

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра електронних  
приладів і автоматики

Кваліфікаційна робота бакалавра  
**ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК ТЕЛУРИДУ  
КАДМІЮ**

Студент гр. ЕІ-71к

О.Є. Репетько

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

М.М. Іващенко

Конотоп 2021

## ЗМІСТ

	С.
<b>Реферат</b> .....	3
<b>ВСТУП</b> .....	3
<b>РОЗДІЛ 1 ПЛІВКИ CdTe ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ</b> .....	4
1.1. Фізичні властивості плівок CdTe .....	4
1.2. Застосування у оптоелектроніці.....	5
1.3. Застосування у виготовленні сонячних панелей.....	9
<b>РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ</b> .....	13
2.1. Методика та прилади для отримання тонкоплівкових зразків.....	13
2.2. Методика електровимірювань.....	17
<b>РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ</b> .....	21
3.1 Морфологія поверхні плівок.....	21
3.2 Електричні характеристики сполуки.....	24
<b>Висновки</b> .....	29
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	30

## Реферат

Об'єктом дослідження дипломної роботи є напівпровідникові плівки CdTe.

Мета роботи полягає у систематизації знань про морфологію поверхні, електрофізичні властивості, характеристики та методи дослідження напівпровідникових плівок CdTe, використання плівок CdTe в відновлюваних джерелах енергії.

При виконанні роботи використовувалися метод термічного випаровування плівки та прилади, для осадження плівки (ВУП - 5М) і її обробка ( ПЕМ, СЕМ ).

У результаті проведених досліджень встановлено, що плівки CdTe для сонячних елементів можна отримати з великою різноманітністю методів осадження та з багатообіцяючими результатами. Дослідження електрофізичних властивостей конденсатів показало, що дані сполуки можливо використовувати в якості базових шарів активних приладів оптоелектроніки та геліоенергетики.

Робота викладена на 31 сторінці, у тому числі включає 12 рисунків, 1 таблицю, список цитованої літератури із 12 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** CdTe, ШАР, СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ, ОСАДЖЕННЯ, МОНОКРИСТАЛ, ВУП – 5М.

## ВСТУП

Телурид кадмію (CdTe) з високим коефіцієнтом поглинання у видимому та ближньому інфрачервоному діапазоні спектру викликає інтерес як перспективний матеріал для фотоелектричних застосувань. В останні роки можливість використання тонких плівок CdTe у сонячних батареях активно обговорюється. Таким чином, використання телуриду кадмію в сонячних батареях у майбутньому може зробити сонячну енергію конкурентоспроможною на відкритому енергетичному ринку. Для підвищення ефективності багат шарових тонкопліткових сонячних елементів на основі CdTe необхідна оптимізація мікроструктури та фізичних властивостей кожного шару. Зокрема, дуже важливим є вибір оптимального омичного контакту. Як варіанти, розглядаються контакти молібдену, а також аморфний електропровідний індієвий оксид олова (ІТО) [11-12].

Тонкі плівкові сонячні батареї досягли комерційної зрілості та надзвичайно високої ефективності, що робить їх конкурентоспроможними навіть за допомогою дешевих китайських кристалічних кремнієвих модулів. Однак деякі проблеми (пов'язані з наявністю токсичних та / або рідкісних елементів) все ще обмежують їх ринкову дифузю. З цієї причини були введені нові тонкоплівкові матеріали, такі як  $\text{Cu}_2\text{ZnCdTe}_4$  або CdTe, так що дорогі In і Te, а також токсичні елементи Se і Cd, відповідно, замінюються в  $\text{CuInGaSe}_2$  і CdTe. Для подолання обмеження достатку Te та In, останнім часом були досліджені нові тонкоплівкові матеріали, такі як  $\text{Cu}_2\text{ZnCdTe}_4$  або CdTe.

## РОЗДІЛ 1

### ПЛІВКИ CdTe ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

#### 1.1. Фізичні властивості плівок CdTe

В даний час декілька бінарних сполучних напівпровідників залучають все більше і більше дослідників завдяки своїм сприятливим оптико-електронним властивостям і простому способу виготовлення. Одним з таких матеріалів є телурид кадмію (CdTe), який має деякі властивості, такі як високий коефіцієнт поглинання ( $\approx 10^4 \text{ см}^{-1}$  поблизу основної смуги) і висока рухливість отвору ( $\approx 90 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ ). Елементи Cd та Te досить поширені. Показано, що CdTe є напівпровідником р-типу і теоретично він має ефективність перетворення світла на 24%. Розроблено різні способи депонування тонких шарів CdTe як спреї-піроліз, хімічне осадження ванни та електроосадження, хімічне осадження парів та фізичне осадження парів. Показано, що метод термічного випаровування дає стехіометричні шари з розумною товщиною в кілька мікрометрів, вільних від свердловин, які добре прилягають до субстрату і мають хороші електрофізичні властивості для сонячних елементів [11].

Ширина забороненої зони CdTe складає 1,5 eV це означає що вона є найкращою для отримання максимального ККД перетворення сонячної енергії, сполука має великий коефіцієнт поглинання світла.

Оптичні властивості матеріалу представлені його шириною забороненої зони та показником заломлення. Обидві дані оцінюються з ультрафіолетового спектра поглинання. Розраховується коефіцієнт поглинання ( $\alpha'$ ), після чого проміжок зони плівок отримують шляхом екстраполяції лінійної ділянки  $(\alpha' h\nu)^2$  vs  $h\nu$  ділянки на осі X' використовуючи так званий стандартний метод Таука. Різниця прямої зонної щільності з розміром зерен плівок CdTe, вирощених на ІТО та скляних підкладках, показана на рисунку 1.1. . Хоча тенденції схожі, абсолютні величини різні,

можливо, завдяки різній орієнтації кристала або параметру ґрати, тобто кристалічність, напруженість та ефект орієнтації значень зони зазору [11-12].

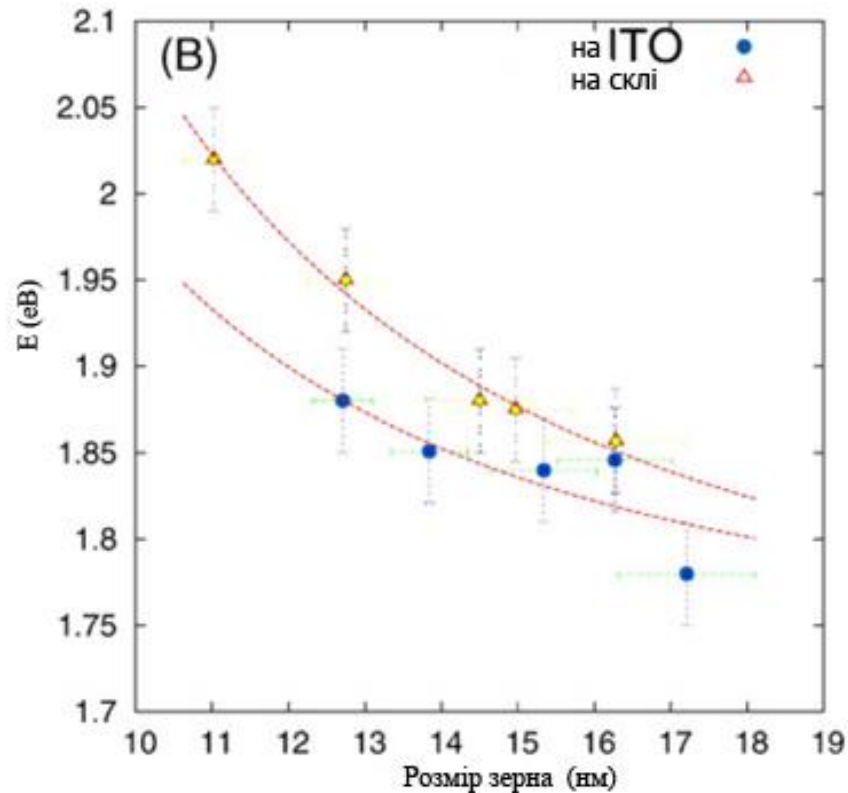


Рис. 1.1. Варіація забороненої зони. з розміром зерна.

## 1.2. Застосування у оптоелектроніці

В даному розділі позглядається оптичні властивості полікристалічного  $\alpha$ -CdTe вирощеного на склі та ІТО. Оптичні властивості плівок, нанесених на скло, що покривається молібденовим покриттям, не наведено тут, тому що проміжний шар, що поглинає видимий потік світла, не дозволяє вимірювати грани абсорбції CdTe при передачі. Типові спектри пропускання. плівок CdTe на скло та ІТО представлені на рис. 1.2.

