д. Динник

## РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи є субструктурні характеристики плівок халькогенідів.

Мета роботи полягає у дослідженні, огляді літературних джерел, визначення параметрів та субструктурних характеристик плівок халькогенідів.

У цьому дослідженні було досліджено зростання тонких плівок CdTe та ZnTe, нанесених CSS на гнучкі фольговані підкладки, з метою вивчення їх структурних властивостей.

Тонкі плівки CdTe були нанесені CSS на підкладки, що утримувались при температурі в межах 400-550° С. Проаналізовано вплив температури субстрату-джерела та швидкості росту на структуру та поверхневу морфологію плівок CdTe.

Структурна та поверхнева морфологія плівок CdTe були визначені за допомогою XRD та SEM. Аналогічні дослідження були проведені щодо характеристик росту ZnTe, який часто використовується як зворотний контактний прошарок.

Робота викладена на 30 сторінках, у тому числі включає 14 рисунків, 2 таблиць, список цитованої літератури із 24 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** ХАЛЬКОГЕНІДИ, СТРУКТУРА, ПАРАМЕТРИ, ДОСЛІДЖЕННЯ, ПІДКЛАДКА, ВЛАСТИВОСТІ.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>РОЗДІЛ 1 СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНІДІВ</b> .....	5
1.1. Халькогеніди .....	5
1.2. Структурні властивості та дефекти напівпровідникових наноструктур халькогенідів .....	6
<b>РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ</b> .....	14
2.1. Структурне дослідження напівпровідного сплаву СbТе методом високоенергетичного рентгенівського випромінювання.....	14
2.2 Структурне дослідження напівпровідного сплаву ZnТе методом високоенергетичного рентгенівського випромінювання.....	17
<b>РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ</b> .....	21
3.1 Структурне дослідження СbТе-ZnТе за допомогою високо-енергетичного рівня .....	21
3.2 Структурне дослідження СbТе-ZnТе за допомогою рентгенівської дифракції .....	22
3.3 Структурні властивості тонких плівок СbТе, легованих Zn, метод елементарного шару .....	25
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	28
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	29

## ВСТУП

Телурид кадмію (CdTe) - провідний тонкоплівковий фотоелектричний фотоелектричний матеріал (PV) завдяки своєму ідеальному зазору в 1,45 eV, високому оптичному коефіцієнту поглинання та наявності різних методів виготовлення, застосовується при виготовленні різних пристроїв.

CdTe в тонкоплівковому ПВ обіцяє бути дешевою альтернативою звичайній технології кремнію, і є на сьогоднішній день, комерційно доступний PV-модуль з найнижчою вартістю. Тонка плівка CdTe товщиною приблизно 2µm поглине майже 100% падаючого випромінювання.

Найвища ефективність клітин сонячних батарей CdTe була продемонстрована Національною лабораторією з відновлюваної енергії і наразі становить 16,5%.

Ефективність клітин для пристроїв підкладки становить 7,8% та 8,3% для пристроїв, виготовлених відповідно на гнучких металевих та полімерних підкладках [1,2].

Більшість методів осадження CdTe передбачають високі температури обробки, особливо сублимацію з близьк. відстанню (CSS), при якій CdTe осаджується при температурі, що перевищує 500 ° C. Пристрої на скляній підкладці не мають переваги у вазі або пристосованості форми для вигнутих поверхонь та через високу температуру обробки схильні до пошкоджень.

З іншого боку, виготовлені на тонких гнучких підкладках, мають невелику вагу, що дозволяє їм легко розгортатися в просторі і може подолати вищезазначені проблеми, пов'язані зі скляними підкладками.

Формування стійкого контакту низької стійкості до p-CdTe є найбільшою проблемою. Причиною цього є висока робоча функція CdTe (-5,8eV). Для утворення омичного контакту метал, який використовується для контакту, повинен мати робочу функцію, більшу, ніж у CdTe типу p. На жаль, не існує металів з відповідною вищою робочою функцією омичний контакт на CdTe.

## РОЗДІЛІ

### СТРУКТУРА ХАЛЬКОГЕНІДІВ

#### 1.1 Халькогеніди

Халькогеніди - це матеріали, що містять один або декілька халькогенних елементів (наприклад, S, Se або Te) як істотну складову. Вони є ковалентно зв'язаними матеріалами, і, хоча вони можуть бути аморфними або кристалічними, вони є принципово напівпровідниками з зазором, який зазвичай становить 1–3 еВ, залежно від складу. На рис.1.1 зображено підкладку на основі халькогенідів.

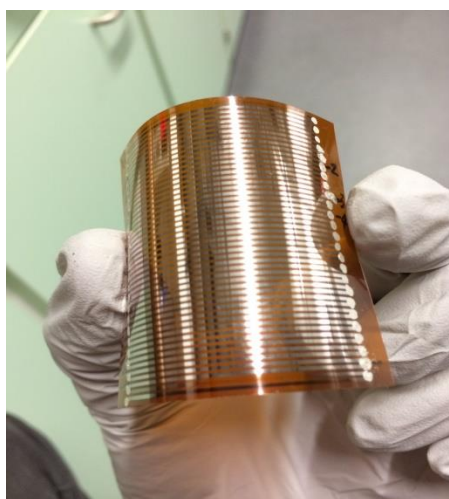


Рис.1.1. Халькогенідна підкладка [3]

Об'ємні склохалькогеніди, особливо відзначаються своєю функціональністю, сильними, різноманітними реакціями на оптичні, електричні та теплові подразники. Було виявлено 44 окремі "ефекти" використання халькогенідів, включаючи їх здатність перемикатися, згинатися, самоорганізовуватися та затемнювати фотографії, крім притаманної їм інфрачервоної прозорості, оптичної нелінійності та напівпровідності.

Традиційно багато халькогенідів мають репутацію, що містить високі рівні домішок, що призводять до високих оптичних втрат та невідповідних механічних властивостей. Втрата халькогенідного скла GLS у вікні 8-12 мкм.

Ця унікальна втрата технологічного процесу в 100 разів менша, ніж у склянках, виготовлених лише кілька років тому, і розширила їхнє робоче вікно далі в інфрачервоне світло. [4]

## **1.2 Структурні властивості та дефекти напівпровідникових наноструктур халькогенідів**

Структурні властивості та дефекти наноструктур та тонких плівок сильно залежать від способу отримання. Тим не менш, не існує конкретного методу, який завжди дасть найкращі результати. В основному це пов'язано з тим, що ця частина науки і техніки все ще перебуває на стадії розробки. В даний час досліджувані методи можна об'єднати в такі:

- методи термічного випаровування;
- методи електроосадження;
- методи радіочастотного розпилення (РЧ);
- хімічні ванни або вологі методи осадження;
- методи механічного легування;
- методи лазерного осадження.

Для доступу до структурної якості наноструктур застосовуються різні методи характеризування, які в основному включають:

- рентгенівську дифракцію (XRD);
- SEM;
- електронну мікроскопію пропускання (TEM);
- атомну силову мікроскопію (AFM).

На практиці також є кілька варіантів вищезазначених методик, такі як:

- кут випасу XRD;
- енергетично-дисперсійний рентгенівський аналіз;

- електронна мікроскопія високої роздільної здатності.

Шаблони XRD можна використовувати для визначення декількох параметрів, використовуючи встановлені відносини з заданим ступенем точності.

Наприклад, середній розмір кристаліту  $D$  отримують за формулою Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.1)$$

де  $K$  - фактор форми,

$\lambda$ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $\epsilon$  розширення, виражене у вигляді повної ширини на половину максимальної довжини хвилі піку,

$\theta$  і  $\epsilon$  кутом дифракції Брегга в градусах.

