РОССИЙСКО-АРМЯНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Ахоян Левон Ашотович

ОПТИМИЗАЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК CdTe, CdS И СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ CdTe/CdS, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ВАКУУМНОГО ИСПАРЕНИЯ И МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Специальность: 01.04.10 – Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель: к.тех.н., доц. Геворкян В.А.

EPEBAH 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ5
ГЛАВА I 16
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР16
§ 1.1 Классификация СЭ, их преимущества и недостатки 17
§ 1.2 Тонкопленочные СЭ 19
§ 1.2.1 Тонкопленочные СЭ на основе аморфного кремния (a-Si) 20
§ 1.2.2 Тонкопленочные СЭ на основе CuInSe ₂ и родственных материалов 21
§ 1.2.3 Тонкопленочные СЭ на основе теллурида кадмия (CdTe) 22
§ 1.2.4 Методы формирования базового слоя CdTe 25
ВЫВОДЫ
ГЛАВА II
МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА 29
§ 2.1 Обоснование выбора методики вакуумного дискретного испарения для
получения пленок CdS и CdTe 29
§ 2.2 Особенности метода вакуумного дискретного испарения для получения
пленок халькогенидных соединений
§ 2.3 Модифицированная экспериментальная установка для осаждения пленок
CdS и CdTe методом вакуумного дискретного испарения
§ 2.3.1 Описание модифицированного устройства для контролируемой и
дискретной подачи испаряемого материала в испаритель
§ 2.3.2 Тигель для испарения осаждаемого материала 36
§ 2.3.3 Устройство для нагрева подложки
§ 2.4 Методика получения пленок CdS, CdTe и ITO 41
§ 2.4.1 Методика получения пленок CdS 41
§ 2.4.2 Методика получения пленок CdTe 43
§ 2.4.3 Методика «хлоридной» обработки пленок CdTe 44

§ 2.4.4 Методика получения пленок ITO 46
§ 2.4.5 Измерительные установки и приборы, которые использовались для
исследования характеристик пленок CdS, CdTe и ITO 46
ВЫВОДЫ
ГЛАВА III
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ОПТИЧЕСКИХ,
МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК
CdS, CdTe И ITO 49
§ 3.1 Влияние температуры осаждения и термоотжига на структурные,
оптические и морфологические свойств пленок CdS, полученные методом
вакуумного дискретного испарения
§ 3.1.1 Исследование кристаллической структуры пленок CdS 50
§ 3.1.2 Исследование оптических характеристик пленок CdS 56
§ 3.1.3 Исследование морфологии и шероховатости поверхности пленок
CdS
§ 3.1.4 Определение элементного состава пленок CdS 60
§ 3.2 Влияние температуры осаждения на структурные, оптические и
морфологические свойств пленок CdTe, полученные методом вакуумного
дискретного испарения
§ 3.2.1 Исследование кристаллической структуры пленок CdTe 62
§ 3.2.2 Исследование оптических характеристик пленок CdTe 68
§ 3.2.3 Исследование морфологии и шероховатости поверхности пленок
CdTe73
§ 3.2.4 Определение элементного состава пленок CdTe 80
§ 3.3 Оптические, электрические и морфологические свойства пленок ITO,
полученных методом магнетронного распыления
§ 3.3.1 Исследование оптических характеристик пленок ITO

§ 3.3.2 Исследование морфологии и шероховатости поверхности пленок ITO83
§ 3.3.3 Исследование электрофизических свойств слоев ITO 86
ВЫВОДЫ
ГЛАВА IV
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СЭ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА n-
CdS/p-CdTe
§ 4.1 Методика получения пленочных СЭ на основе гетероперехода n-CdS/p-
CdTe методом вакуумного дискретного испарения и магнетронного распыления91
§ 4.2 Методика исследования темновых и световых ВАХ гетероперехода n-
CdS/p-CdTe
§ 4.3 Методика измерения темновых и световых ВАХ СЭ на основе
гетероперехода n-CdS/p-CdTe99
§ 4.4 Результаты измерения темновых и световых ВАХ СЭ на основе
гетероперехода n-CdS/p-CdTe 101
ВЫВОДЫ 107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 108
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ 110
ЛИТЕРАТУРА 112

введение

Актуальность темы

В 2010 году солнечными электростанциями была произведена 0.2% от общего объема производства электроэнергии, а в 2014 году оно оставило ~0.8%. Несмотря на небольшой вклад солнечной энергетики в мировую энергетику ожидается, солнечная энергетика будет поставлять ЧТО мирового производства электроэнергии в значительную часть течение ближайших 10 или 20 лет. Кроме того, ожидается, что солнечная энергетика наряду с гидроэнергетикой, станут одним из важнейших возобновляемых источников энергии.

В последнее десятилетие теллурид кадмия (CdTe) представляет большой интерес как один из наиболее перспективных материалов для создания низкозатратных, химически стабильных и эффективных солнечных элементов (СЭ) в промышленных масштабах [1]. Кроме этих преимуществ СЭ на основе CdTe стойкостью, обладают высокой радиационной что делает ИХ перспективными для использования не только в наземных условиях, но и в космосе. С учетом большей экономичности и радиационной стойкости весьма актуальными и значимыми являются исследования пленочных солнечных элементов (СЭ) на основе CdTe, представляющих альтернативу СЭ на основе монокристаллического Si.

СdTe является одним из наиболее привлекательных полупроводниковых материалов, для использования их в качестве активного поглощающего слоя в тонкопленочных СЭ. Это обусловлено тем, что CdTe является прямозонным полупроводниковым материалом с оптимальной шириной запрещенной зоны 1.5 эВ при комнатной температуре и высоким (более $5 \cdot 10^4$ cm⁻¹) коэффициентом поглощения света. Теоретический предел одноэлементных СЭ на основе CdTe составляет более 30% [1] для неконцентрированного солнечного света AM1.5.

Характеристики тонких пленок CdTe сильно зависят от метода их

получения, что играет важную роль в эффективности фотовольтаических преобразователях солнечной энергии. Для осаждения тонких пленок CdTe используются различные технологические методы: метод физического вакуумного напыление [2-4], электроосаждение [5], молекулярно-пучковая эпитаксия [6], металлоорганическое химическое осаждение из газовой фазы [7], сублимация в закрытом объеме (CSS) [8] и методы трафаретной печати [9].

Согласно отчетам First Solar, Inc. они достигли рекордного уровня эффективности 21.5% СЭ, и 18.2% эффективности для солнечных модулей (СМ) [10]. Однако, в открытых публикациях отсутствует информация о методах, которые использует First Solar, Inc. для формирования СЭ. Максимальное значение эффективности СЭ на основе данных, опубликованных в научных журналах работах составляет 16.5% для СЭ с малой активной площадью 1см². СЭ с такой эффективностью получаются с использованием технологии CSS [11].

Основной недостаток, присущий технологии CSS связан с высокой (550-650°С) температурой процесса осаждения. Это требует высокой энергоемкости процесса и дорогостоящих специальных термостойких стеклянных подложек [12]. Поэтому дальнейшее развитие и изучение низкотемпературных методов осаждения качественных слоев CdTe актуально не только с точки зрения снижения стоимости солнечных элементов за счет снижения энергопотребления, но и с точки зрения их использования для производства СЭ на недорогих стеклянных и гибких полимерных подложках. В качестве таких подложек могут использоваться обычные натриево-кальциево-силикатное стекла и полиимидные пленки, позволяющие нагрев до 400-450°C, например полимерные пленки компании DuPont [13].