Оптичне пропускання тонкоплівкового матеріалу описується виразами:

$$T = \frac{A * x}{B - C * x + D * x^2}$$

$$x = \exp(-\alpha * d)$$

де,  $T$  - пропускна здатність,  $d$  - товщина плівки,  $\alpha$  - коефіцієнт поглинання, а  $A$ ,  $B$ ,  $C$  і  $D$  - поступова зміна функції показника заломлення  $n$  і коефіцієнта екстинкції  $k$ , а також індекс заломлення підкладки  $n_s$ .

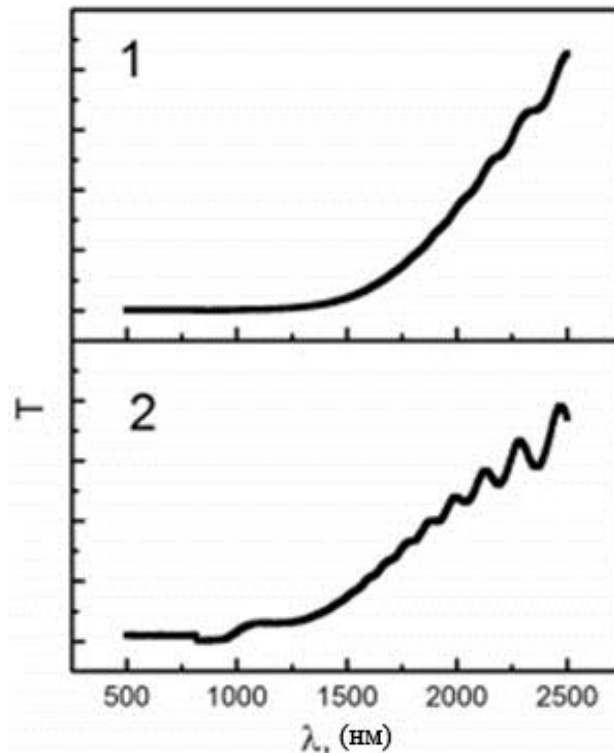


Рис 1.2. Типові спектри пропускання плівок CdTe на склі (1) та ІТО (2).

У спектральній області, біля краю поглинання вираз для оптичного коефіцієнта пропускання та поглинання виражається у наступних формулах:

$$T = T_0 * \exp(-\alpha * d)$$

$$T_0 = \frac{16 * n_s * (n^2 + k^2)}{((n + n_s)^2 + k^2) * ((1 + n)^2 + k^2)} \approx 1$$

$$\alpha \approx -\frac{1}{d} * \ln T$$

Спектр коефіцієнта поглинання  $\alpha$  дозволяє оцінити значення забороненої зони  $E_g$ . Поблизу краю поглинання, співвідношення  $ahv$  (де  $hv$  - енергія фотонів)

обернено пропорційне різниці  $(h\nu - E_g)$  в  $n$  ступені, де  $n$  становить 2, 2/3, 1/2 або 1/3 для прямоїзонних переходів, лінійному значенню, нелінійному значенню та непрямоїзонним переходам відповідно [11-12].

Коефіцієнт поглинання біля краю поглинання становив  $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$ . Аналіз спектрів  $\alpha(h\nu)$  показав, що отримані матеріали виявляють в основному прямі дозволені межзонні переходи. Спектри коефіцієнта поглинання у відповідних координатах  $\alpha h\nu^2 = f(h\nu)$  для плівок на різних підкладках показані на рис.1.3.

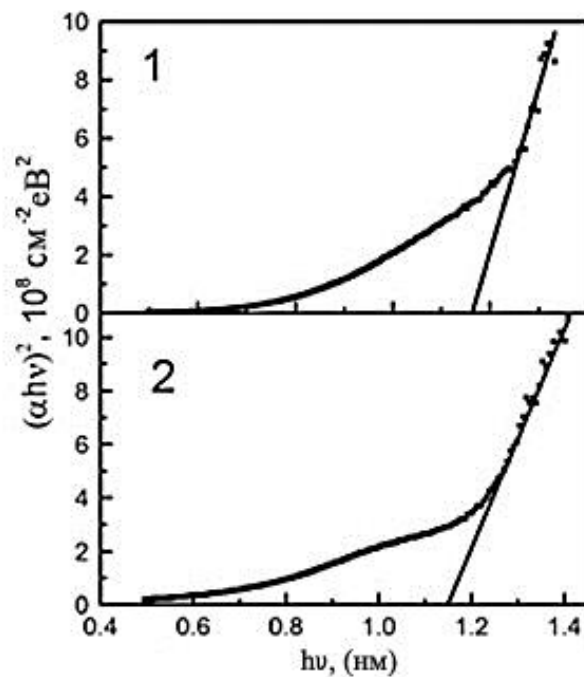


Рис. 1.3.. Типові спектри коефіцієнта поглинання плівок CdTe на склі (1) та ІТО (2).

Аналіз спектрів поглинання показав, що плівки CdTe з [111] текстурою як на підкладках скла, так і на ІТО демонструють оптичні переходи з зоною  $1,15 \pm 0,01$  еВ. В енергетичному діапазоні фотонів 1,0 - 1,1 еВ спостерігався характерний "крок", що вказує на поглинання домішки (дефекту). У своїй структурі спектри, подібні до спектрів для плівок CdTe з текстурою [010], однак у цьому дослідженні кромка поглинання зміщується в середньому на 0,3 еВ у напрямку зменшення енергії фотонів. Можлива причина відмінностей значень смуги пропускання для



плівок з різними текстурами полягає у сильному анізотропному характері структури кристалів з шаруватими CdTe [11-12].

У літературі зараз немає консенсусу щодо розриву зони CdTe вартість довгий період значення. опорної зони для тонких. плівок CdTe становить 1,07 еВ, отриманий для монокристалів

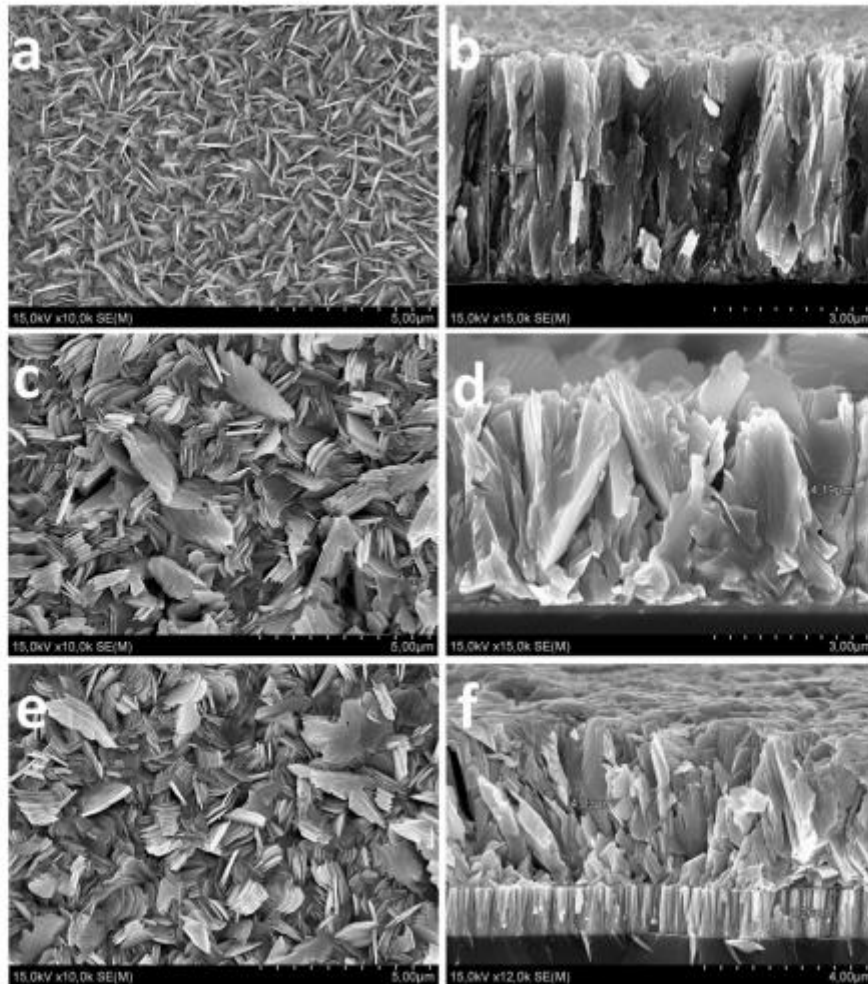


Рис. 1.4. Типові SE.M зображення поверхні плівки (a, c, e) та поперечного перерізу (b, d, f) для нанесених плівок на скло (a, b), ITO (c, d) та Mo (e, f).