Штам можна обчислити за формулою, аналогічною наступній для кубічних кристалічних структур

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (1.2)$$

Щільність дислокації можна обчислити, використовуючи таке відношення, як

$$\delta = \frac{15\epsilon}{aD} \quad (1.3)$$

де  $a$  - параметр решітки для кубічної структури, яка може бути виражені в показниках площин решітки  $h, k, l$  так:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1.4)$$

За допомогою методу вакуумного випаровування на скляних та кремнієвих підкладках при 589 К. Спектр розсіювання Резерфорда встановив, що плівкова композиція  $Zn_{0.5}Sn_{0.5}$ , а XRD-візерунок виявив однофазну структуру з кращою орієнтацією вздовж (111) площини.

Електронна мікроскопія високої роздільної здатності визначила дві області: довгі області монокристалічних структур, що охоплюють 80% аналізованих областей, і малі регіони з безліччю малих кластерів, виявлені ближче до інтерфейсу ZnSe / Si.

Структурна однорідність на інтерфейсі невелика, що вказує на те, що області інтерфейсу контролюють як трибологічні, так і структурні властивості нанесеної плівки. Використовуючи теплове випаровування під вакуумом та з використанням сипучого CdTe. [5]

Структурні дослідження на тонких плівках CdTe, нанесених на хлорид калію та скляні субстрати.

XRD аналіз показав ріст полікристалічного з кубічною структурою. При 300 К наявність напружень, вакансій або дефектів під час синтезу видно з більш широких піків порівняно з тими для основного вихідного матеріалу.

Однак більш чіткі піки, що спостерігаються при 473 К, вказують на більш упорядкований матеріал із меншою кількістю дефектів. З іншого боку, можна зробити висновок, що розмір частинок збільшується в міру загострення піків.

Це підтверджується TEM-аналізом, який визначав розмір частинок 5–20 нм при 300 К і 15–40 нм при 473 К. Отже, розмір частинок пропорційний температурі, але нижча температура також сприяє збільшенню кількості структурних дефектів. Термічне випаровування також використовується Ashraf.

Для отримання тонких плівок ZnTe на підкладках із содового вапна, які характеризуються вирощеним станом та відпаленням.



Експерименти з розсіюванням Резерфорда показують, що плівки мають майже стехіометричну композицію. На графіках AFM зображено, що плівки не містять будь-яких дефектів і розмір кристаліту збільшується при температурі відпалу, що також підтверджується XRD, як показано на рисунку 1.2

Крім того, щільність дислокації та деформація зменшуються зі збільшенням температури відпалу. XRD-аналіз показує, що ZnTe осідає в кубічній структурі, і ніяких доказів шестикутної структури не відзначається.

Крім того, константа решітки плівки відхиляється від об'ємної, тим самим демонструючи напружену структуру. Використовуючи техніку електроосадження, Сарангі.

Підготували тонкі плівки CdTe на підкладках зі скла та титану ІТО. Кут випасу XRD використовується для визначення фаз та розміру кристалітів. Всі зразки показали кубічну фазу, а розмір кристаліту визначають за допомогою Scherrer рівняння, яке виявило, що воно прямо пропорційне щільності струму електролізу.

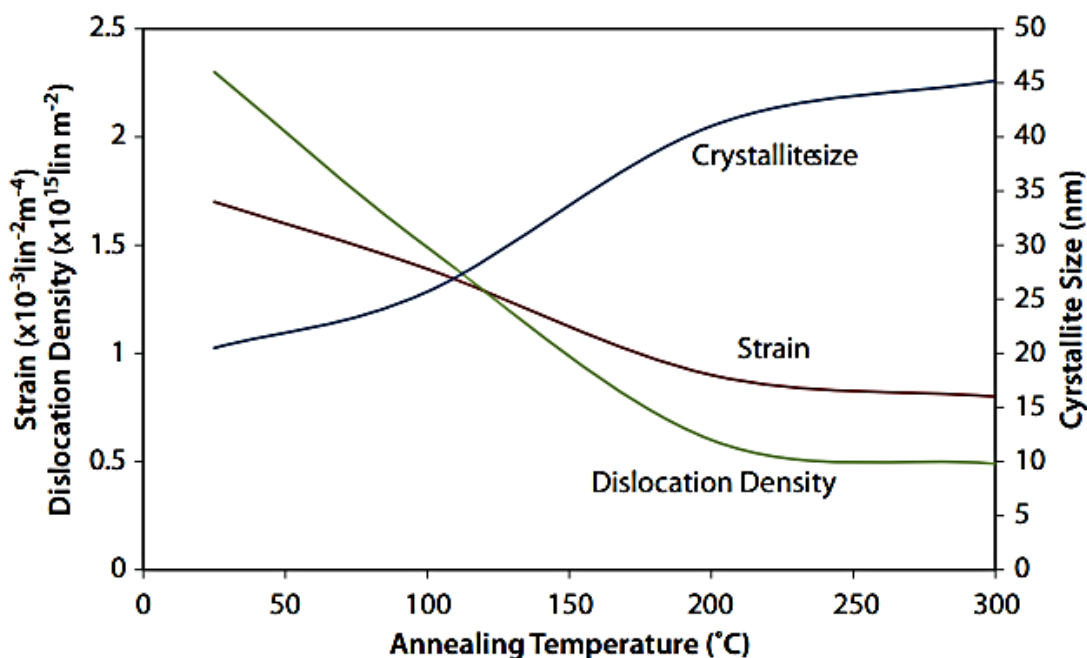


Рис 1.2. Вплив температури відпалу на структурні властивості [6].

Однак щільність струму електролізу не впливає на співвідношення Cd / Se, але товщина плівки збільшується зі збільшенням щільності струму. За допомогою використання рентгенівського випромінювання частинок було встановлено, що сторонні домішкові елементи (при  $Z > 11$ ) відсутні, система не змогла виявити елементи з низьким  $Z$ .

Тонкі плівки CdTe, осаджені катодом, на скло з окисом індію, були вивчені Singh для впливу різних потенціалів на потенціостатичний режим. Були розглянуті чотири різні потенціали, які були розподілені приблизно  $-0,75$  В, і це був потенціал пов'язаний з раптовим підйомом катодного струму.

Зміна товщини з потенціалом осадження показана на рисунку 1.3. AFM-аналіз виявив неоднорідне зростання зернистості при  $-0,60$  В, рівномірність росту спостерігається для потенційного діапазону  $0,65$  В  $\sim$   $0,75$  В, але компактність не є повною.

Тонкі плівки, осаджені при  $0,82$  В, демонструють рівномірну компактну та щільнозернисту морфологію без структурних дефектів.