Следует отметить, что разработки по созданию СЭ на гибких и легких подложках в настоящее время являются весьма востребованными. Практический интерес к СЭ на гибких подложках обусловлен такими его характеристиками как:

- Существенное снижение веса по сравнению с СЭ на основе кремния и СЭ на стеклянных подложках.
- Достижение рекордных значений приведенной мощности, т.е.
 вырабатываемой электрической мощности на единицу веса приборной структуры (для военного и космического использования).

– Возможность монтажа на поверхности любых форм.

Среди перспективных низкотемпературных технологий для изготовления СЭ на основе CdTe наиболее приемлемыми являются метод магнетронного распыления [14, 15] и методы физического вакуумного испарения [16, 17]. Наилучшие результаты на сегодняшний день получены методом вакуумного термического испарения. Этот метод позволяет проводить точный контроль процесса осаждения и обеспечивает возможность автоматизации процесса производства СЭ большой площади.

Однако c помощью ЭТОГО метода трудно получать пленки полупроводниковых соединений А^{II}В^{VI} строго стехиометрического состава изза разницы парциальных давлений компонентов II и VI групп. С этой точки зрения более приемлемым является метод дискретного вакуумного испарения, который представляет собой разновидность метода термического вакуумного испарения, известный в литературе также как метод взрывного испарения. Несмотря на указанные преимущества метода дискретного вакуумного испарения, данный метод для осаждения тонких пленок халькогенидных соединений в литературе малоизучен [18-22].

В СВЯЗИ С указанным выше актуальностью И востребованностью дальнейших разработок низкотемпературных методов создания тонкопленочных СЭ на основе CdTe в диссертационной работе подробно исследованы характеристики пленок CdS и CdTe и СЭ на их основе, полученных низкотемпературным методом вакуумного дискретного испарения и магнетронного распыления.

Цели и задачи работы

Оптимизация характеристик пленок CdS и CdTe и CЭ на их основе, полученных методами вакуумного дискретного испарения и магнетронного распыления.

Для достижения этой цели поставлены и решены следующие задачи:

- 1. Разработана и изготовлена модифицированная экспериментальная установка для получения пленок CdS и CdTe методом вакуумного дискретного испарения.
- Разработаны методики получения пленок CdS и CdTe методом вакуумного дискретного испарения и пленок ITO методом магнетронного распыления.
- 3. Исследованы влияние технологических условий (температуры осаждения и термоотжига) на структурные, оптические, морфологические и электрофизические свойства полученных пленок CdS, CdTe и ITO. Исследован элементный состав пленок CdS и CdTe.
- 4. Разработана методика получения тонкопленочных СЭ на основе гетероперехода CdS/CdTe методом вакуумного дискретного испарения и магнетронного распыления. На основе разработанной методики изготовлены СЭ и исследованы их темновые и световые характеристики.

Краткое содержание глав диссертационной работы

В первой главе диссертационной работы приведен подробный обзор научной литературы, относящаяся к теме диссертации. Приведена классификация СЭ и описаны их преимущества и недостатки. Описаны типы тонкопленочных СЭ на основе a-Si, CdTe, CuInSe₂ и родственных материалов. Описаны методы формирования активного слоя СЭ на основе CdTe.

Вторая глава посвящена методике и технике эксперимента для получения пленок CdS, CdTe и ITO. В первых двух параграфах дано обоснование выбора методики вакуумного дискретного испарения и его особенности для получения

CdS CdTe. пленок И В третьем параграфе приводиться описание модифицированной экспериментальной установки для осаждения пленок CdS и CdTe. В четвертом параграфе описаны методики получения пленок CdS, CdTe ITO. Приводится И описание стандартного метода «поверхностного хлорирования» и разработанной методики «объемного хлорирования» и приборов, которые измерительных установок И использовались для исследования характеристик этих пленок.

В третьей главе приводятся результаты исследований структурных, оптических, морфологических и электрофизических свойств полученных пленок CdS, CdTe и ITO.

В первом параграфе приводятся результаты исследований влияния температуры осаждения и термоотжига на структурные, оптические и морфологические свойств пленок CdS, полученные методом вакуумного дискретного испарения. На основе рентгеноструктурных исследований показано, что все пленки CdS, полученные при разных температурах подложки демонстрируют доминирующий резкий пик при угле дифракции $2\theta = 26.5^{\circ}$, который относится к плоскости (002) гексагональной структуры. Обнаружено, что интенсивность дифракционного пика (002) увеличивается с уменьшением температуры подложки.

По результатам рентгеноструктурного анализа рассчитаны средний размер зерен и структурные параметры пленок поликристаллического CdS. Показано, что термоотжиг в вакууме приводит к значительному увеличению интенсивности доминирующего дифракционного пика (002) и увеличению среднего размера зерен на 5-10%.

Приведены результаты оптических измерений, которые показали, что пленки CdS, полученные при 200°C и 300°C температурах подложки имеет такую же ширину запрещенный зоны, как объемный монокристаллический образец (2.42 эВ). Показано, что термоотжиг пленок практически не проводит к изменению ширины запрещенной зоны.

Приведены результаты атомно-силовой микроскопии (ACM). Эти исследования показали, что шероховатость поверхности пленок составляет 5-8 нм, а средний размер зерен составляет 90 – 100 нм и меняется незначительно при изменении температуры подложки и при термоотжиге.

На основе результатов измерений элементного состава пленок CdS и исходного для напыления материала показано, что предложенный метод вакуумного дискретного испарения позволяет получать пленки, состав которых повторяет состав основных компонентов исходного материала. Результаты этих измерений также показали, что в полученных пленках отсутствуют примеси, которые изначально были обнаружены в исходном материале.

Во втором параграфе приводятся результаты исследований влияния температуры осаждения на структурные, оптические и морфологические свойств пленок CdTe, полученные методом вакуумного дискретного испарения.

Рентгеноструктурные исследования показали, что все пленки CdTe имеют кубическую структуру цинковой обманки и доминирующий резкий пик при угле дифракции $2\theta = 23.8^{\circ}$, который относится к плоскости (111).

На основе рентгеноструктурного анализа определен средний размер зерен и его зависимость от температуры осаждения пленки. Рассчитаны плотность дислокаций и величина микродеформаций, характеризующих совершенство пленок CdTe, полученных при разных температурах подложки. Показано, что пленки с наилучшим совершенством кристаллической решетки получаются при температуре подложки 250°C.

Анализируются результаты оптических измерений спектров отражения и пропускания. Показано, что полученные пленки CdTe имеют ширину запрещенной зоны 1.5 эВ. Рассчитаны величины хвостов Урбаха и определена их зависимость от температуры подложки. Малые значения хвостов Урбаха, также как и рентгеноструктурные исследования подтвердили высокое совершенство кристаллической структуры пленок CdTe.

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследованы шероховатость

и морфология поверхности пленок CdTe. Определены средний размер зерен в зависимости от температуры подложки и температуры испарителя. Определены оптимальные технологические условия, обеспечивающие высокое совершенство кристаллической структуры и максимальный размер кристаллических зерен.

Методом энергодисперсионного рентгеновского анализа определен элементный состав пленок CdTe. Показано, что пленки, полученные методом вакуумного дискретного испарения, повторяют состав основных компонентов исходного материала. Результаты этих измерений также показали, что в пленках CdTe как и в случае пленок CdS отсутствуют примеси, которые изначально были обнаружены в исходном материале.

В третьем параграфе приводятся результаты исследований характеристик пленок ITO, полученных методом магнетронного распыления. Исследовано влияние вакуумного термоотжига на спектры пропускания, электропроводность и морфологию зернистости пленок. Показано, что термоотжиг в диапазоне 325° C - 400°C приводит к увеличению среднего значения пропускания от 82.39 до 82.44% и почти на порядок уменьшению удельного сопротивления (от $13 \cdot 10^{-4}$ до $1.8 \cdot 10^{-4}$ ом см).