Проте в останні роки зразки, основані на тонких плівках CdTe, задають значення енергетичного зазору у діапазоні від 1,2 до 1,7 еВ в залежності від методу і умов росту плівки, а також характеру мікроструктури плівки. Теоретичні оцінки структури плівок CdTe також призводять до різних значень. Зокрема, значення для прямих. переходів становить 1,8 еВ, тоді як значення для першого

краю поглинання становить 1,16 eV, що є найближчим до значення, визначеного в більшості робіт. Незважаючи на це, остаточна сума точного значення оптичної смуги пропускання для  $\alpha$ -CdTe потребує подальшого дослідження [11-12].

### 1.3. Застосування у виготовленні сонячних панелей

CdTe - це перспективний «альтернативний» матеріал завдяки своїм електричним і фізичними властивостями. Більш того, було доведено, що для підвищення ефективності сонячних елементів необхідна дуже висока якість шарів CdTe.

Щоб подолати екологічні проблеми типових тонкоплівкових сонячних елементів і усунути будь-які. можливі обмеження в масовому виробництві пов'язані з нестачею матеріалу (в основному в Ga), в 1996 р. був представлений новий пристрій з  $\text{Cu}_2\text{ZnCdTe}_4$  (CZTS) в якості поглинача шарів. Цей прилад має аналогічну структур. пристроїв сонячних елементів Cu (In, Ga)  $\text{Se}_2$  (CIGS) але індій і галій заміщені більш поширеним цинком і оловом. Для CZTS спінове покриття розчину прекурсору є однією з найбільш успішних технологій серед поширених високоефективних пристроїв, а саме CZTS на основі гідразину. Найкраща ефективність батарей склала 9,66%, в подальшому покращена до 10,1% і 12,6%. Однак, виявляється можливим отримання тонкоплівкових матеріалів CZTS з більш промислово-масштабованим і екологічно чистим технологічним процесом, таким як вакуумне розпилення [11-12].

Іншим перспективним «альтернативним» матеріалом є CdTe, який має непряму енергетичну зону на розрив 1,0 eV, пряму смугу пропускання 1,5 eV і коефіцієнт поглинання, що перевищує  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  у видимому світловому діапазоні. Сонячні елементи на базі CdTe мають теоретичну межу ефективності перетворення енергії вище 30% і ідеальну густинку струму короткого замикання вище, ніж  $30 \text{ mA} / \text{cm}^2$

Більш того, завдяки своїй простій стехіометрії, різні лабораторії, що досліджують плівки CdTe, підійшли до стехіометричності, як до способу

регулювання CdTe, маючи на увазі, що з'єднання з двома елементами буде простіше для контролю у порівнянні з CZTS. Однак останні результати, представлені в науковій літературі, показують на обернений результат - сонячні елементи були виготовлені з досить низькою ефективністю.

CdTe утворює кубічну сфалеритну кристалічну структуру, відповідну просторовій групі - де елементарна комірка складається з подвійних шарів, покладених один на одного зі слабким Ван Дер Ваальсівським зв'язком уздовж вісі  $a$ , а атоми всередині шарів ковалентно обмежені трьома сусідами. Розрахунок дефекту цього матеріалу передбачає, що провідність р-типу обумовлена легким утворенням Cd-вакансій, які діють як дрібні акцептори [11-12].

Тонкі плівки CdTe для виготовлення сонячних елементів можуть бути отримані різними методами фізичного осадження, такими як термічне випаровування, розпилення та інші. Більш того, також застосовуються хімічні методи осадження, зокрема: хімічне осадження з газової фази, електрохімічне осадження, адсорбція і реакція іонного шару, спрей піроліз і осадження атомного шару.

Кадмій реагуючи з телуром, утворює кілька бінарних сполук включаючи CdTe (яфалеритну), CdTe<sub>2</sub> (тригональну), Cd<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (ромбічну), Cd<sub>3</sub>Te<sub>4</sub> (тетрагональне). Таким чином, згідно з різними умови отримання різні бінарні фази можуть співіснувати впливаючи на властивості матеріалу. Крім того, зміни в складі можуть призводити до інверсії типу провідності, або  $p$ - або  $n$ -типу.

Велика частина роботи, виконаної станом на сучасний час для сонячних батарей CdTe, була спрямована на фізичну і електричну якість поглинаючого шару, велика кількість публікацій вказує на застосування широкого спектру методів осадження, кожен з різними відповідними властивостями матеріалу. У наступних матеріалах наводяться деякі з найбільш цікавих результатів.

В літературі було описане виробництво тонкопліткових діодів CdTe<sub>2</sub> / CdTe за допомогою плазмового хімічного нанесення, описується спосіб осадження з парової фази: структура приладу є скло / TCO /  $n$ -тип CdTe<sub>2</sub> /  $p$ -тип CdTe / Al і прилади з покращеними характеристиками виконані з напругою холостого ходу

( $V_{oc}$ ) 0,35 В і густиною струму короткого замикання ( $J_{sc}$ ) 1,5  $\text{mA} / \text{cm}^2$ , Полікристалічні тонкі плівки CdTe, отримані методом спреї-піролізу, використовували для створення сонячного елемента в поєднанні з сульфідом кадмію, легованих індієм, у вигляді віконного шару ( $p\text{-CdTe} / n\text{-CdS: In}$ ). Найкраща ефективність перетворення сонячної енергії становила 21,3%, з  $V_{oc}$  260 мВ,  $J_{sc}$  9,6  $\text{mA} / \text{cm}^2$ , коефіцієнтом заповнення  $FF$  - 53% [5-6].

Дослідження тонкоплівок CdTe / CdS гетеропереходів, отриманих термічним випаровуванням і їх властивостей до і після відпалу віконного шару з  $\text{CdCl}_2$  дозволили поліпшити його кристалічну якість з ефективністю перетворення сонячної енергії, відповідно, 0,05% і 0,08%.

Тонкі плівки CdTe, нанесені на скляну підкладку, покриту молібденом, методом осадження на гарячу стінку (hot-wall epitaxy) і сонячні елементи зі структурою скло / Мо /  $p\text{-CdTe} / n\text{-CdS} / \text{ZnO}$  мали наступні робочі параметри :  $V_{oc} = 132$  мВ,  $J_{sc} = 3.68$   $\text{mA} / \text{cm}^2$ ,  $FF = 29\%$  та ефективність фотоперетворення 20,5%.

Перший сонячний елемент, представлений з використанням вакуумного осадження показав ефективність 212,17% [8] ( $V_{oc} = 15$  мВ,  $J_{sc} = 1,42$   $\text{mA} / \text{cm}^2$  і  $FF = 3.8\%$ ). Сонячні елементи у над-провідній конфігурації зі структурою скло /  $\text{ZnO:Al} / \text{CdS} / \text{CdTe} / \text{Au}$  були отримані шляхом термічного випаровування як CdS, так і CdTe [10], з отриманням ефективності фотоперетворення 25.6%, що є найвищою зареєстрованою ефективністю пристроїв з термічно ізольованим CdS, використаним в якості буферного шару з  $V_{oc}$  28 мВ,  $J_{sc}$  117.9  $\text{mA} / \text{cm}^2$ , і  $FF$  - 38%.

Однак, повідомлялося, що CdS не є ідеальним поєднанням для сонячних елементів CdTe через невідповідність енергетичних смуг з CdTe на переході. З цієї причини багато пристроїв були представлені з альтернативними буферними шарами.

Тонкоплівкові сонячні елементи CdTe зі структурною типу скло / Мо / CdTe /  $\text{Zn(O,S)} / \text{ZnO} / \text{ITO}$ , одержані шляхом імпульсного хімічного осадження з парової фази (імпульсний CVD) з подальшим осадженням ALD буферного шару Zn (O,S) були досліджені у роботі [2]. Отримано гарантовану ефективність фотоперетворення 23.04% при  $J_{sc} = 19.4$   $\text{mA} / \text{cm}^2$ ,  $V_{oc} = 244$  мВ, і  $FF = 43.0\%$ .

Після оптимізації поглинача CdTe і Zn (O, S) буферних шарів, та ж наукова група повідомила про деяке покращення коефіцієнту корисної дії до 23,39% . Крім того, шляхом осадження поглинаючого шару CdTe через ALD і реалізуючи серію п'яти етапів оптимізації сонячних елементів (спрямованих на зменшення фотогенерації рекомбінації носіїв заряду), тим же авторам вдалося досягти рекордної ефективності фотоперетворення у 28,36% для сонячних елементів на основі CdTe. Деяко менша ефективність 23,88% була отримана тією ж групою, використовуючи метод термічного вакуумного випаровування.