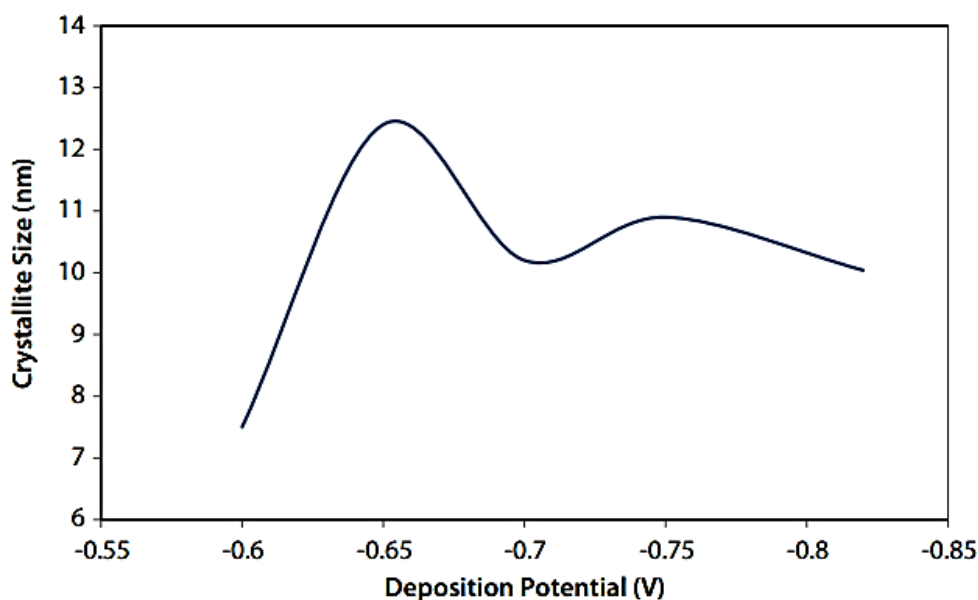


Рис.1.3. Варіація розміру кристаліту з потенціалом осадження [7]

XRD аналіз підтвердив ці спостереження; кубічна структура CdTe може бути перевірена для всіх зразків з різними потенціалами, однак піки показали

асиметричні характеристики зі слабкими плечима в діапазоні 0,65 В ~ 0,75 В, викликані наявністю телуру і  $\text{TeO}_2$  в якості домішок.

При 0,82 В піки показали гауссові характеристики чистого кубічного нанокристалічного CdTe. Ще одне випробування, проведене на 1,0 В, призвело до поганої адгезії та аморфного характеру CdTe.

Характеризується ZnTe, що наноситься на мідний субстрат методом електрохімічного осадження. Перше депозит ZnTe підтверджено при потенціалі -0,48 В, а піки на XRD-шаблоні досягають високих показників інтенсивності при -0,62 В.

Нанокристалічний ZnTe мав переважно кубічну фазу з деякою гексагональною фазою при -0,62 В. Відпал при 300 протягом 3 год утворювали значні кількості орторомбічних  $\text{Cu}_2\text{Sex}$  і Cu. Однак якщо застосовували Cu-Sn / Mo / скляну підкладку, то після відпалу було виявлено лише невелику кількість  $\text{Cu}_2\text{Sex}$ . Крім того,  $\text{Cu}_2\text{Sex}$  формувався на всіх потенціалах, позитивних щодо потенціалу лектродепозиції ZnTe. [8]

Для осадження тонких плівок CdTe на бор-алюмініодисилікатне скло та для вивчення ефекту тривалості процесу в межах від 5 до 20 хвилин.

Для дослідження ефекту вихідного матеріалу використовували порошкоподібний та наноструктурований порошок, синтезований сольвотермальним методом за допомогою елементарного кадмію та телуру.

Зазначається, що швидкість осадження для комерційного порошку лінійна з часом, тоді як наноструктурований порошок забезпечує більшу товщину плівки, але з нелінійною поведінкою, яка вирівнюється для досягнення максимальної товщини плівки.

Для дослідження такої поведінки проводиться ще один експеримент з наноструктурованим матеріалом, але вихідний матеріал замінюється свіжим матеріалом кожні 5 хвилин, щоб уникнути ефекту спікання. Плівка, нанесена таким чином, демонструє лінійну швидкість осадження зі значно більшим значенням товщини і зовсім не плато.

Крім того, рентгенівська картина вказує на те, що плівки, нанесені за допомогою порошку з наноструктури, більше відповідають еталонному матеріалу. Вплив термічного відпалу та нагрітого субстрату на наноструктуровані плівки CdTe.

Реакційне РЧ розпилення в контрольованій плазмі N – O – Ar застосовувалося з осадженням на скляних підкладках. Рентгенологічні моделі кімнатної температури зростали, плівки зображували аморфну структуру з вмістом кисню від 30 до 50 ат.%. Ті ж зразки після відпалу при 60–400° C, отримані характеристики піків кубічного CdTe з широтою, що зображують невеликий розмір кристаліту.

Також спостерігається додатковий пік, пов'язаний з CdTeO<sub>3</sub>. Середній розмір кристаліту CdTe отримують дифракційним пристосуванням до гауссових функцій на пів піку та за формулою Дебая - Шеррера. При максимальній похибці 20% виявляється, що розмір кристаліту становить від 3 до 14 нм. На рисунку 1.5 показано вплив температури на кристалічний радіус для зразків, вирощених при кімнатній температурі та відпалених при різних температурах протягом 3 год.

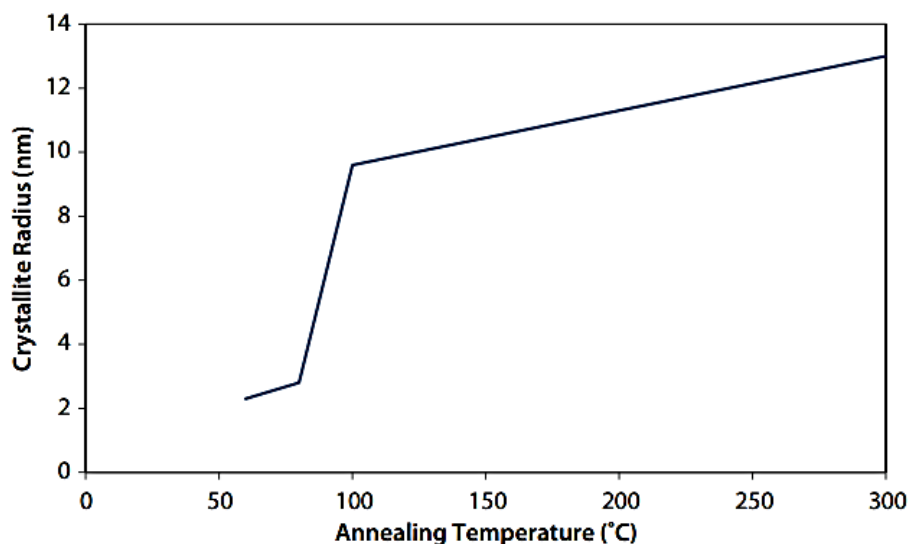


Рис.1.5. Варіація радіуса кристаліту з температурою [9]

Якщо субстрат нагрівається до 500 °C, то виявляється, що вміст кисню знаходиться в межах від 0 до 3 ат.%, Якщо вирощена тонка плівка має переважно кубічну кристалічну структуру. Однак кристалічний характер зменшується зі збільшенням вмісту кисню.

Додатковий пік, пов'язаний з гексагональною фазою CdTe, також спостерігається для корпусу нагрітого субстрату, що вказує на напруження, що виникають внаслідок введення атомів кисню в кубічну решітку CdTe. Нанокompatитні плівки SiO<sub>2</sub> / CdTe / SiO<sub>2</sub>/використовуючи постійне магнетронне напилення. [10]

Температура осадження становила від 240 до 260 К і використовували кварцові субстрати. XRD-модель вказує на гексагональну структуру вурцитів, а формула Шеррера оцінює розмір кристаліту в порядку 18 нм, тоді як TEM розмір кристалітів розміщується в діапазоні 12–21 нм. Зазначається, що середній розмір кристаліту збільшується зі зменшенням товщини плівок SiO<sub>2</sub>, зберігаючи постійну товщину плівок CdTe.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

#### 2.1 Структурне дослідження напівпровідного сплаву СвТе методом високоенергетичного рентгенівського випромінювання

В якості гнучкої підкладки з фольги було обрано сталь. Перед обробкою фольгу з нержавіючої сталі (СС) ультразвуково очищали послідовними промиваннями ацетону, метанолу та деіонізованої води. Ця процедура забезпечує, що металева фольга не містить забруднень і пилові частинки.