В четвертой главе приводятся методика и технологический маршрут формирования структуры СЭ на основе гетероперехода n-CdS/p-CdTe.

В первом параграфе приводиться методика получения пленочных СЭ на основе гетероперехода n-CdS/p-CdTe методом вакуумного дискретного испарения магнетронного распыления. Описывается разработанный И СЭ технологической поэтапного маршрут изготовления В тыльной конфигурации структуры стекло/ITO/n-CdS/p-CdTe/Cu-Au. на основе Описывается методика изготовления омических контактов на основе Cu-Au.

Во втором параграфе представлена разработанная методика определения основных характеристик СЭ (FF, R_{Π} , R_{III} , J_{K3} , V_{XX} , $J_{Makc. MOIII}$, $U_{Makc. MOIII}$) на основе измерений темновых и световых ВАХ.

В третьем параграфе представлена методика измерения темновых и световых ВАХ СЭ на основе гетероперехода n-CdS/p-CdTe. Описывается экспериментальная установка для измерения световых и темновых ВАХ СЭ.

В четвертом параграфе приводятся результаты измерения темновых и световых ВАХ СЭ тыльной конфигурации, полученных предложенным в работе низкотемпературным методом вакуумного дискретного испарения без их хлоридной обработки. Показано, что эффективность таких СЭ составляет 3.84%, что существенно превышает 0.6% эффективность СЭ, полученных методом физического вакуумного испарения. Также показано, что эффективность таких СЭ не уступает эффективности СЭ, полученных высокотемпературным методом сублимации из ограниченного объема.

Научная новизна

- 1. Разработан усовершенствованный метод вакуумного дискретного испарения и впервые этим методом получены пленки халькогенидных соединений CdS и CdTe.
- 2. Определено влияние условий осаждения пленок CdS, CdTe и ITO на их структурные, оптические, морфологические и электрофизические свойства. Определены оптимальные режимы (температура подложки, термоотжига и испарителя) вакуумного дискретного испарения для получения пленок CdS и CdTe с высоким совершенством структуры, характеризующиеся большим размером кристаллических зерен и их доминирующей ориентацией вдоль кристаллографических направлений [002] и [111], соответственно.
- 3. Показано, что предложенный метод вакуумного дискретного испарения позволяет получать пленки CdS и CdTe, элементный состав которых повторяет стехиометрический состав исходного испаряемого материала.
- 4. Впервые проведена физически обоснованная оптимизация конструктивно-технологических решений СЭ, полученных методом

вакуумного дискретного испарения и магнетронным распылением на стеклянных подложках.

Практическая ценность

Разработанна технология вакуумного дискретного испарения, которая позволяет получать тонкопленочные слои халькогенидных соединений CdS и CdTe стехиометрического состава с высоким совершенством кристаллической структуры.

Эта технология являясь низкотемпературной, может быть успешно применена для создания на недорогих (обычных) стеклянных и гибких полимерных подложках различных фоточувствительных полупроводниковых тонкопленочных приборов, таких как фотоприемники и солнечные элементы.

Такие солнечные элементы, созданные на полимерных (полиимидных) подложках благодаря рекордным значениям электрической мощности на единицу веса приборной структуры могут найти военное и космическое применение.

Данная технология может найти также промышленное применение для создания солнечных элементов по ленточной технологии.

Основные научные положения, выносимые на защиту

- Разработана низкотемпературная методика вакуумного дискретного испарения, которая позволяет получать поликристаллические пленки CdS и CdTe стехиометрического состава, характеризующиеся высоким кристаллическим совершенством и крупными размерами кристаллитов, ориентированных вдоль одного кристаллографического направления.
- Установлено, что пленки CdS и CdTe, полученные методом вакуумного дискретного испарения при оптимальных технологических режимах имеют минимальную ширину хвостов Урбаха (локализоанных состояний) и ширину запрещенной зоны, совпадающий с шириной запрещенной зоны объемного материала.

- Показано, что методом магнетронного распыления на низкотемпературную подложку можно осаждать прозрачные слои оксида индия-олова (ITO) с высокой проводимостью за счет их последующего вакуумного термоотжига.
- 4. Разработан технологической маршрут формирования тонкопленочных солнечных элементов на основе структуры стекло/ITO/n-CdS/p-CdTe/Cu-Au методами вакуумного дискретного испарения и магнетронного распыления. Показано, что эффективность таких солнечных элементов, без дополнительной "хлоридной" обработки, существенно больше, чем эффективность солнечных элементов, полученных другими низкотемературными методами.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы обсуждались на научных семинарах РАУ, а также докладывались на следующих научных конференциях и школах:

- Девятая годичная научная конф. РАУ, Ереван, Армения, 2014
- Десятая годичная научная конф. РАУ, Ереван, Армения, 2015
- 10th International Conference on Semiconductor Micro & Nanoelectronics, Yerevan, Armenia, 2015
- 4th International Conference on Chemistry and Chemical Technology, Yerevan, Armenia, 2015
- 6th International Renewable and Clean Energy Conference, Yerevan, Armenia, 2015
- V Международная молодежная научная школа-конференция: "Современные проблемы физики и технологий", НИЯУ МИФИ, Москва, Россиая, 2016
- R&D Center: Renewable Energy Systems and Recycling, Transilvania University of Braşov, Braşov, Romania, 2016

• Научных семинарах кафедры "Технологии материалов и структур электронной техники" РАУ, Ереван, Армения, 2014-2017

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 5 работ, список которых приведен в конце диссертации.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованной литературы. Текст изложен на 122 страницах, содержит 40 рисунков и 10 таблиц.

ГЛАВА І

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Общемировой объём первичной энергии в 2014 году составил 13'700 миллионов тонн в нефтяном эквиваленте, который составляет примерно 159'000 ТВт-ч. Около 81% этой энергии было обеспечено за счет нефти, газа и угля [23]. 15% этой энергии (~23'900 ТВт-ч) было потреблено в виде электричества. Электричество в основном производится электростанциями на ископаемом топливе (66.7%), а также на ядерном топливе (10.6%) и гидроэлектростанциями (16.4%), в то время как все другие источники (ветер, солнечная энергия, биотопливо и траты на энергетических установках) вносят 6.3% вклада.

Согласно отчету ЕРІА [2] в 2014 году кумулятивная установленная мощность солнечных электростанций составила 178.4 ГВт. Предполагая, что солнечный модуль мощностью 1 КВт в течении одного года может производить 1000 КВт-ч электрической энергии, можно оценить, что в 2014 году солнечными электростанциями была выработана 178 ТВт-ч электрической энергии. Объединением всех этих данных можно оценить вклад солнечных модулей в мировом производстве электрической энергии.

В 2010 году солнечными электростанциями была произведена 0.2% от общего объема производства электроэнергии, а в 2014 году оно оставило ~0.8%. Несмотря на небольшой вклад солнечной энергетики в мировую энергетику ожидается, что солнечная энергетика будет поставлять часть значительную мирового производства электроэнергии в течение ближайших 10 или 20 лет. Кроме того, ожидается, что солнечная энергетика наряду с гидроэнергетикой, станут одним из важнейших возобновляемых источников Эти ожидания обусловлены энергии. нижеприведенными особенностями солнечной энергетики:

- солнце, как источник энергии доступен в течение следующих 10 млрд.