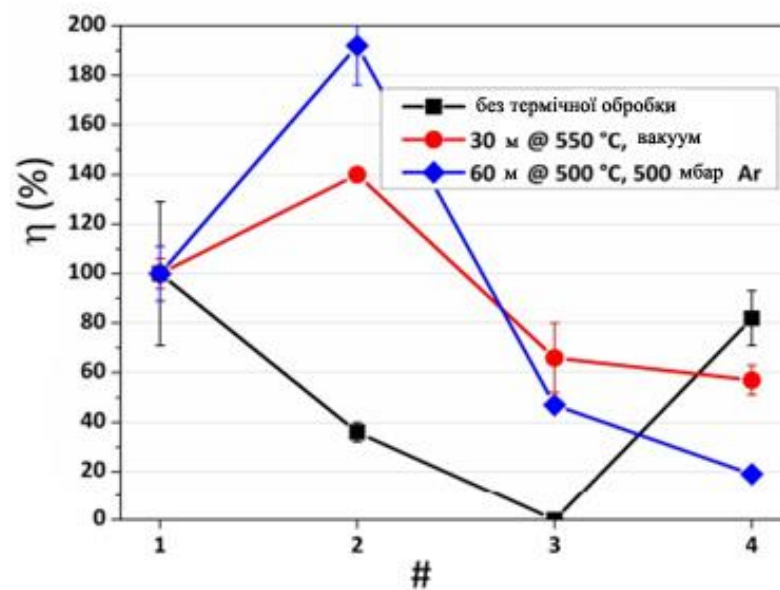


Рис. 1.5. Нормалізоване ККД сонячних елементів, вроблених із матеріалу CdTe: необроблені (чорні, квадратні точки), відпалені у вакуумі (червоні, кругові точки) і відпалені в атмосфері аргоні (сині, алмазні точки).

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 2.1. Методика та прилади для отримання тонкоплівкових зразків

Для отримання плівкових зразків було використано метод термічного випаровування. Використовувався вакуумний універсальний пост (ВУП – 5М).

Установка виконана з однією стійкою, в якій розміщені робочий об'єм, призначений для препарування об'єктів; вакуумна система, призначена для отримання необхідного режиму в робочому обсязі; блоки живлення пристроїв і приставок і пульти управління ( рис 2.1.) [11-12].



Рис. 2.1. Вакуумний Універсальний Пост (ВУП – 5М).

Стойка розділена перегородкою на дві частини, в одній з яких розміщена вакуумна система з електромагнітними клапанами для її комутації, перетворювачі ПМТ-4М або ПМТ-2, ПМИ-3 для контролю вакууму і автоматичного управління вакуумною системою, вентиль п'єзоелектричний і балон з аргоном. В іншій

частині стійки розміщені блоки живлення пристроїв і приставок і трансформатори напруження випарників.

Для зручності монтажу, профілактичних і ремонтних робіт передбачені знімні задні і бічні щитки, а попереду відкриваються двері обох частин, а також легкознімні плати керування приладом, зібрані в єдиній касеті.

На стійці розміщені робочий об'єм і пульт управління і індикації режимів роботи приладів. Всі блоки живлення, пульти управління, касети з друкованими платами мають електричний зв'язок через джгути і кабелі, укладені в обох частинах стійки [11-12].

Операції по підготовці зразків проводяться у робочому обсязі при залишковому тиску (  $1,3 \cdot 10^{-2}$  -  $1,3 \cdot 10^{-4}$  ) Па. Для отримання такого тиску розроблена класична вакуумна система із застосуванням механічного насоса для отримання для отримання попереднього вакууму і паромасляного високовакуумного насоса. Вакуумна система може працювати в ручному і автоматичному режимах, тобто комутація вакуумної системи при відкачці високовакуумного обсяг до доведення  $1,3 \cdot 10^{-4}$  Па може проводитися рід керівництвом оператора або без його втручання.

Оригінальним в конструкції вакуумної системи є високовакуумний клапан. Клапан встановлюється на столику робочого об'єму. Він містить заслінку, важіль і привід. Атмосферний тиск, що впливає на верхню частину плунжера, переміщує його з тягою вниз, стискаючи пружину. Ліва частина важеля з заслінкою піднімається і з'єднує дифузійний насос з робочим об'ємом [11-12].

Для підготовки до дослідження є пристрої та приставки. Ці пристрої та приставки встановлюються в робочому обсязі в залежності від вибору методики підготовки відбору. Кожне з пристроїв має вакуумне конструкцію і легко замінюється, одне іншим. Всі операції по підготовки об'єкта контролюються за допомогою індикаторних приладів та інших методів контролю. Основними операціями по підготовки об'єктів можна назвати термічне випаровування речовини з допомогою резистивних і електронного випарників, а так само іонну обробку об'єктів [11-12].

Робоча камера вакуумної установки являє собою циліндричний металевий або скляний ковпак 1, який встановлюється на опорній плиті 7. Між ковпаком і плитою знаходиться гумова прокладка, що забезпечує щільний вакуум. Усередині робочої камери розташовані: підкладка 4, яка закріплюється на тримачі 3, нагрівач підкладки 2 випарник 6 для нагріву напильються речовини. Між випарником і підкладкою встановлюється заслінка 5, що дозволяє в потрібний момент припинити потрапляння речовини на підкладку. Робоча камера відкачується вакуумним насосом. Залишковий тиск під ковпаком вимірюється спеціальним приладом - вакуумметром. Тиск вимірюється в мм рт. Ст [11-12].

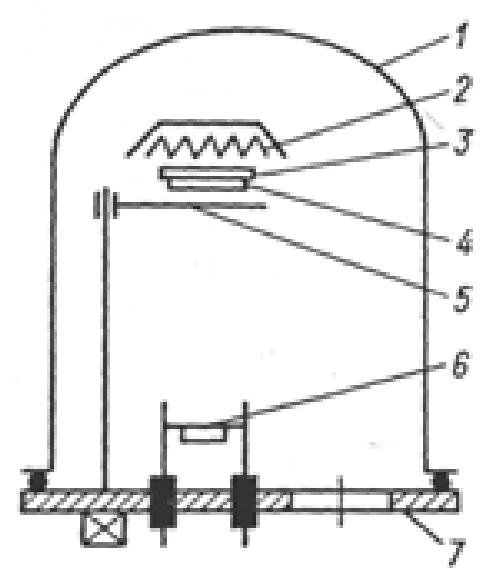


Рис. 2.2 Схема процесу термічного напилення. 1 – скляний ковпак, 2 – нагрівач підкладки, 3 – тримач, 4 – підкладка, 5 – заслінка, 6 – випарник, 7 – опорна плита (станина) [3]

Процес термічного напилювання у вакуумі розбивається на три етапи:

1. Випаровування речовини.
2. Поширення парів випаровуваної речовини.
3. Конденсація парів випаровується речовини на підкладці і утворення плівкової структури.

Температура плавлення Cd дорівнює 531 градус С.



Конденсацією називається процес переходу матеріалу з газоподібної фази в тверду. При конденсації на підкладці утворюється плівка сконденсованого матеріалу.

Конденсація плівки на підкладці залежить від температури підкладки. Існує така температура підкладки, звана критичної  $T_{кр}$  при перевищенні якої всі атоми відбиваються від підкладки і плівка не утворюється.

Дослідження конденсації і росту плівки в початковий момент часу її утворення вкрай важливі, так як властивості плівки багато в чому визначаються на цьому етапі.

На процес утворення плівки впливає стан поверхні підкладки. Великий вплив багатодітній родині і молекули залишкових газів, які порушують умови конденсації і структуру утворюється плівки.

Ступінь забрудненості конденсованої плівки визначається відношенням числа молекул залишкового газу, що вдаряються об підкладку, до числа молекул випаровується речовини.

Молекули залишкового газу, а в основному є молекулами води  $H_2O$ , реагуючи з напиленням металом, окислюють його. Тонкий окисний шар, що утворюється у поверхні підкладки, покращує адгезію напиляемой плівки до підкладки.

Перевагами методу термічного випаровування є:

- 1) висока швидкість випаровування речовин і можливість регулювання її в широких межах за рахунок зміни підводиться до випарника потужності;
- 2) висока продуктивність при груповий завантаженні і обробці підкладок;
- 3) можливість одночасно з осадженням плівки отримувати необхідну конфігурацію тонкоплівкових елементів пасивної частини ІС за рахунок використання металевих масок;
- 4) можливість вести процес як у високому вакуумі, так і в окислювальному і відновної середовищі розрідженого газу [11-12].