В якості металевого електрода був обраний молібден (Мо), оскільки він забезпечує хорошу теплову відповідність CdTe. [11]

Молібден має коефіцієнт теплового розширення (СТЕ), а CdTe має СТЕ. Шар Мо (зазвичай товщиною 0,5-1,0 мкм) осаджується РЧ-розпиленням при кімнатній температурі. Потім зразки були передані в систему CdTe-CSS, коли плівка CdTe була осаджена при різних умовах.

Система складалася з двох нагрітих графітових блоків, один містить джерело CdTe, а другий підтримує підкладку. Графітові блоки джерела та підкладки нагрівалися галогенними лампами.

Температури вимірювали за допомогою термопар, вставлених у графітові блоки. Для цього дослідження було використано інертне середовище, яке було однаковим для всіх експериментів.

Температура джерела змінювалася від 600-650 ° С, тоді як температура підкладки змінювалася від 400 до 550 ° С. Тиск коливався від 1 до 30 тор.

Плівки телуриду цинку наносилися на СС-фольгу з покриттям Мо, використовуючи подібні умови. Всі плівки були вивчені за допомогою рентгенівської дифракції (XRD) та скануючої електронної мікроскопії (SEM). Двошарові ZnTe / CdTe були нанесені на фольги / Мо субстрати.

Ці двошарки піддавались стандартній термічній обробці  $\text{CdCl}_2$ , яка зазвичай використовується для виготовлення сонячних батарей  $\text{CdTe}$ . Температура відпалу  $\text{CdCl}_2$  змінювалася в діапазоні  $350\text{--}420^\circ\text{C}$ .

Плівки  $\text{CdTe}$ , нанесені на підкладки з покриттям  $\text{Mo}$ , Кілька фільмів  $\text{CdTe}$  були нанесені CSS у різні температури джерела та підкладки.

Тиск і відстань між джерелом і підкладкою зберігалися однаковими для всіх відкладень. Поперечні перерізи зображень SEM були використані для вимірювання товщини та обчислення швидкості росту всіх плівок.

Темпи зростання плівок, осаджених при температурі джерела  $600$ ,  $630$  та  $650^\circ\text{C}$  і різні температури підкладки показані на малюнку 2.1.

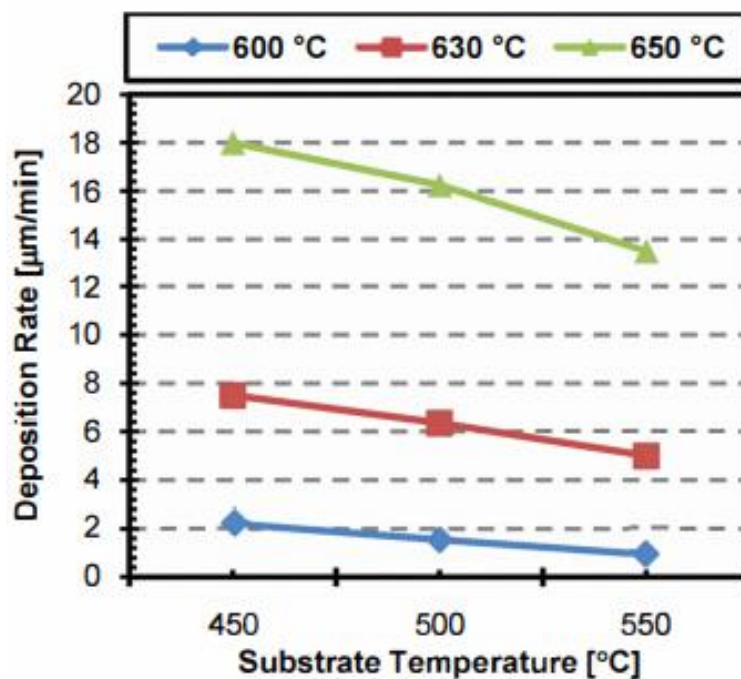


Рис.2.1. Швидкість росту плівок  $\text{CdTe}$ , осаджених при різних температурах джерел та підкладки [12]

Було встановлено, що швидкість росту швидко зростає, оскільки температура джерела збільшується при збереженні постійної температури підкладки через збільшення швидкості сублімації.

Постійна температура джерела в міру підвищення температури підкладки зменшується, швидкість росту зменшується, що можна пояснити повторним випаровуванням CdTe, що також узгоджується з роботою інших.

Мікрофотографії SEM (сюди не включені) показали, що плівки, осаджені при температурі підкладки 450 ° С, виглядають більш рівномірними із середнім розміром зерна 3).

Плівки, осаджені при більш високій температурі субстрату, мають значну різницю в розмірах зерна, з великими зернами -6), оточені меншими -2). Незважаючи на неоднорідність, всі зразки виглядають щільно упакованими та без проколів.

Для вимірювання кращої орієнтації зерна плівок CdTe проводили рентгенівські вимірювання. На рис. 2.2 представлені нормалізовані рентгенівські дифрактограми плівок CdTe, осаджених при температурі підкладки 400, 450, 500 та 550° С.

Температуру джерела підтримували постійною на рівні 600 ° С. Плівки, що відповідають іншим температурним джерелам, дали аналогічні результати.

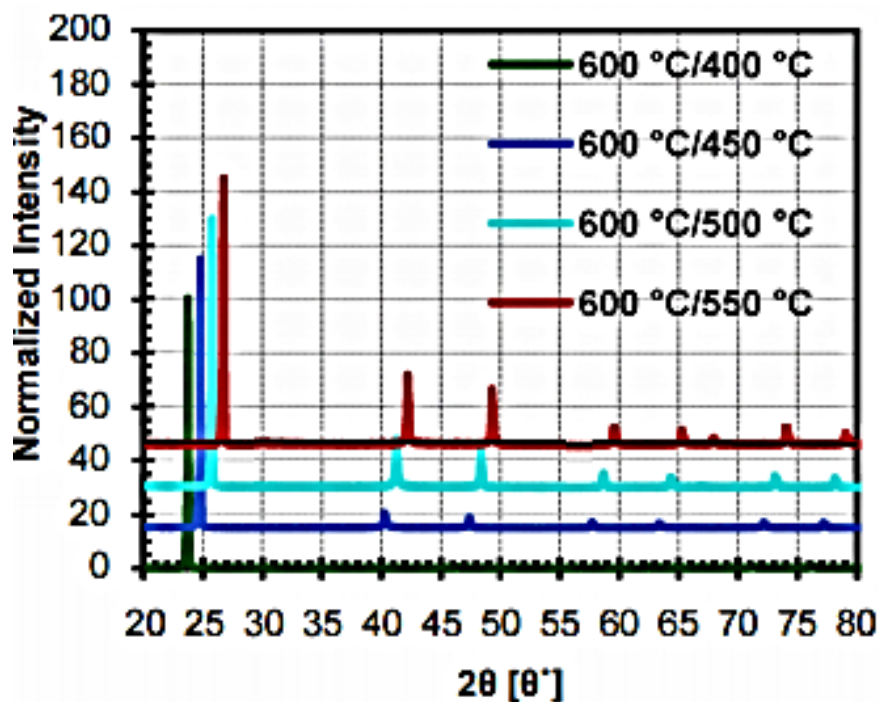


Рис.2 2. Нормалізовані XRD-картини плівок CdTe, нанесених при одній і тій же температурі джерела, але з різною температурою підкладки [13]



Дифракційні спектри на рис. 2.2 відповідають кристалічним площинам структури кубічної цинкової суміші CdTe. Для низької температури підкладки спостерігається сильна текстура в напрямку (1 1 1). З підвищенням температури підкладки орієнтація зерна стає більш випадковою.