лет

- почти все типы энергетических ресурсов на земле являются своего рода производными от солнечного света (нефть, газ, ветер, дождь, волны и т.д.). Почему бы не взять эту энергию прямо из источника?
- энергия солнца, которая достигает поверхности земли каждый год 10'000 раз больше, чем ежегодный мировой спрос на первичную энергию
- солнечная энергетика не загрязняет окружающую среду и не выделяет парниковые газы
- стоимость солнечных модулей (СМ) и установок быстро падает, делая технологию более и более привлекательным

Следующие данные являются оценками, иллюстрирующие потенциал солнечной энергетики и порядок величины себестоимости и площадей для производства солнечной энергии. К концу 2014 года солнечные электростанции с суммарной мощность 178.4 ГВт были установлены по всему миру [24]. Это примерно 0.17м² на одного человека (3 листа бумаги А4 формата). Для того, чтобы покрыть мировой спрос электроэнергии с использованием СМ на основе сегодняшних технологий необходимо примерно 22м² на одного человека. На сегодняшний день себестоимость СМ составляет 0.55\$/Вт [25]. Таким образом, стоимости СМ с площадью 22м² составляет 1'800 \$ при средней окупаемости этих затрат в течение 6-7 лет. Доля использования солнечной энергии в ближайшем будущем будет зависеть от таких аспектов, как: могут быть получены дешевые модули, какова реальная стоимость хранения И электроэнергии, цена на транспортировки ископаемое топливо, новые источники энергии (например, термоядерное деление) и другие.

§ 1.1 Классификация СЭ, их преимущества и недостатки

В солнечных элементах (СЭ) солнечная энергия непосредственно преобразуется в электрическую энергию. Для получения необходимого

напряжения и тока СЭ соединяются в определенной последовательности, образуя так называемый СМ. Классификацию СЭ можно проводить по интенсивности собирания света, по толщине и кристаллической структуре слоев, по их химическому составу и т. д.

По интенсивности собирания света СЭ бывают с концентрацией и без концентрации солнечного излучения. Безконцентраторные СЭ не имеют специальных устройств для собирания света и поглощают только то количество света, которое падает на их активную поверхность. Концентраторные солнечные элементы имеют специальные устройства (зеркала или линзы), которые увеличивают плотность светового потока падающий на СЭ. Степень концентрации зависит от типа СЭ. Для кремниевых СЭ степень концентрации составляет несколько десятков раз, а для каскадных СЭ (на основе A^{III}B^V) составляет несколько сот раз. В зависимости OT поглощающего полупроводникового материала СЭ подразделяются на кремниевые, на основе А^{III}В^V, А^{II}В^{VI} (в основном CdTe) и А^IВ^{III}С^{VI}₂. В зависимости от толщины полупроводникового светопоглощающего материала (активного слоя) СЭ подразделяются на тонкопленочные и в виде тонких пластин. Тонкопленочные СЭ имеют толщину в несколько мкм, а СЭ на основе тонких пластин - в десятки или сотни мкм.

По кристалличности активного слоя СЭ подразделяются на монокристаллические, поликристаллические, нанокристаллические. В монокристаллических СЭ используется тонкие пластины в виде цельного монокристалла. В поли- и нанокристаллические СЭ в качестве поглощающего слоя используется полупроводниковый материал состоящий из кристаллитов с различной ориентацией, структурой и формой. Размеры этих кристалликов составляют от 1 до 1000 мкм для поликристаллических СЭ, менее 1 мкм –

нанокристаллических [26-31].

Наиболее удобным является классификация СЭ по материалу поглощающего слоя (рис. 1.1), поскольку это удобно для понимания и описания физических явлений, возникающих в СЭ и определяющих их эффективность.



Рис. 1.1. Классификация СЭ в зависимости от материала поглощающего слоя.

§ 1.2 Тонкопленочные СЭ

В настоящее время около 80-85% производства солнечных батарей приходится на кремниевые кристаллические и поликристаллические модули. По мнению специалистов будущее развитие СЭ будет определяться тонкопленочной технологией. Это обусловлено такими преимуществами тонкопленочных солнечных элементов как:

- Низкая стоимость
- Малый расход материала
- Малое потребление энергии на производство
- Более короткий период окупаемости
- Устойчивость к радиации
- Возможность использования простых и дешевых подложек (стекло, тонкая металлическая фольга)

- Возможность создания СЭ на гибких подложках
- Хорошо работают даже при рассеянном свете, поэтому суммарная годовая выработка мощности на 10-15% больше, чем у кристаллических модулей.
- При высокой температуре тонкопленочные СЭ показывают большую эффективность, по этому более пригодна для странах с жарким климатом

Следует отметить, что в настоящее время весьма актуальными и востребованными являются разработки по созданию СЭ на гибких и легких полимерных подложках. Практический интерес к СЭ на гибких подложках обусловлен такими его характеристиками как:

- Снижение веса на 95% по сравнению с СЭ на основе кремния
- Достижение рекордных значений приведенной мощности, т.е.
 электрической мощности на единицу веса приборной структуры (для военного и космического использования)

- Возможность монтажа на поверхности любых форм.

В качестве полупроводникового абсорбера обычно используется аморфный кремний (a-Si) или поликристаллический теллурид кадмия (CdTe), селениды меди-индия (CIS) и меди-индия-галлия (CIGS).

§ 1.2.1 Тонкопленочные СЭ на основе аморфного кремния (a-Si)

Подходящим аморфным материалом в качестве поглощающего слоя в СЭ является a-Si (аморфный кремний). Значение его запрещенной зоны можно менять путем легирования водородом (гидрогенизация).

Наиболее распространенными являются аморфные кремниевые СЭ с p-i-nструктурой. Такие структуры можно изготавливать на тонкой металлической фольге и металлизированных полимерных пленках для создания гибких СЭ.

Основным недостатком a-Si CЭ является их сильная деградация под

действием солнечного света, обусловленный эффектом Стейблера-Вронского [30]. При воздействии солнечного света на a-Si CЭ в нем возникают метастабильные дефекты, обусловленные изменением электронных состояний вблизи валентной зоны и формированием соответствующих "колебательных связей (danling bonds)". Как правило, a-Si CЭ характеризуются уже стабилизированными параметрами, которые измеряются после их эксплуатации в течении не менее чем 1000 часов.

Производство a-Si CЭ находится уже на достаточно высоком технологическом уровне. В качестве основного технологического процесса используется тонкопленочная технология плазменно-поддерживаемого осаждения химических паров из кремний и германий содержащих смесей (SiH₄, Si₂H₆, GeH₄).

§ 1.2.2 Тонкопленочные СЭ на основе CuInSe₂ и родственных материалов

Многокомпонентные полупроводниковые соединения со структурой халькопирита (в особенности CuInSe₂) являются перспективным материалом в качестве поглощающего слоя в СЭ [32-47]. Это обусловлено такими его свойствами, как:

- возможность изменения многокомпонентного соединения Cu(In,Ga)(S,Se)₂ в пределах 1.0 2.4 эВ [38,39]. Это позволяет выбирать оптимальное значение ширины запрещенной зоны (1.2 1.6 эВ) для получения максимального КПД
- большие значение показателя поглощения (3·10⁵ 6·10⁵ см⁻¹), т.е.
 возможность использования очень тонких активных слоев (3 5 мкм)
 [40,41], сравнимых с диффузионной длиной неосновных носителей заряда

- возможность формирования слоев CuInSe2 и Cu(In,Ga)Se₂ различными методами на промышленном технологическом оборудовании с КПД 14 17 % [42-45]
- стабильность характеристик и высокая радиационная стойкость [40,41]
- низкая себестоимость. Для производства СЭ с мощностью 1.0 кВт расходуется примерно 80г соединения Cu(In,Ga)Se₂. Существуют различные методы формирования слоя CuInSe₂. Это такие методы, как: соиспарение из нескольких источников, электроосаждение, селенизация Cu-In пленок, осаждение из физических и химических паров. Наилучшие результаты получаются при использовании метода соиспарения составных элементов соединения и при селенизация предварительно нанесенных Cu-In пленок.