Недоліками методу термічного випаровування є:

- 1) невисока відтворюваність властивостей плівок;

- 2) труднощі випаровування тугоплавких матеріалів і матеріалів складного складу;
- 3) поява поверхневих дефектів в результаті вильоту дрібних частинок, які порушують безперервність плівкового покриття;
- 4) недовгий термін служби і висока інерційність випарників;
- 5) забруднення плівки матеріалом випарників;
- 6) невисока адгезія плівок до підкладки.

Було помічено, що продуктивність сонячних батарей може бути пов'язана зі ступенем нагрівання джерела CdTe. Після заповнення тиглю прилади демонструють різну продуктивність за різними роботами [11-12].

## 2.2. Методика електровимірювань

Темнові ВАХ при різних температурах та  $\sigma$ - $T$  залежності плівок селенідів кадмію та цинку та багатошарових структур досліджувались у вакуумі з використанням методик, описаних у [11]. Дослідження проводились при тиску  $P = 5 \cdot 10^{-3}$  Па за допомогою комплексу апаратури, який зображений на рис. 2.3 [12].

Для електровимірювання застосовувались зразки типу «сандвіч». В якості нижніх струмознімальних контактів використовувався шар ІТО. Верхніми струмознімальними контактами були електроди з індію (срібла). Вони отримувалися методом вакуумного випаровування з використанням змінних масок [12].

Особливості зарядоперенесення у ГП ZnTe/CdTe визначалися шляхом аналізу ВАХ, знятих при різних температурах за методикою, описаною у [12]. Вимірювання темнових залежностей струм-напруга при цьому проводилось у діапазоні температур 293÷321 К. За точкою перетину дотичної до прямої гілки ВАХ, в області великих струмів, з віссю напруги знаходилася напруга відсічки ГП  $U_b$ , яка дозволяє знайти контактну різницю потенціалів  $U_k$  у структурі. За

зворотною гілкою ВАХ визначався струм насичення  $I_0$  переходу. При  $U = 1$  В знаходився також коефіцієнт випрямлення діода ( $k_U$ ) як відношення прямого струму ГП до зворотного [12].

У подальшому прямі гілки відповідних кривих наводилися у напівлогарифмічному масштабі  $\ln I - U$ . Згідно з [11], якщо кут нахилу отриманих прямих не залежить від температури вимірювання [12].

Ці залежності є характерними для випадку нетеплових механізмів струмоперенесення через ГП [12].

Якщо кут нахилу отриманих прямих до осі напруги визначався температурою, механізм зарядоперенесення в структурі був термоактиваційним. У випадку протікання дифузійних, емісійних, або рекомбінаційних струмів, які залежать від температури вимірювання, пряма гілка ВАХ ГП при  $eU \geq 3kT$ . Величина діодного фактора  $A$  у виразі визначається механізмом проходження струму через структуру. У випадку дифузійного механізму  $A = 2$ , емісійного механізму  $A = 1$ , рекомбінаційного  $1 < A < 2$ , тунельного  $1,3 < A < 2$  [12].

За кутом нахилу відповідних прямих до вісі напруги зміщення визначалися такі параметри ГП як стала  $\alpha$  (у випадку нетеплових механізмів перенесення) та діодний фактор  $A$  (у випадку термоактиваційного механізму струмоперенесення). З отриманих напівлогарифмічних залежностей також знаходився струм насичення ГП шляхом екстраполяції кожної лінійної ділянки ВАХ до нульової напруги зміщення. Після цього будувалися залежності цього струму від температури (у випадку нетеплових механізмів перенесення) або оберненої температури (у випадку термоактиваційного механізму струмоперенесення). За кутом нахилу відповідних прямих знаходилися такі параметри переходу як  $U_{k0}$  та  $\beta$  [12].

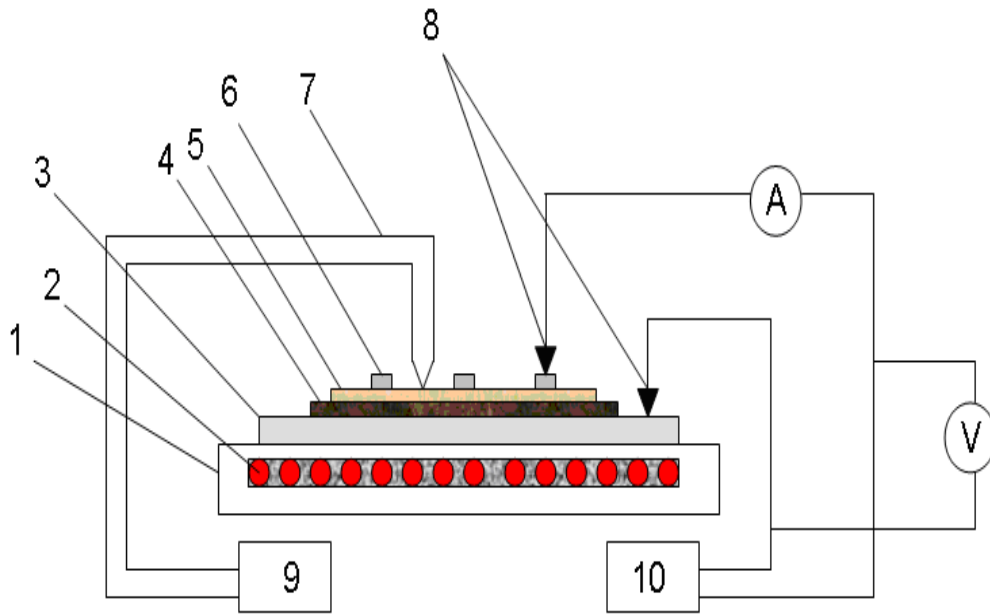


Рис. 2.3. Схема електровимірювань ВАХ та  $\sigma$ - $T$  залежностей досліджуваних плівок: 1 – тримач підкладки; 2 – нагрівальний елемент; 3 – підкладка (скло- ІТО); 4 – підшар CdTe; 5 – підшар ZnTe); 6 – верхній струмознімальний контакт (In, Ag); 7 – термопара; 8 – струмознімальні електроди; 9 – блок вимірювання температури; 10 – стабілізований блок живлення [12].

Контакти наносилися безпосередньо після осадження плівок для запобігання їх подальшого окислення. Після цього досліджувані структури відпалювалися на протязі 10-20 хв. для забезпечення дифузії матеріалу контакту в плівку, що в результаті призводило до утворення омичного контакту [12].

## РОЗДІЛ 3

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1 Морфологія поверхні плівок

З аналізу літературних даних відомо, що морфологія поверхні, структурні, субструктурні, оптичні та електрофізичні властивості і стехіометрія плівок визначається фізико-технологічними умовами їх нанесення. Найбільш суттєвими з них є температури конденсації  $T_s$  та випарування  $T_e$ . Виходячи з цього, в даному розділі ми будемо досліджувати вплив цих параметрів на основні властивості плівок отриманих методом термічного випарування у вакуумі [12].

В результаті комплексних структурних досліджень встановлено, що плівки на неорієнтованих підкладках в інтервалі температур осадження  $T_s > 373$  К були полікристалічними, однорідними по площі і мали добру адгезію до підкладки. При нижчих температурах конденсації отримати якісні плівки не вдалось. В напівпровідникових шарах виникали напруження, очевидно, структурного походження, які приводили до розтріскування та подальшого руйнування плівок.

Механізми росту плівок були ідентичними один до одного. Спочатку відбувалося утворення мілкокристалічного перехідного шару з наступним конусоподібним розростанням кристалітів, орієнтованих площиною (111) паралельно підкладці для плівок з кубічною структурою (рис.3.1) та (002) – для плівок з гексагональною структурою. Розмір кристалітів у перехідному шарі звичайно складав 0,01-0,02 мкм (рис. 3.1). Зростання неорієнтованих частинок перехідного шару відбувалося без коалесценції [12].