## 2.2 Структурне дослідження напівпровідного сплаву ZnTe методом високоенергетичного рентгенівського випромінювання

Плівки ZnTe, нанесені на підкладки з покриттям Mo. Серія плівок ZnTe наносилася на фольги з нержавіючої сталі, покриті Mo 550 ° C відповідно. На малюнку 2.3 показані SEM-зображення 4 різних плівок ZnTe. Температуру джерела підтримували постійною, а плівки a, b, c, d осаджували при температурі підкладки 450, 500, 520 та 550 ° C відповідно.

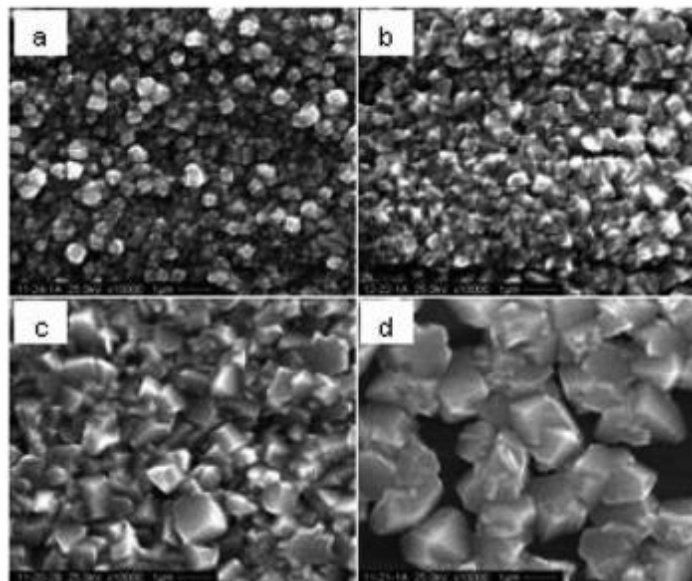


Рис.2. 3. SEM-зображення плівок ZnTe, підготовлених при різних температурах підкладки (a) 450 ° C, (b) 500 ° C, (c) 520 ° C і (d) 550° C [14]

У таблиці 2.1 наведено розмір зерна плівок, осаджених за різних умов. Плівки, осаджені при нижчих температурах, здаються більш рівномірними та щільніше упакованими. З підвищенням температури субстрату розмір зерна стає більшим і менш рівномірним. Зразок, осаджений при температурі

субстрату  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , має неповне покриття, швидше за все, через повторне випаровування ZnTe.

Таблиця 2.1. Розмір ZnTe зерна плівок, осаджених за різних умов

Таблиця 2.1

Substrate Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Source Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )		Grain Size ( $\mu\text{m}$ )
	610	630	
450	$\sim 0.5$	0.6-0.8	
500	0.66-0.8	0.7-1	
550	1-1.3	1.8-2	

Температура джерела була постійною на рівні  $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ . XRD-аналіз зразків ZnTe, нанесених при температурі підкладки між  $400$  і  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  і температурою джерела  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , показаний на рис. 2.4. Плівка, осаджена при найнижчій температурі, має більш сильну переважну орієнтацію в напрямку (1 1 1). З підвищенням температури підкладки відбувається перехід від орієнтації (1 1 1) до суміші (1 1 1), (2 2 0) та (3 1 1) орієнтації. Цей ефект температури підкладки спостерігався у плівках, осаджених при різних температурах джерела.

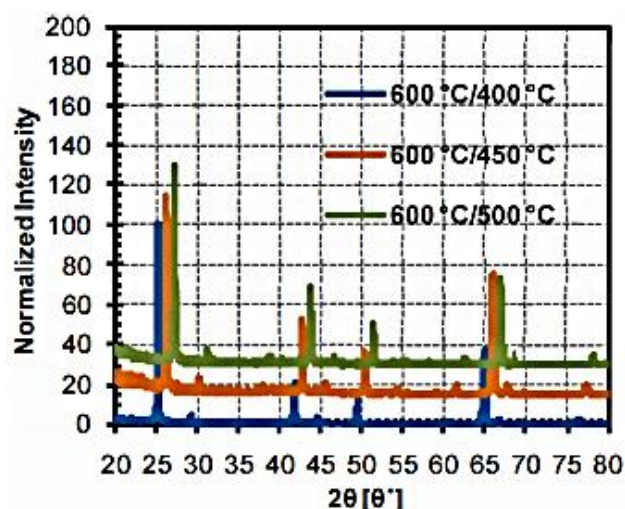


Рис.2.4. Нормалізовані XRD-картини плівок ZnTe, нанесених при одній і тій же температурі джерела, але з різною температурою підкладки [15]

На рис.2.5 показано поперечний переріз плівки ZnTe, нанесеної на нержавіючу сталь, покриту Mo. З зображення SEM видно, що плівка рівномірна, а зерна простягаються по всій товщині плівки.

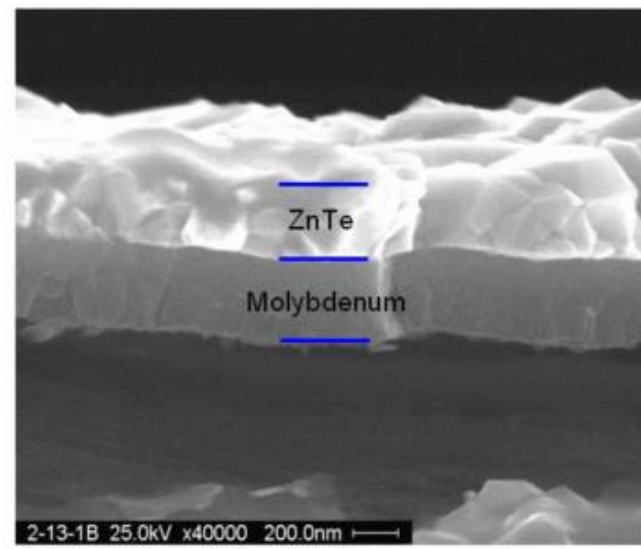


Рис 2.5. Поперечний переріз зображення SEM плівки SS / Mo / ZnTe [16]

Стіл плівки SS foillMo / ZnTe / CdTe Для виготовлення сонячних батарей в конфігурації підкладки CdTe наноситься на SS, покриті Mo або SS, покриті Mo / ZnTe. SS, покриті плівками Mo / ZnTe / CdTe, виготовляються при різних температурах джерел і підкладки.

Аналіз XRD і SEM показав ті ж результати, що і для плівок, розміщених без шару ZnTe.

З підвищенням температури підкладки орієнтація зерна і розмір плівок стають більш випадковими. Ефект лігування CdCl<sub>2</sub>.

Добре відомий метод лікування CdCl<sub>2</sub> є важливим кроком у створенні високоефективних сонячних батарей CdTe. Цей процес ромує зростання та пасивування меж зерна [17].

Металеві фольги, покриті шарами Mo, ZnTe та CdTe, обробляли CdCl<sub>2</sub> для вивчення будь-яких змін у морфології плівок.

Не було виявлено відмінностей між обробленим депонованим та CdCl<sub>2</sub> за допомогою вимірювань XRD.