Средняя эффективность экспериментальных СЭ составляет 17 % для Cu(In,Ga)Se₂ (при рекордной эффективности в 19.2 %) и CM 12-14 % [42-45]. Заметим, что рекордная эффективность достигается на СЭ малой площади (менее 1.0 см²).

СЭ на основе соединения CuInSe₂ имеют большой потенциал для увеличения эффективности на больших площадях за счет усовершенствования технологических операций и нахождения оптимальных технологических условий.

§ 1.2.3 Тонкопленочные СЭ на основе теллурида кадмия (CdTe)

СdTe является весьма перспективным материалом для создания эффективных тонкопленочных СЭ благодаря оптимальной ширине запрещенной зоны 1.5 эВ и большим значением коэффициента поглощения [46-49].

Исследовались различные фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) на основе CdTe, а именно, ФЭП на барьере Шоттки, на гомо- и гетеропереходах, в сочетании с Cu₂Te, CdS и прозрачным проводящим оксидом индия-олова (ITO). Наилучшие результаты получены для CЭ на основе гетеропереходов n-CdS/p-CdTe [49].

На рис. 1.2 показана зонная диаграмма тонкопленочного СЭ на основе гетероперехода n-CdS/p-CdTe. Одним из методов исследования зонной диаграммы является метод профилирования по глубине (англ. sputter depth profiling) гетероперехода [50].



Рис. 1.2. Зонная диаграмма тонкопленочного СЭ на основе гетероперехода n-CdS/p-CdTe.

Эти исследования показали, что на границе гетероперехода нету разрыва зоны проводимости [50, 51].

На сегодняшний день наибольшее значение напряжения холостого хода для СЭ на основе CdS/CdTe составляет около 1 В [52].

СЭ на основе гетеросистемы CdS/CdTe бывают двух конфигураций: «тыльной» и «фронтальной». На рис. 1.3 представлено схематическое изображение поперечного сечения тонкопленочного СЭ на основе гетеросистемы CdS/CdTe в этих конфигурациях. При «тыльный» конфигурации сперва формируется контакт прозрачного проводящего оксида



Рис. 1.3. Схематическое изображение поперечного сечения тонкопленочного СЭ на основе гетеросистемы CdS/CdTe в «тыльной» (слева) и «фронтальной» (справа) конфигурациях.

(англ. transparent conducting oxide или TCO) и заканчивается непрозрачным металлическим контактом. При «фронтальной» конфигурации слои формируются обратным чередованием.

Порядок роста слоев имеет важное значение, а именно от порядка роста зависят как желательные, так и нежелательные химические реакции и процессы диффузии между слоями. Как правило, взаимная диффузия между слоями CdS CdTe В какой-то степени является полезным. При «фронтальной» И конфигурации процессе термообработки происходит В нежелательная диффузия металла в слой CdTe и CdS, что отрицательно влияет на характеристики гетероперехода CdS/CdTe. Поэтому более предпочтительными являются СЭ «тыльной» конфигурации, которые имеют более высокую эффективность преобразования.

§ 1.2.4 Методы формирования базового слоя CdTe

Формирование СЭ «тыльной» конфигурации на основе CdTe начинается с осаждения слоя TCO, который служит в качестве фронтального контакта (см. рис. 1.3). Слой TCO обычно осаждают методом магнетронного распыления. Для осаждения базового слоя CdTe используются различные методы, которые подробно описаны в работах [46, 53-55]. Среди этих методов осаждения наиболее перспективными, обеспечивающими большие значения эффективности преобразования являются методы вакуумного физического осаждения (PVD) и метод сублимации из закрытого объема (CSS). Эти методы осаждения схематически представлены на рис. 1.4.

§ 1.2.4.1 Вакуумное физическое осаждение

Вакуумное физическое осаждение (англ. physical vapor deposition или PVD) относится к низкотемпературным методам осаждения (рис. 1.4, а). Осаждение пленок CdTe из паровой фазы происходит на основе обратимой равновесной реакции Cd + $1/2Te_2 \Leftrightarrow$ CdTe между парами Cd и Te₂ и твердым веществом из CdTe. Как следствие, CdTe может осаждаться путем совместного испарения из элементарных источников Cd и Te, путем прямой сублимацией из источника CdTe. Конгруэнтная сублимация соединения CdTe фиксирует состав газовой фазы для осаждения из источника CdTe, а относительно низкое давление паров CdTe по сравнению с элементарными Cd и Te способствует осаждению однофазных твердых пленок в широком диапазоне температур подложки.

Наиболее используемым является метод сублимации соединения CdTe, который осуществляется из открытого тигля или из эффузионной ячейки Кнудсена. При эффузионном испарении скорость осаждения и однородность

поступающих на подложку осаждаемых компонентов контролируются температурой источника и подложки, геометрией эффузионной ячейки, расстоянием между источником и подложкой и давлением [56, 57].

При температуре подложки примерно 100°С коэффициенты прилипания Cd Те близки к единице. При более высоких температурах подложки И коэффициенты прилипания Cd и Te уменьшаются, что приводит к более низкой скорости осаждения. Это определяет предел температуры подложки 400°С при осаждении CdTe. Пленки демонстрируют доминирующую (111) ориентацию. Средний размер зерен пленок зависит от толщины пленки и температуры подложки; например для пленок толщиной 2 мкм средний диаметр зерен 100°С. Увеличение около 100 HM температуре подложки составляет температуры подложки приводит к увеличению среднего размера зерен. Процесс вакуумного физического осаждения подробно описан в работах [58-60].

§ 1.2.4.2 Сублимация из закрытого объема

Сублимация из закрытого объема (англ. closed-space sublimation или CSS) в отличие метода вакуумного физического осаждения относится OT К высокотемпературным методам формирования пленок CdTe (рис. 1.4, б). Процесс осаждения осуществляется при температурах подложки выше 500°С. Как было отмечено, в вакууме при таких температурах происходит реиспарение Cd и Te с поверхности растущего слоя CdTe. Процесс реиспарения может быть исключен, если процесс осаждения проводить при давлении примерно 1 мм. рт. ст. Повышение давления от 10⁻⁶ мм. рт. ст до 1 мм. рт. ст приводит к снижению диффузионного переноса компонентов от источника к подложке. Поэтому, для обеспечения нормальных скоростей роста пленки

источник и подложка располагают очень близко друг к другу.

В технологии CSS исходный материал CdTe помещается в держатель, имеющий такую же площадь, что и подложка. Источник и подложка отделены друг от друга с помощью изолирующей прокладки для обеспечения разности температур. Процесс осаждения обычно проводится в среде инертных газов, таких как Ar или He. Небольшое парциальное давление O₂, по-видимому, имеет решающее значение для получения высококачественных пленок CdTe. Пленки, полученные при температуре свыше 550°C имеют поликристаллическую структуру. Зерна поликристаллической структуры ориентированы хаотично и имеют средний размер порядка 1 - 2 мкм, сравнимый с толщиной пленки. Процесс сублимации из закрытого объема подробно описан в работах [61-66].

Наилучшие показатели эффективности СЭ получаются при формировании базового слоя CdTe методом сублимации из закрытого объема.



Рис. 1.4. Схематические представления методов а) физическое осаждение из паровой фазы (PVD) и б) сублимация из закрытого объема (CSS) для осаждения тонкопленочных слоев CdTe.