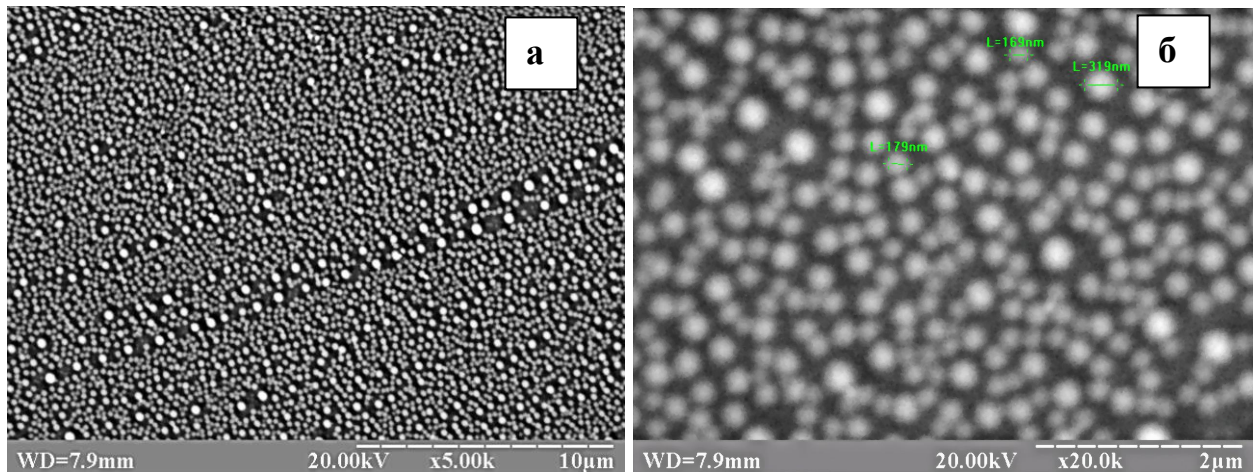


Рис 3.1. Електронно-мікроскопічні знімки острівцевої плівки, отриманої при наступних фізико-технологічних умовах нанесення:  $T_e = 1073$  К;  $T_s = 373$  К ( $M = 5000$  (а);  $M = 20000$  (б)).

Як видно з рис. 3.2, середній розмір зерен у досліджуваних плівках визначається фізико-технологічними режимами їх отримання та товщиною. У шарах плівок при зростанні  $T_s$  їх середній розмір зростає. Особливо значне збільшення розміру зерна плівок CdTe спостерігається при  $T_s > 573$  К (рис. 3.2). Це можна пояснити зміною режиму їх нанесення від молекулярного до газодинамічного [11] та наближенням умов нанесення до термодинамічно рівноважних. Це може бути обумовлено більш високою температурою плавлення селеніду цинку (1797 К), порівняно з селенідом кадмію (1623 К) [11] та різницею тисків цих сполук при однакових температурах випаровування матеріалу, що приводить до збільшення пересичення пари при подібних умовах конденсації. При температурах конденсації  $T_s < 573$  К плівки росли за пошаровим механізмом. Для них була характерною дрібнодисперсна структура, а кристаліти розташовувалися один над одним. Вище наведеної температури, механізм росту змінювався на стовпчастий [12].

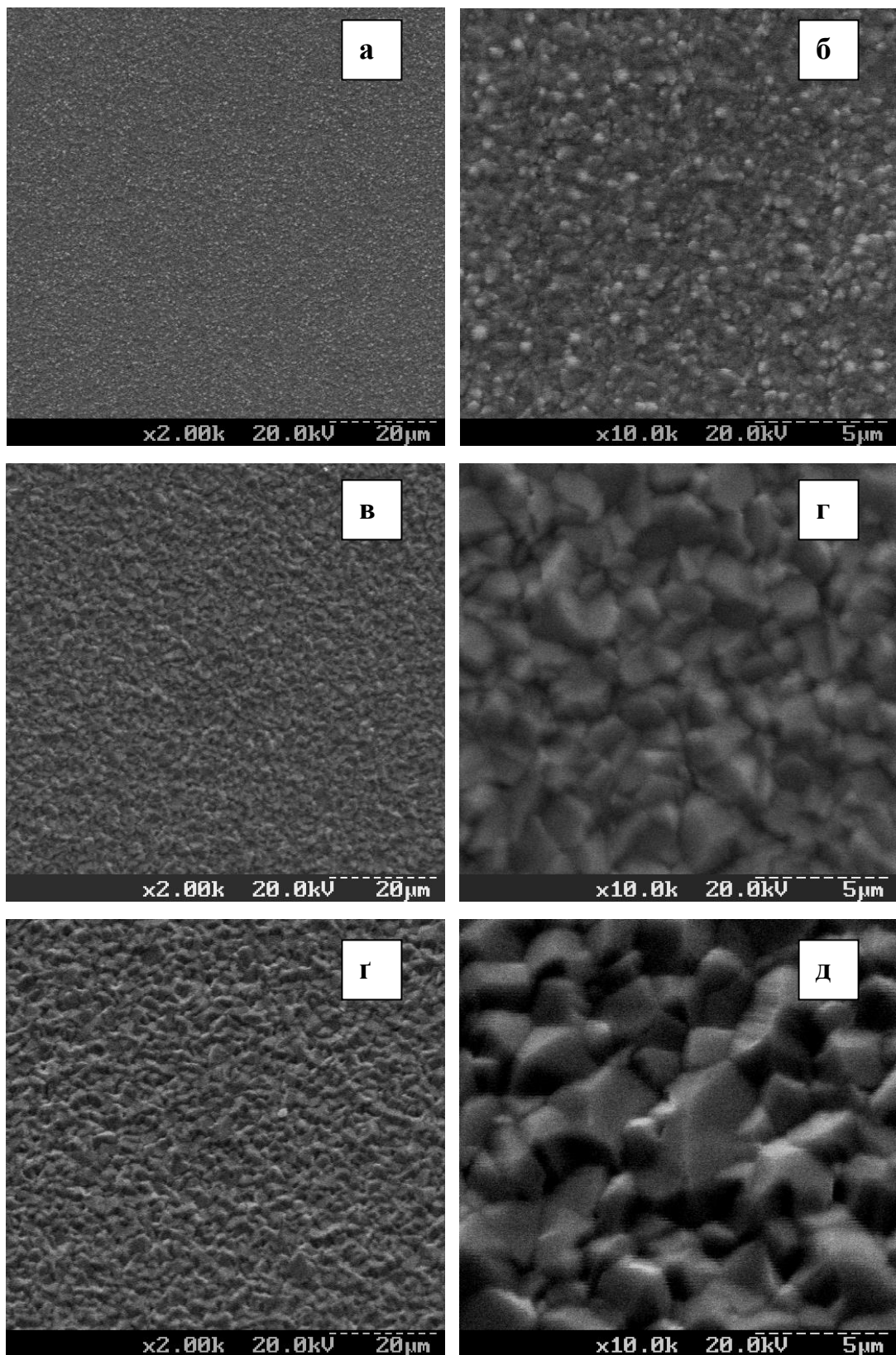


Рис. 3.2. Мікроструктура поверхні плівок CdTe ( $l \sim 5$  мкм;  $T_e = 1073$  К;  $M = 2000$  (а, в, г);  $M = 10000$  (б, г, д)), отриманих при різних температурах підкладки  $T_s$ , К: 373 (а, б); 773 (в, г); 873 (г, д)

Для стовпчастих плівок характерним було суттєве збільшення розміру зерен у їх площині при збільшенні товщини шарів. При цьому, цей процес відбувався більш інтенсивно при малих значеннях  $l$ . Після деякої критичної товщини  $l_{кр}$ , яка залежала від умов конденсації, зростання розмірів кристалітів уповільнювалося внаслідок блокування близько розташованих зерен. В цьому випадку, в результаті вторинного зародкоутворення, на поверхні плівок халькогенідів, поряд з великими кристалітами, у цілому ряді випадків спостерігалися зерна мілкої фракції. При наближенні умов конденсації до термодинамічно рівноважних, і зменшенні  $\Delta T$  до (30-100) К, формувалися плівки з яскраво вираженою стовпчастою структурою та майже однаковими за розмірами кристалітами [12].

Діаметр стовпчастих зерен визначався фізико-технологічними режимами конденсації у замкненому об'ємі та товщиною плівки  $l$ . При зростанні температури підкладки і товщини шару, зменшенні  $\Delta T$ , їх середній розмір в площині плівок зростає. При цьому, для конденсатів, отриманих в однакових умовах, розмір кристалітів визначався також видом матеріалу, що випаровувався. Так, в конденсатах, отриманих при  $T_s = 873$  К, він досягав  $D = 3-4$  мкм при товщині шарів CdTe  $l = 5-6$  мкм [12].