На рис. 2.6. показано, що в результаті НД  $\text{CdCl}_2$  НТ поверхня попередньо добре огранованих зерен зазнала певної "реструктуризації" на мікроелементах SEM осадженого, обробленого  $\text{CdCl}_2$  та травленого в  $\text{Br}_2$  / Methanolі плівці. "і мати більш грубі "поверхні; необхідна додаткова робота, щоб краще зрозуміти цю зміну.

На останньому SEM-зображенні показана плівка після її травлення в розчині  $\text{Br}$ -метанолу.

Здається, що поверхня без дефектів і зерна виглядають добре гранованими, схожими до відкладеної плівки.

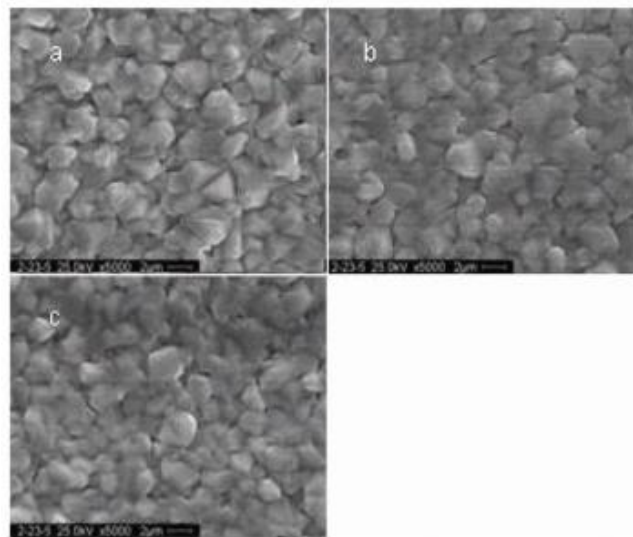


Рис.2.6. SEM-картинки плівок  $\text{SS} / \text{MolZnTe} / \text{CdTe}$  з (a) при нанесенні, (b) оброблені  $\text{CdCl}_2$  та (c) травлені в розчині  $\text{Br}_2$  / Methanolі [18]

## РОЗДІЛ 3

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1 Структурне дослідження $\text{CdTe-ZnTe}$ за допомогою високоенергетичного рівня

Кристали  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  з  $x = 0,0, 0,3, \text{LO}$  вирощували із стехіометричного розплаву  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$  та  $\text{Te}$  чистотою 99,9999% методом Брідгемана. Аналіз диференціального сканувального калориметра (DSC, модель Rigaku DSC8230D, Японія) в температурному діапазоні від 30 до 200° C проводили з метою характеристики теплової властивості кристалів  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ .

Теплові аномалії спостерігали у зразку з  $x = 0,3$ , при цьому таких аномалій не було для  $x = 0,0$  та  $\text{LO}$ . Визначили критичну температуру ( $T_c$ )  $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Te}$  з точки аномалії.

Вимірювання HEXRD на  $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Te}$  проводили на магнітно-променевої лінії BL14B1 в згинальному магніті в SPring-8. Рентгенівський промінь був монохроматизований при 60 кЕВ і горизонтально зосереджений на зразку шириною 3 мм. зразок. На рис. 3.1 показана крива DSC  $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Te}$ . Одну ендотермічну аномалію спостерігали при 120 ° C, що говорить про фазовий перехід  $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Te}$ .

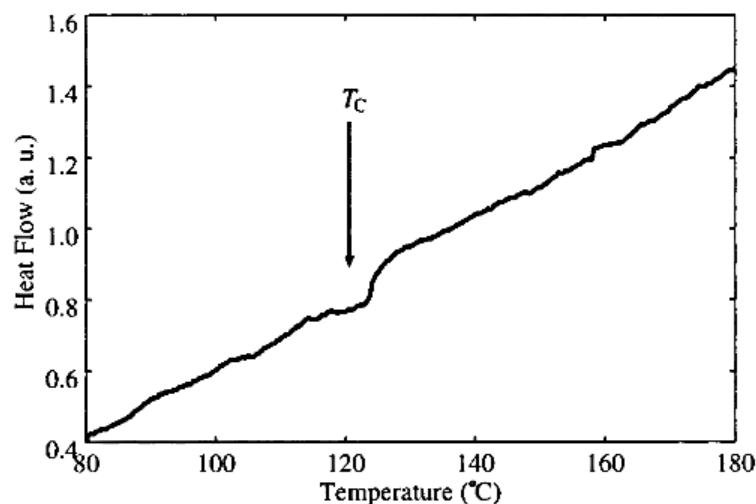


Рис. 3.1. Типова схема DSC для нагрівання  $\text{Cd}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Te}$ . [19]

Температура переходу була добре узгоджена з температурою Weil et al .. 11] З термічних вимірювань ми перевірили, що зразок  $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ .

Температура знаходиться у фазі низьких температур (сегнетоелектрична фаза) при кімнатній температурі та проводили рентгенодифракційні вимірювання  $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}$ . При кімнатній температурі для уточнення склоподібної структури та кристалічної структури сегнетоелектричної фази. На рис.3.2 представлений профіль рентгенівської дифракції навколо піків Брегга  $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.3}\text{Te}$ , при кімнатній температурі.

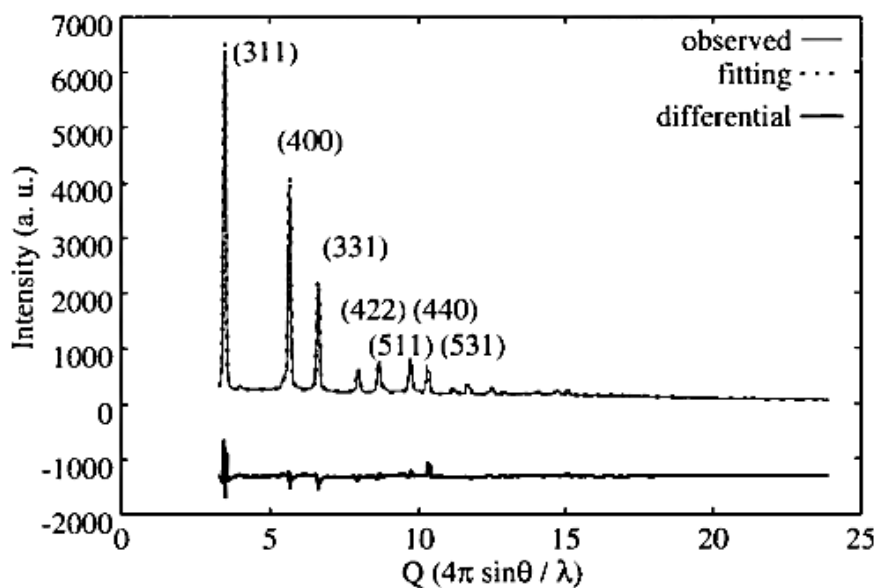


Рис.3.2. Картка рентгенограми  $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.3}\text{Te}$  [20]

Суцільні та пунктирні лінії у верхній частині стоять відповідно до спостережуваних та обчислених шаблонів. Нижня суцільна лінія представляє відмінності між спостережуваними та обчисленими шаблонами

### 3.2 Структурне дослідження $\text{SbTe-ZnTe}$ за допомогою рентгенівської дифракції

Рентгенографічну дифракцію проводили при 60 кєВ. Немає супутникових піків низької симетричної фази, і всі піки ідентифікуються як цинк-змішана структура. Результати примірних параметрів, віднесених до

кубічної просторової групи F43m, наведені в таблиці 3.1. Аналіз пікових характеристик Брегга навряд чи дав нову інформацію про механізм властивості сегнетоелектриків.