выводы

Исходя из вышеприведенных литературных данных проанализируем преимущества и недостатки тонкопленочных СЭ на основе CdTe: Преимущества:

- СdТе является одним из наиболее перспективных полупроводниковых материалов для создания низкозатратных, химически стабильных и эффективных СЭ.
- Радиационная стойкость, что делает их востребованными для космического применения
- Возможность достижения больших значений эффективности (больше чем 30%)
- Малый расход полупроводниковых материалов в сто раз меньше, чем для кремниевых СЭ
- Большой срок эксплуатации СЭ (25 лет и более)
- Возможность промышленного производства СЭ с использованием рулонной технологии
- Малое потребление энергии на производство
- Более короткий период окупаемости
- Возможность использования простых и дешевых подложек (стекло, тонкая металлическая фольга)
- Возможность создания СЭ на гибких полиимидных подложках и ссущественное снижение веса (более чем на 95%) по сравнению с СЭ на основе кремния
- Достижение рекордных значений приведенной мощности, т.е. вырабатываемой электрической мощности на единицу веса приборной структуры (для военного и космического использования).

Недостатки тонкопленочных СЭ на основе CdTe:

- Используются компоненты, представляющие угрозу для окружающей среды, что требудет разработки дополнительной технологии для утилизации СЭ посе их срока эксплуатации
- Ограниченное количество Cd и Te для их применения в тераваттной энергетике

ГЛАВА II МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данном разделе рассматриваются методика И основное экспериментальное оборудование, которое использовалось при выполнении работы. диссертационной Детально описывается метод вакуумного испарения, который дискретного впервые применялся нами ДЛЯ низкотемпературного осаждения базовых слоев халькогенидных соединений CdS и CdTe, применительно к получению на их основе СЭ. Рассматривается также методика магнетронного распыления для получения прозрачных токопроводящих слоев оксида индия-олова (ITO), который использовался как контактный слой в изготовленных нами СЭ. Рассматриваются характеристики измерительных установок И приборов, которые использовались ДЛЯ исследования свойств пленок CdS, CdTe и ITO.

§ 2.1 Обоснование выбора методики вакуумного дискретного испарения для получения пленок CdS и CdTe

Работа посвящена разработке физико-технологических основ формирования низкотемпературных методов оптимизированных наноразмерных гетеросистем CdTe/CdS, приемлемых для создания эффективных солнечных элементов (СЭ) на разных, в том числе и на гибких подложках, а также разработке и реализации прогрессивной методологии моделирования фотоэлектрических процессов для оптимизации конструктивнотехнологических решений тонкопленочных халькогенидных полупроводниковых структур СЭ.

Тонкопленочный теллурид кадмия (CdTe) в настоящее время рассматривается как один из наиболее перспективных полупроводниковых материалов для разработки эффективных и дешевых СЭ. В наземных условиях СЭ на основе базового слоя CdTe имеют максимальный среди однопереходных

полупроводниковых СЭ теоретический коэффициент полезного действия (КПД) — свыше 30% [67]. Как уже отмечалось в главе I, с учетом большей экономичности и радиационной стойкости весьма актуальными и востребованными являются исследования пленочных СЭ на основе CdTe, представляющих альтернативу СЭ на основе моно- и поликристаллического Si и GaAs при использовании не только в наземных, но и в заатмосферных условиях [68]. Это обусловлено такими преимуществами тонкопленочных солнечных элементов как:

- Низкая стоимость
- Малый расход материала
- Малые производственные энергозатраты
- Более короткий период окупаемости
- Устойчивость к радиации
- Возможность использования простых и дешевых подложек (стекло, тонкая металлическая фольга, полимер и др.)
- Возможность создания СЭ на гибких подложках

В последние годы в связи с интенсивным развитием рынка фотовольтаических преобразователей (ФВП) важное место начали занимать также и ФВП на основе гибких и легких подложек. Практический интерес к гибким ФВП обусловлен такими его положительными особенностями как:

- Существенно малый вес по сравнению с традиционными ФВП на основе кремния
- Рекордные значения приведенной мощности, т.е. вырабатываемой
 электрической мощности на единицу веса приборной структуры (для военного и космического использования)
- Возможность монтажа на не плоские поверхности

Основным направлением увеличения приведенной мощности пленочных ФВП на основе CdS/CdTe является замена стеклянной подложки на легкую гибкую подложку. Это обусловлено тем, что вес стеклянной подложки, которая

обычно используется в конструкции пленочного ФВП составляет 95% от веса всей приборной структуры. В настоящее время ряд западных фирм начали толщиной производить прозрачные полиимидные пленки 7-10 МКМ, обладающие термостабильностью до 450°С. Это позволяет формировать гибкие ФВП на основе CdS/CdTe так называемой тыльной конфигурации, при которой ФВП освещается со стороны прозрачной подложки. Замена массивной стеклянной подложки на тонкую полиимидную пленку с существенно отличающимися теплофизическими и механическими свойствами неизбежно приводит к необходимости оптимизации фотоэлектрического преобразования в гибких ФВП на основе CdS/CdTe тыльной конфигурации.

В настоящее время максимальная эффективность ФВП на основе CdTe достигается при использовании метода сублимации CdTe из ограниченного объема (CSS - close space sublimation) при высоких температурах подложки 550° C- 650° C. Такая технология неприемлема для получения ФВП как на недорогих (низкотемпературных) стеклянных подложках, так и на гибких подложках в качестве которых используются полиимидные пленки, допускающие нагрев лишь до 450° C. Для создания ФВП на гибких подложках необходимо применять низкотемпературные методы осаждения не только пленок CdTe, но и всех остальных гетероструктурных слоев ФВП.

Среди перспективных низкотемпературных методов для производства ФВП на основе CdTe наиболее приемлемыми являются методы магнетронного распыления [14, 15] и физического вакуумного испарения [16, 17]. Из этих двух методов наилучшие результаты получены с использованием метода вакуумного термического испарения, так как этот метод обеспечивает возможность формирования более совершенных и более бездефектных слоев по сравнению с методом магнетронного распыления. Данному методу присущи также точный контроль температуры подложки в процессе напыления, возможность проводить осаждение на большие площади, возможность автоматизации

процесса для массового производства, а также возможность использования технологии ленточного (roll-to-roll) производства.

Несмотря на отмеченные выше положительные особенности метода вакуумного термического испарения, данным методом трудно получать пленки полупроводниковых соединений A₂B₆ строго стехиометрического состава из-за большого отличия парциальных давлений исходных компонентов II-ой и VI-ой приемлемым ДЛЯ получения пленок соединений А₂B₆ группы. Более представляется метод вакуумного дискретного испарения, являющийся разновидностью метода термического вакуумного испарения, известного также в литературе как метод взрывного испарения (flash evaporation). Однако, несмотря на привлекательность данного метода для получения пленок стехиометрического состава, в литературе очень ограниченное количество работ посвящено применению этого метода для осаждения тонких пленок халькогенидных соединений, в частности CdS и CdTe [18-22]. В связи с этим основной целью работы являлась разработка низкотемпературных методов, а вакуумного дискретного испарения И магнетронного именно метода распыления для формирования и исследования базовых слоев CdS и CdTe, a также ITO с целю их применения для создания высокоэффективных тонкопленочных СЭ.

§ 2.2 Особенности метода вакуумного дискретного испарения для получения пленок халькогенидных соединений

Сущность метода вакуумного дискретного испарения в его традиционном исполнении [69] заключается в том, что испаряемое полупроводниковое соединение, например, A_3B_5 или A_2B_6 в виде порошка, состоящего из маленьких частиц, непрерывно падает в нагреватель, температура которого достаточна для испарения наименее летучего компонента. Основными параметрами, влияющими на процесс испарения являются: температура испарителя, размер частиц и скорость их поступления в испаритель.