### 3.2 Електричні характеристики сполуки

Типові ВАХ, побудовані у подвійних логарифмічних координатах, та  $\sigma - T$  залежності, зняті на омичній ділянці кривих струм – напруга плівок CdTe, отриманих при різних фізико-технологічних умовах конденсації, наведені на рис. 3.3 [12]. На цих залежностях спостерігалось декілька лінійних ділянок з різним нахилом до осі напруг:  $I - U$ ,  $I - U^2$ ,  $I - U^3$  та  $I - U^4$ . Зміна кутів нахилу ВАХ при підвищенні напруги зміщення є характерною для заповнення моноенергетичних пасток, внаслідок проходження струмів, обмежених просторовим зарядом (СОПЗ) [12].  $\sigma - T$  залежності від досліджених нами структур, в основному, являють собою ряд лінійних ділянок, кут нахилу відносно вісі  $T$  зменшується при зниженні



вимірюваної температури. При низьких температурах спостерігається ділянка з нульовим нахилом, яка, на нашу думку, відповідає насиченню мілких домішок. Така особливість  $\sigma-T$  залежностей є характерною для матеріалу, що містить декілька типів донорних домішок з різними енергіями активації [12].

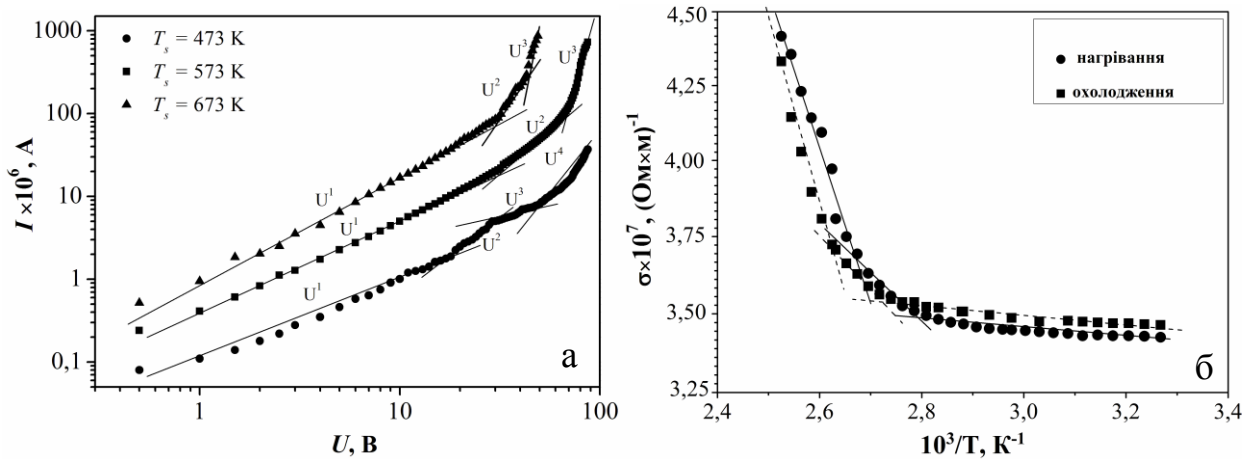


Рис. 3.3. Типові ВАХ структур In/CdTe/Mo, одержані при кімнатній температурі (а), та  $\log \sigma - T$  залежності плівки ZnSe ( $T_s = 673$  К), зняті на омічній ділянці ВАХ (б).

Аналіз їх нахилу відносно вісі температур дає можливість знаходження значень енергії активації домішок [12].

Для вивчення впливу відпалу на електрофізичні характеристики плівок телуриду кадмію нами було проведене дослідження  $\sigma - T$  залежності зразка, як при його нагріванні до температури 350 К, так і при подальшому охолодженні.

При переході від нагріву до охолодження плівки вигляд залежності провідність – температура дещо змінювався, що проявлялося в збільшенні значення енергії активації питомої провідності в області високих температур вимірювання. Цей ефект свідчить про зміну ансамблю ТД у плівці при її відпалі [12].

Аналіз ВАХ СОПЗ та  $\sigma - T$  залежностей дозволив виявити у плівках CdTe, отриманих в різних фізико-технологічних умовах, ряд пасток з найбільш ймовірною глибиною залягання, що складає:  $E_{t1} = 0,22-0,23$  еВ;  $E_{t2} = 0,36$  еВ;  $E_{t3} = 0,60$  еВ,  $E_{t3} = 0,71$  еВ;  $E_{t4} = 1,43-1,51$  еВ. Точність розрахунків глибини залягання пасток не перевищувала  $kT$ , тобто 0,026 еВ при кімнатній температурі.

Концентрація знайдених ЛС лежить в інтервалі  $N_t = (10^{14} - 10^{15}) \text{ см}^{-3}$ . У більшості зразків домінуючими пастками, які в основному визначали вигляд ВАХ СОПЗ, є локалізовані стани з енергією  $E_t = 0,60 \text{ eV}$  [12].

Як показали дослідження, прямі гілки ВАХ ГП In/p-ZnTe/n-CdTe/ITO при низьких напругах зміщення ( $U < 1,5 \text{ В}$ ) описуються експоненціальною залежністю, в той час як при високих ( $U > 20 \text{ В}$ ) вони є суперлінійними у подвійних логарифмічних координатах, що є характерним для інжекційних струмів. Такі особливості  $I$ - $U$ -залежностей звичайно спостерігаються для ГП з високим послідовним опором, коли при підвищенні напруги зміщення контактні механізми струмоперенесення змінюються об'ємними [12].

Прямі гілки темнових ВАХ гетероструктур In/p-ZnTe/n-CdTe/ITO були побудовані у напівлогарифмічному масштабі та наведені на рис. 3.4. Точками позначені отримані експериментальні дані, прямі лінії були проведені методом найменших квадратів з використанням програмного пакету чисельного аналізу Origin Pro 6.5 [12].

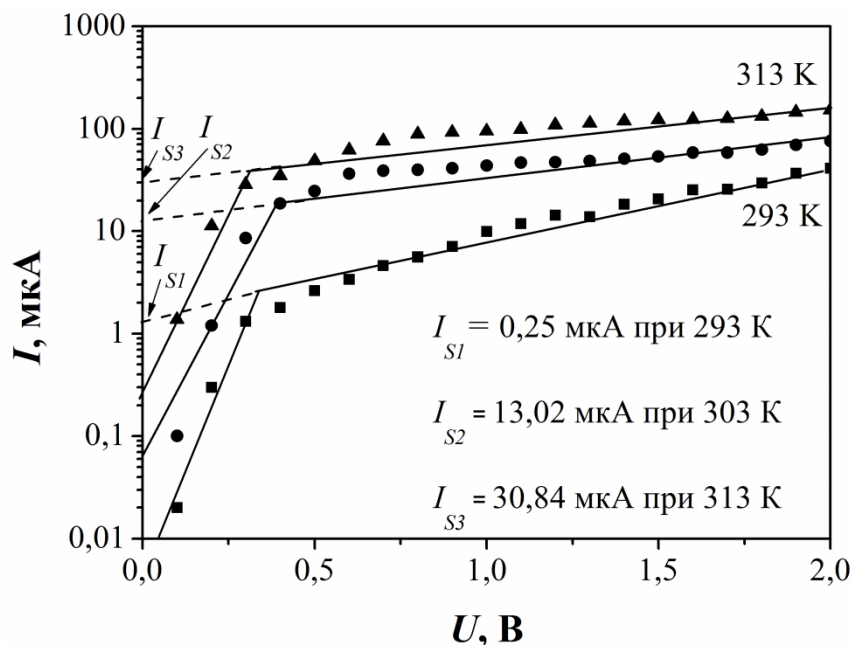


Рис. 3.4. Прямі гілки ВАХ ГП p-ZnTe/n-CdTe, отримані при різних температурах вимірювання.  $T_s(\text{CdTe}) = 573 \text{ К}$

Тип провідності конденсатів, отриманих в ідентичних технологічних умовах, визначений нами в попередніх дослідженнях. Було встановлено, що плівки мають CdTe електронну провідність, а плівки ZnTe – діркову [12].

На ВАХ ГП, наведених у напівлогарифмічному масштабі, спостерігаються дві ділянки з різними кутами нахилу до осі напруги. При нижчих напругах зміщення ( $U < 0,5$  В) для всіх досліджених зразків кут нахилу  $I-U$  - залежностей зменшується при зростанні температури вимірювання. Ця особливість є характерною для термоактиваційних механізмів проходження струму через межу ГП. Навпаки, незалежність кута нахилу ВАХ до осі напруг від температури вимірювання, що спостерігається при  $U > 0,5$  В, є ознакою нетеплових механізмів струмоперенесення через структури [12].