Таблиця 3.1. Результати примірних параметрів

Таблиця 3.1

space group	F43m
$R_{WP}$	7.49 %
$R_I$	7.67 %
$R_F$	5.17 %
$a$	6.33508(77) Å
$V$	254.247(54) Å <sup>3</sup>

На рис.3.3 показано нормалізована інтенсивність Cdo.1Zno.3Te crystal. Коливання спостерігалися в області високого рівня Q, що говорить про можливість склоподібної структури. Нарис.3.4 показана крива радіальної функції розподілу (RDF) кривої кристала Cdo.1Zno.3Te. Плече навколо  $r = 3$  Å говорить про спотворену структуру в порядку короткого діапазону. Структура підрешітки виникла в порядку короткого діапазону. Цілком ймовірно, що структура підрешітки викликала сегнетоелектричність змішаних кристалів Cdi-xZnx Te.

Результати аналізу пікових характеристик Брегга про те, що середня структура сегнетоелектричної фази була цинк-змішувальною структурою, не можуть пояснити існування сегнетоелектрики.

Тому слід враховувати, що походження сегнетоелектрики - це в порядку короткого діапазону у скляній фазі, що було виявлено аналізом HEXRD. У фазі низьких температур іон Zn<sup>2+</sup> + тетраедра Te<sup>2-</sup> зміщується від центру, оскільки розмір іонів Zn<sup>2+</sup> менший, ніж у Cd<sup>2+</sup>.

Якщо зсув іона Zn<sup>2+</sup> + поширюється випадковим чином у змішаному кристалі, поляризація мікродомену також поширюється випадковим чином і

залишок поляризації не може з'явитися. Коли поляризаційна мережа переростає в макродіапазон, з'являється сегнетоелектрик.

Кругла аномалія діелектричного вимірювання<sup>111</sup> та дифузноподібна поведінка переходу<sup>171</sup> стосуються процесу розростання локальної мережі. Це перше спостереження за скляною структурою, яке індукує сегнетоелектричність напівпровідної суміші. Очікується, що подібні механізми ферроелекта-

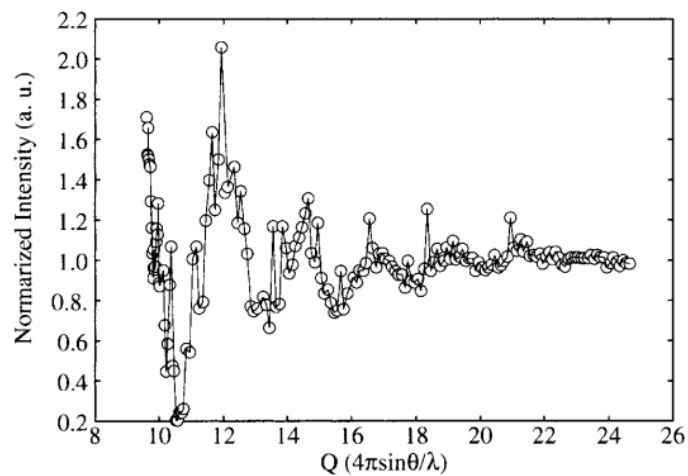


Рис. 3.3. Нормалізована інтенсивність кристала  $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.3}\text{Te}$ . [21]

Коливання спостерігаються через діапазон високого  $Q$ , що говорить про склоподібну структуру.

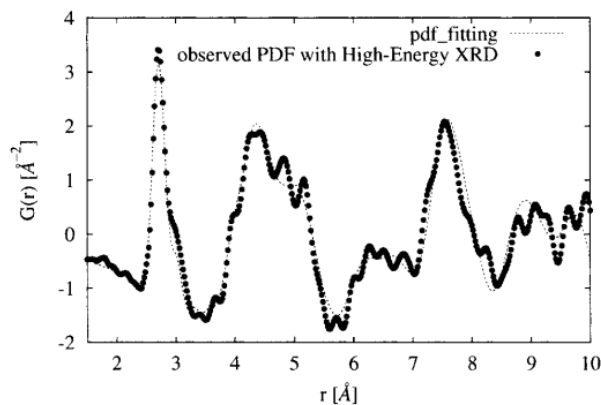


Рис.3.4: Отриманий та обчислений PDF кристала  $\text{Cd}_{0.1}\text{Zn}_{0.3}\text{Te}$ . [22]



### 3.3 Структурні властивості тонких плівок СbТе, легованих Zn, метод елементарного шару

Спектри XRD тонких плівок, легованих Zn, легованих CdTe, показують, що структура має полікристалічну природу та наведена на рис.3.5.

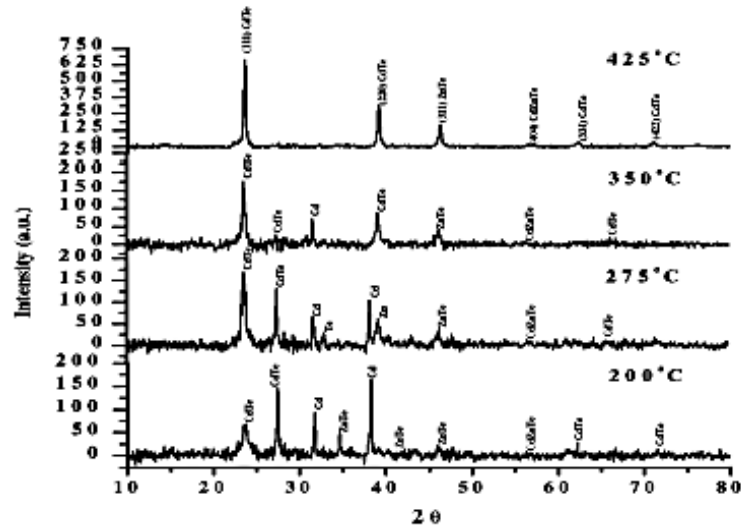


Рис. 3.5. Спектри рентгенівських зондів тонких плівок СbТе, легованих Zn 25% Zn методом штабельного елементарного шару [23]

Можна помітити, що змішані фази, що відносяться до (111) СbТе та (311) ZnТе, були представлені в стеці, відпаленій навіть при нижчій температурі (200 ° В). Однак переважали елементарні піки Cd, оскільки верхній шар був покритий атомами Сb (Te / Сb / Te / Zn / Сb).

З рис.3.5 видно що відпалений при нижчій температурі, також показує пік, пов'язаний з CdZnTe з (404) орієнтацією, який демонструє утворення сполуки навіть при нижчій температурі (200 ° С). На рис. 3.5 також видно, що перетворення елементів у компаунд відбувається в міру підвищення температури та зображеного наявністю піків низької інтенсивності Cd у послідовному спектрі. наявність неелементарних піків та піків високої інтенсивності (111), (220) та (311), що відносяться до CdTe та ZnTe, при високій температурі відпалу є свідченням утворення сполук. Наявність піків, пов'язаних

з Te і Zn при 275 ° C, розгортає дифузійну поведінку верхнього (Cd) шару в міру підвищення температури. Виявлено також, що інтенсивність орієнтації (111) зростає зі збільшенням температури, що пояснює ефект присутності сполук ZnTe та CdZnTe при високій температурі відпалу. Спостережуваний характерний пік, пов'язаний зі сплавом CdZnTe, підтверджує вищенаведене припущення та добре відповідає результатам. [24]

Шаблони демонструють різкі та сильні відбиття, які вказують на те, що температури відпалу вище 300 ° C покращують кристалічність плівки, ймовірно, сприяючи росту зерна та зменшенню неоднорідного напруження [17]. Спостережувані значення FWHM піків (220) та (311) є великими порівняно з піком (111).