Когда мелкие частицы измельченного халькогенидного материала, компоненты которого имеют различные парциальные давления паров, падают в предварительно разогретый нагреватель, то происходит ИХ сильная диссоциация (сублимация) и в первую очередь испаряется компонент с большой упругостью пара.

Если температура испарителя очень высока, то частица нагревается очень неравномерно, перегреваясь в точке контакта с испарителем, при этом происходит «взрывообразное испарение» и частица выбрасывается из испарителя, испарившись не полностью. Если температура испарителя ниже чем температура испарения наименее летучие компоненты, то в испарителе будет происходить накопление этой компоненты и нарушение стехиометрии напыляемой пленки. Обычно температуру испарителя выбирают выше, чем температура испарения наименее летучей компоненты и в то же время не слишком высоким, чтобы избежать взрывного испарения, который зависит не только от температуры испарителя, но и от размеров частиц.

Поскольку частицы имеют различные размеры и падают случайным образом, то в каждый момент времени в нагревателе находятся частицы, которые имеют различную температуру и соответственно находятся на разных стадиях испарения компонентов, из которых они состоят. Одновременное присутствие большого количества таких частиц в нагревателе обеспечивает в среднем одинаковые потоки паров испаряемых компонентов и, следовательно, стехиометрический состав осаждаемой пленки.

Заметим, что важным параметром, влияющим на стехиометрический состав пленки, является также и скорость поступления частиц в испаритель. При большой скорости поступления частиц в испаритель будет происходить их накопление в испарителе, что приводит к нарушению стехиометрического состава пленки.

Таким образом, все три параметра, а именно, температура испарителя, размер частиц и скорость их поступления в испаритель взаимосвязаны, что

затрудняет оптимальный подбор этих параметров, обеспечивающий стехиометрический состав осаждаемой пленки.

Нами разработано модифицированное устройство, которое позволяет обойти эти недостатки, присущие традиционному методу вакуумного дискретного испарения. Это достигается за счет того, что подача частиц осаждаемого материала в испаритель осуществляется дискретным образом в строго дозированном количестве, исходя из температуры испарителя и размеров частиц. Подробное описание устройства и принцип его работы приведено в следующем параграфе.

Данный метод был успешно использован нами в работах [18,70] для осаждения тонких пленок CdS и CdTe, соответственно. Как было показано, полученные пленки CdS и CdTe отличаются высоким совершенством кристаллической решетки и значением ширины запрещенной зоны, совпадающей со значением ширины запрещенной зоны объемного материала.

§ 2.3 Модифицированная экспериментальная установка для осаждения пленок CdS и CdTe методом вакуумного дискретного испарения

Описанный выше метод вакуумного дискретного испарения нами впервые использовался для осаждения пленок CdS и CdTe стехиометрического состава. Для реализации данного метода была разработана И изготовлена модифицированная разновидность установки вакуумного дискретного испарения. Установка собрана на основе заводского лабораторного вакуумного универсального поста ВУП-5М.

На рис. 2.1 приведено схематическое изображение модифицированной установки вакуумного дискретного испарения, состоящей из:

- Модифицированного устройства для контролируемой и дискретной подачи испаряемого материала в испаритель
- Тигля для испарения осаждаемого материала
- Устройства для нагрева подложки



Рис. 2.1. Схематическое изображение модифицированной установки вакуумного дискретного испарения.

§ 2.3.1 Описание модифицированного устройства для контролируемой и дискретной подачи испаряемого материала в испаритель

На рис. 2.2 представлен а) схематический чертеж и б) фотографическое изображение модифицированного устройства для контролируемой и дискретной подачи испаряемого материала в испаритель.

Устройство состоит из бункера 1 для размещения частиц испаряемого материала с выходным отверстием 12, открытие и закрытие которого осуществляется с помощью перемещения стального стержня 3 вверх и вниз. При перемещении стержня вверх открывается выходное отверстие бункера 12 и происходит подача испаряемых частиц в испаритель, а при перемещении вниз отверстие закрывается и подача частиц прекращается. Перемещение стержня производится с помощью электромагнита 6 путем подачи на него импульсов тока. Длительность открытия и закрытия выходного отверстия, то есть контроль количества частиц поступающих в испаритель управляется С помощью периода длительности импульсов И тока, подаваемых на электромагнит 6.

Количество частиц поступающих в испаритель контролируется также степенью открытия выходного отверстия 12, которое регулируется с помощью

винта регулировки хода перемещения стержня-3.





б)

Рис. 2.2. а) Схематический чертеж модифицированного устройства для контролируемой и дискретной подачи испаряемого материала в испаритель. 1 - бункер, 2 – кристаллики испаряемого материала, 3 – стержень, 4 – направляющие для вертикального перемещения стержня-3, 5 - пружина, 6 - электромагнит, 7 - электрические провода для питания электромагнита, 8 - вывод электрических проводов электромагнита, 9 – защитный корпус, 10 – винт регулировки хода перемещения стержня-3 , 11 – изолятор, 12 – выходное отверстие бункера, 13 – отверстие для загрузки частиц испаряемого материала в бункер-1; б) Фотографическое изображение устройства.

a)

§ 2.3.2 Тигель для испарения осаждаемого материала

Для осаждения пленок CdTe и CdS использовались тигли, изготовленные из молибденового листа толщиной 0.25 мм. Результаты экспериментов показали, что однородность пленки сильно зависит от формы тигля и его размеров. Было установлено, что наиболее оптимальным, обеспечивающий однородную толщину пленки является тигель, изготовленный в виде прямоугольной глубокой коробки с размерами Ш=4мм, Д=7мм, В=7мм, схематический чертеж
и фотографическое изображение которого показаны на рис.2.3 а) и рис.2.3 б), соответственно. Кроме этого, тигель такой конфигурации и с такими размерами позволил почти полностью исключить выбросы частиц из испарителя при их взрывном испарении, что является важным условием для обеспечения стехиометрического состава осаждаемой пленки.







Рис. 2.3. а) Схематический вид конфигурации тигля для испарения осаждаемого материала: 1-коробка тигля с размерами Ш=4мм, Д=7мм, В=7мм, 2 - ножки для установления тигля и для пропускания через него электрического тока; б) Фотографическое изображение тигля.

Как было отмечено важным параметром, влияющим выше, на пленок CdTe и CdS стехиометрический состав осаждаемых является температура тигля. В нашем случае нагрев тигля осуществлялся резистивным методом за счет пропускания через него электрического тока. Величина электрического тока контролировалась с помощью переменного сопротивления (задатчика) в электрической цепи питания тигля.

Для установления нужной нам температуры тигля была измерена зависимость температуры тигля от показания задатчика (см. рис. 2.4). Температура тигля измерялось с помощью хромель-алюмелевой термопары.

Нужная температура тигля устанавливалась на основе зависимости представленной на рис. 2.4.



Рис. 2.4. Зависимость температуры тигля от показания задатчика.

§ 2.3.3 Устройство для нагрева подложки

Для исследования зависимости характеристик пленок CdTe и CdS от температуры подложки и от температуры последующего термоотжига было изготовлено специальное устройство для нагрева подложки, состоящее из нагревателя подложки и системы его программного управления и контроля относительно заданной температуры с точностью ±1 градус.

Схематический чертеж и фотографическое изображение нагревателя подложки показаны на рис.2.5 а) и рис.2.5 б), соответственно. Нагреватель подложки состоит из сапфировой пластины (3), на которую крепится подложка прижимным методом с помощью пружины (11). Нагрев сапфировой пластины (3), соответственно и подложки, осуществляется резистивным методом, с помощью нагревательной спирали (2), которая изолирована от основания (9) и корпуса (10) с помощью кварцевого изолятора (5). Сапфировая пластина (3), благодаря высокой теплопроводимости, обеспечивает ee равномерное распределение тепла по поверхности подложки. Для уменьшения нагрева основания (9), за счет отражения инфракрасного теплового излучения,

использовались тепловые экраны из пластин нержавеющей стали с зеркальнополированной поверхностью (7).