Відомо [12], що механізм проходження струму через ГП визначається якістю межі поділу напівпровідникових матеріалів. При збільшенні кількості поверхневих дефектів на цій межі відбувається зміна механізму перенесення носіїв через перехід. При цьому погіршуються випрямляючі та інші характеристики напівпровідникових приладів. Погіршення якості межі поділу матеріалів, як правило, веде до заміни дифузійного механізму зарядоперенесення на рекомбінаційно - генераційний або тунельний. Таким чином, ідентифікація механізму перенесення заряду через багат шарову структуру дозволяє говорити про якість межі розподілу ГП переходу. Для визначення основних електрофізичних параметрів гетеросистем температурно-залежні ділянки ВАХ лінеаризувалися в координатах  $\log I_s - 1/T$ , в той час як температурно-незалежні – в координатах  $\log I_s' - T$  (рис. 3.5). Далі, з використанням стандартних співвідношень [12] з отриманих прямих за їх нахилом та значеннями, що відсікалися на осі струмів, знаходилися конкретні значення сталих  $A$ ,  $U_{k0}$ ,  $\alpha$  і  $\beta$ . Результати розрахунків систематизовані у таблиці 3.1. Як видно з таблиці, коефіцієнт ідеальності досліджених ГП змінюється в діапазоні  $A = 2,15-2,48$ . Знайдені з ВАХ значення висоти потенціального бар'єра на ГП  $U_{k0} = (2,34-2,39)$  еВ добре

корелюють з розрахованими теоретично:  $U_{k0}$  (теор.) =  $\varphi_{\text{CdSe}} - \varphi_{\text{ZnTe}} = 5,68 - 3,36 = 2,32$  еВ (де  $\varphi$  – робота виходу електрона). При цьому спостерігається збільшення  $U_{k0}$  при підвищенні температури осадження плівки ZnTe. Це може бути обумовлено зміною фазового складу шару ZnTe та стану межі поділу напівпровідників [12].

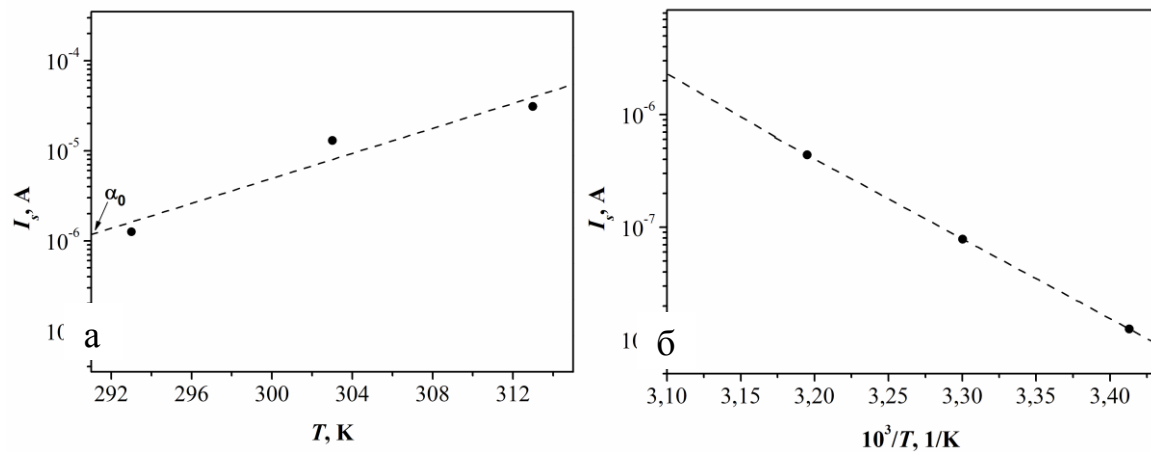


Рис. 3.5. Типові температурні залежності струму насичення  $I_s$  для  $U > 0,5$  В (а) та  $U < 0,5$  В (б) гетеросистеми  $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$ .  $T_s = 673$  К – ZnTe.

Таблиця 3.1.

### Основні електрофізичні параметри ГП $n\text{-ZnTe}/p\text{-CdTe}$

Температура конденсації шару CdTe $T_s$ , К	Коефіцієнт ідеальності $A$	Висота потенційного бар'єру $U_{k0}$ , еВ	Параметр $\alpha$	Параметр $\beta$
573	2,48	2,34	0,95	0,11
673	2,15	2,39	0,95	0,08

Спільний аналіз ВАХ, температурної залежності струму насичення  $I_s$  та сталих, що характеризують струмопереносу в структурі свідчать, що в ГП  $p\text{-ZnTe}/n\text{-CdTe}$  при напругах зміщення  $U < 0,5$  В реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм перенесення носіїв струму, який при  $U > 0,5$  В змінюється тунельно-рекомбінаційним [12].

## ВИСНОВКИ

За результатами роботи було систематизовані знання про морфологічні та електрофізичні властивості, характеристики та методи дослідження напівпровідникових плівок CdTe.

Дослідження морфології поверхні конденсатів вказало на те, що по мірі росту таких термодинамічних умов осадження як температури підкладки та випарника, механізм росту сполуки поступово змінюється з пошарового на стовпчастий з подальшим збільшенням середнього розміру зерна.

Встановлено, що в залежності від режимів отримання можливе формування плівок CdTe з двома типами переважної орієнтації і морфології.

Дослідження темнових ВАХ ГП ZnTe/CdTe показало, що в області напруги зміщення  $U < 0,5$  В у структурах реалізується емісійно-рекомбінаційний механізм струмоперенесення, а вище цієї напруги – тунельно-рекомбінаційний. Коефіцієнт ідеальності ВАХ досліджених ГП змінюється в діапазоні  $A = 2,15\text{--}2,48$ . Найнижче значення цей коефіцієнт ( $A = 2,15$ ) набуває в системах, отриманих при  $T_s = 673$  К. Знайдені з ВАХ значення висоти потенціального бар'єра на ГП  $U_{k0} = (2,34\text{--}2,39)$  еВ непогано корелюють з розрахованими теоретично.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Pure and deep-level doped semiinsulationg CdTe/ P. Hoschl, R. Grill, J. Franc, E. Belas [et all] // *Proced. SPIE.* –2001.-V.4507.- P. 273-281.
2. Preparation of semi-insulating CdTe by post growth annealing/ R. Grill, I. Turkevych, J. Franc, P. Hoschl [et all] // *Proced. SPIE.* –2002.-V.4784. - P. 84-92.
3. Semiinsulating CdTe/ R. Grill, J. Franc, P. Hoschl, E. Belas [et all] // *Nucl. Instr. Methods Physics Research.*-2002.-V.A487.- P. 40-46.
4. Semi-insulating CdTe with a minimum deep level doping/ R. Grill, J. Franc, I. Turkevych, P. Hoschl [et all] // *Phys. Stat.Sol.* - 2005.- V.2, №5.- P. 1489-1494.
5. Thermodynamic properties of defects in CdTe as derived by diffusion experiments/ F. Wagner, H. Wolf, J. Kronenberg, T. Wichert [et all] // *Physica B.*-2007.-V.401-402. - P. 286-290.
6. Electrical properties of CdTe near the melting point/ E. Belas, R. Grill, J. Franc, L. Turjanska [et all] // *Nucl. Instr. Methods Phys. Research.* -2002.- V.A487.- P. 40-46.
7. Takebe T. DLTS studies of deep levels in semiconducting n–CdTe single crystals/ T. Takebe, T. Hirata, J. Saragje// *J. Phys. Chem. Solids.* – 1982. – V.43, №1.– P. 5–12.
8. Takebe T. Detailed characterization of deep centers in CdTe: Photoionization and thermal ionization properties/ T. Takebe, J. Saraie, H. Matsunami // *J. Appl. Phys.*– 1982.– V.53, №1.– P. 457–469.
9. Yokota K. Thermally stimulated currents in p–type CdTe annealed in various atmospheres/ K. Yokota, S. Katayama, T. Yoshikawa // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1982.– V.21, №3.– P. 456–461.
10. Yoshikawa T. Electrical and crystalline properties of un–doped p–type CdTe annealed in vacuum/ T. Yoshikawa, K. Yokota, S. Tamura, S. Katayama // *Technol. Repts. Kansai Univ.* – 1981. – V.22. – P. 67–78.

11. Опанасюк А.С. Структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок сполук  $A_2B_6$  та гетеропереходів на їх основі: дис. докт. фіз.-мат. наук: 01.04.01 / Опанасюк Анатолій Сергійович. – Суми, 2011. – 378 с.
12. Іващенко М.М. Структурні, оптичні та електрофізичні властивості плівок CdSe і ZnSe та гетеропереходів на їх основі: дис. канд. фіз.-мат. Наук: 01.04.01 / Іващенко Максим Миколайович. – Суми, 2014. – 163 с.