Для того, щоб дослідити можливість кращої орієнтації, аналіз Гарріса проводили з використанням наступного співвідношення для коефіцієнта текстури ( $P_i$ ):

$$P_i(TC) = N(I_i/I_0) / \sum_{i=1}^N(I_i/I_0) \quad (3.1)$$

де  $P_i$  - коефіцієнт текстури площини  $I$ ;

$I_i$  - вимірювана інтегральна інтенсивність,

$I_0$  - інтегральна інтенсивність порошкової дифрактограми JCPDS відповідного піку,

$N$  - кількість відбитків, врахованих для аналізу.

Зауважимо, що значення коефіцієнта текстури площини (111) різко зростає, а значення суттєво зменшується для (311) площини, що стосується піків ZnTe.

Отже, наші результати дозволяють припустити, що додавання Zn методом штабельного елементарного шару сприяє зростанню SbTe орієнтацій (111) та (220).

З рисунка 3.5 видно, що відпал при температурі понад 350 ° C допомагає виростити тонку плівку SbTe з орієнтацією (220), а також спостережуване

значення текстурного коефіцієнта підтверджує поліпшення росту при (220) орієнтації як температури збільшується.

Під час відпалу стека кристалічність плівки покращується внаслідок включення Zn у стек  $\text{Te} / \text{Cd}$ . Крім того, параметр решітки 'a' може бути оцінений із співвідношення

$$a^2 = d^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.2)$$

де h, k, l - показники Міллера.

Параметр решітки, об'єм комірки та коефіцієнт текстури 25% легованих Zn тонких плівок  $\text{CdTe}$ .

Звідси видно, що включення Zn допомагає збільшувати як параметр решітки [ $a_{\text{CdTe}} = 6.48 \text{ \AA}$ ], так і об'єм комірок [ $3 \text{ CdTe} = 272.1$ ] при збільшенні температури.

Це наслідок замісних атомних ділянок Zn і емпіричні ефекти. Спостережувані результати добре узгоджуються з результатами.

## ВИСНОВКИ

1. Швидкість росту зростала у міру підвищення температури джерела збільшився. Температура субстрату явно впливає на ріст зерна та бажану орієнтацію. Зі збільшенням температури субстрату розмір зерна збільшується, швидкість росту зменшується, а плівки менш рівномірні з розмірами зерен від 2 до 6 ( $\mu\text{m}$ ). XRD

2. Аналіз показав, що зі збільшенням температури субстрату орієнтація зростання зерна переходить від площини (111) до суміші (111), (220) та (311). Фільми ZnTe демонстрували подібну поведінку, як описану вище для фільмів SbTe. При високих температурах підкладки можливе неповне покриття, що може бути наслідком епорація ZnTe або збільшення рухливості видів, що відкладаються, що призводить до меншої кількості ділянок нуклеації.

3. Обробка SbCl<sub>2</sub> не вплинула на орієнтацію плівок, але, здається, вона спричиняє деяку структурну поверхневу перебудову, що призводить до втрати граніту зерен, ефект від якої до цього часу не повністю зрозумілий.

4. Як альтернативний підхід, для пристроїв SbTe використовуються псевдохімічні контакти. При такому підході між шаром CdTe і заднім металом осаджується високо легований напівпровідниковий буферний шар. Показано, що телурид цинку (ZnTe) є перспективним прошарком для реалізації омичного зворотного контакту. Повідомляємо про характеристики росту та структурні властивості плівок SbTe та ZnTe, нанесених на гнучкі фольговані підкладки CSS.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. J. Britt and C.Ferekides, Appl. Phys. Lett. 62, 2851 2003.
2. Wu X., Keane J.C., Dhere R.G., DeHart C., Albin D.S., Duda A., Gessert T.A., Asher S., Levi D.H., Sheldon R., Proceedings of the 17th European Photo voltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, October 22-26,2001, p. 995.
3. I. Mautlionis, S. Han, JA Drayton, K.J Price, A.D Compaan, "Cadmium Telluride Solar Cells on Molybdenum Substrates", Proceedings of the Materials Research Symposium on II-VI compound semiconductor photo voltaic materials, Vol. 668, (2001), pp. H8.23.1-6.
4. X. Mathew, J.P.Enriquez, A. Romeo, A. N. Tiwari, "CdTe solar cells on flexible substrates" Solar Energy Mater. Solar Cells 77, (2004), pp. 831-838.
5. K. D. Dobson, I. Visoly-Fisher, G Hodes, D. Cahen, "Stability of CdTe/CdS thin film solar cells", Solar Energy Mater. Solar Cells 62 (2000), pp. 295-325.
6. S. N. Alamri, " The Growth of CdTe thin film by close space sublimation system", Phys. Status Solidi, A. Appl. Res. 200, (2), (2003), pp. 352-360.
7. J. Luschitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein, W. Jaegermann, "Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells", Thin Solid Films, 5 15, (2007), pp. 5814- 5818.
8. K. J. Price, "Effect of CdCl<sub>2</sub> Treatment on the Interior of CdTe Crystals", Mat.Res. Soc. Symp.Proc., Vol. 668, (2001)
9. Guo, W.; Li, J. J.; Wang, Y. A.; Peng, X., Chem. Mater., 15 (16), 3125–3133, 2003.
10. Kim, S.; Bawendi, M. G., J. Am. Chem. Soc., 125 (48), 14652–14653, 2003.
11. Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P., Nature, 370, 354–357, 2004.
12. Meyer, G. J.; Lisensky, G. C.; Ellis, A. B., J. Am. Chem. Soc., 110, 4914–4918,2008.

13. Nazzal, A. Y.; Qu, L. H.; Peng, X. G.; Xiao, M., *Nano Lett.*, 3, 819–822, 2003.
14. Willard, D. M.; Carillo, L. L.; Jung, J.; Van Orden, A., *Nano Lett.*, 1 (9), 469–474, 2001.
15. Patolsky, F.; Gill, R.; Weizmann, Y.; Mokari, T.; Banin, U.; Willner, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (46), 13918–13919, 2003.
16. Gill, R.; Willner, I.; Shweky, I.; Banin, U., *J. Phys. Chem. B*, 109 (49), 23715–23719, 2005.
17. Goldman, E. R.; Medintz, I. L.; Whitley, J. L.; Hayhurst, A.; Clapp, A. R.; Uyeda, H. T.; Deschamps, J. R.; Lassman, M. E.; Mattoussi, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (18), 6744–6751, 2005
18. Sargent, E. H., *Adv. Mater.*, 17, 515–522, 2005.
19. Yoffe, A. D., *Adv. Phys.*, 50, 1–208, 2001.
20. Hu, J.; Odom, T. W.; Lieber, C. M., *Acc. Chem. Res.*, 32 (5), 435–445, 1999.
21. Haitao Liu, Jiasong Zhong, Xiaojuan Liang, Jingfeng Zhang, Weidong Xiang, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, L267–L272, 2011.
22. Wang, J. Q.; Yang, X. K.; Hu, W. B.; Li, B.; Yan, J. M.; Hu, J. J., *Chem. Commun.*, 46, 4931–4933, 2007.
23. Shen, G. Z.; Chen, D.; Tang, K. B.; Qian, Y. T., *J. Cryst. Growth*, 252, 199–201, 2003.
24. Parvaneh Ghaderi Sheikhiabadi; Masoud Salavati-Niasari; Fatemeh Davar, *Materials Letters*, 71, 168–171, 2012.