Рис. 2.5. а) Схематический чертеж устройства для нагрева подложки. 1 - подложка, 2 - нагревательная спираль, 3 - сапфировая пластина для установления подложки, 4 - термопара, 5 - изолятор, 6 - крепежный винт, 7 - тепловые экраны, 8 - кварцевая основа для нагревательной спирали, 9 - основание, 10 - корпус, 11 – прижимающая пружина, 12 - держатели тепловых экранов. б) Фотографическое изображение нагревателя.

Температура в непосредственной близости от нагревательной спирали регистрировалась и контролировалась с помощью термопары (4).

Для программного управления и контроля температуры нагревателя подложки нами была собрана электрическая схема (рис. 2.6), состоящий из термопары (4), контроллера FY700-101000 (рис. 2.7) и тиристорного блока питания нагревательной спирали.



Рис. 2.6. Схематическое изображение устройства программного управления и контроля температуры нагревателя.



Рис. 2.7. Фотографическое изображение FY700-101000 котроллера для программного управления и контроля температурой подложки.

Программное управление и контроль температуры нагревателя подложки осуществлялось с помощью контроллера FY700-101000. Данная электрическая схема за счет обратной связи между температурой спирали и величиной тока, проходящий через нее, позволяла контролировать температуру нагревателя подложки относительно программно задаваемого значения с точностью ±1 градус.

Нами на основе экспериментальных измерений была установлена связь между значением температуры контроллера, измеряемой с помощью термопары (4) и температуры на поверхности подложки. Полученная зависимость показана на (рис. 2.8). Нужное значение температуры подложки определялось на основе этой зависимости.



Рис. 2.8. Связь между установленным значением температуры задатчика и температуры на поверхности подложки.

§ 2.4 Методика получения пленок CdS, CdTe и ITO

§ 2.4.1 Методика получения пленок CdS

Пленки CdS осаждались методом вакуумного дискретного испарения на подложки, представляющие из себя очищенные фотопластины толщиной 1 мм, вырезанные в виде шайб диаметром 20 мм. Непосредственно перед процессом осаждения подложки тщательно промывались с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ) в ультразвуковой ванне, затем несколько раз промывались в дистиллированной воде, чтобы полностью удалить следы ПАВ-а. После этого подложки подвергались очистке с помощью чистого этанола в ультразвуковой ванне, а затем высушивались продувкой сухим воздухом.

Процесс испарения проводился при давлении в вакуумной камере 1.5·10⁻⁵ мм рт. ст.

В качестве исходного материала использовались два источника: порошкообразный CdS с чистотой 99.999% (от фирмы Sigma-Aldrich Chemical Co., USA) и монокристаллические объемные образцы CdS. Исходный

монокристаллический CdS измельчился в порошок с размерами частиц 50 мкм -100 мкм. Размеры частиц определялись исходя из экспериментальных условий. Использование мелких частиц (менее 50 мкм) приводило к их слипанию, что затрудняло их дозированную подачу из бункера в испаритель. Использование более крупных частиц может привести к нарушению стехиометрического состава осаждаемой пленки халькогенидных соединений. Экспериментальные исследования показали, что наиболее оптимальным являются частицы с размерамы 50 мкм - 100 мкм. Отбор частиц указанных размеров проводился путем просеивания измельченных частиц разных размеров сначала через сетку с диаметром отверстий 100 мкм, а затем через сетку с диаметром отверстий 50 мкм.

Как описано в § 2.3.1 подача частиц исходного материала из бункера в предварительно нагретый молибденовый тигель осуществлялась периодическим окрыванием и закрыванием выпускного отверстия бункера с помощью электровибратора (см. рис. 2.2.). В наших экспериментах время, в течение которого выпускное отверстие находилось в открытом положении варьировалась от 0.2 до 0.5 с. Подача следующей новой порции частиц исходного материала проводилась только после полного испарения всех частиц, содержащихся в тигле. В наших экспериментах это время составляло 7с.

Процесс испарения прослеживался через смотровое окно вакуумной камеры.

Температура испарителя составляла 1000°С - 1100°С, которая необходима для конгруентного испарения частиц CdS. Расстояние между испарителем и подложкой составляло около 12 см.

Толщины пленок CdS и продолжительность их осаждения составляли 300-400 нм и 20-30 мин, соответственно. Пленки осаждались при температурах подложки 100°C, 200°C и 300°C [56].

После завершения процесса осаждения, без нарушения вакуума, пленки

CdS подвергались термоотжигу при температуре 400°С в течение 30 мин.

§ 2.4.2 Методика получения пленок CdTe

Для осаждения пленок CdTe использовалась та же методика вакуумного дискретного испарения, с помощью которого были получены пленки CdS (см. § 2.4.1). Пленки CdTe осаждались на таких же стеклянных подложках, которые использовались для осаждения пленок CdS (см. § 2.4.1). Перед процессом осаждения пленок CdTe подложки подвергались процессу очистке, который описан в § 2.4.1.

Процесс испарения проводился при давлении в вакуумной камере 1.5·10⁻⁵ мм рт. ст.

В качестве исходного материала использовались два источника: порошкообразный CdTe с размерами частиц 2-6 мм и с чистотой 99.999% (Sigma-Aldrich Chemical Co., USA) и монокристаллические объемные образцы CdTe. Размеры частиц CdTe, также как и размеры частиц CdS, лежали в пределах 50 мкм -100 мкм.

Дозированная подача следующей новой порции частиц в случае CdTe также проводилась только после испарения всех частиц, содержащихся в испарителе. Период подачи составлял 7 с, а время, в течение которого частицы подавались из бункера в испаритель вирировалось от 0.2 до 0.5 с.

Температура испарителя составляла 700°С - 800°С. Расстояние между лодочкой и подложкой составляло около 12 см.

Толщины пленок CdTe и время их осаждения составляли 1-2 мкм и 30-50 мин, соответственно. Пленки осаждались при температурах подложки 100°C, 175°C и 250°C [58].

§ 2.4.3 Методика «хлоридной» обработки пленок CdTe

Процесс хлоридной обработки состоит в взаимодействии соединения CdCl₂ с пленкой CdTe. Для пленок, полученных методом вакуумного термического испарения, как описано в работах [71,72], процесс хлорирования обычно проводится при температуре 400-430°C в течение 20-30 мин на воздухе.

Процесс хлорирования влияет на структурные и электрические свойства пленок CdTe. Этот процесс приводит также к увеличению размеров зерен пленок CdTe почти на порядок (от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров). В итоге, процесс хлорирования приводит к увеличению эффективности СЭ.

В диссертационной работе мы также исследовали влияниях хлоридной обработки на структурные свойства поверхности пленок CdTe.

Для проведения процесса хлорирования на поверхность пленки CdTe наносится соединение CdCl₂, полсе чего проводится термообработка полученной структуры. Из литературы известны два размных метода нанесения слоя CdCl₂ на поверхность пленки CdTe.

В первом методе на поверхность пленки CdTe наносится метанол содержащий растворенный CdCl₂. После испарения метанола, пленка CdTe, с оставшимся на ее поверхности слоем CdCl₂ подвергаются термообработке.

Во втором методе на поверхность пленки CdTe осаждается нанометрический слой CdCl₂ методом вакуумного термического испарения. После этого, также, как и в первом методе, пленка CdTe с слоем CdCl₂ на ее поверхности подвергается термообработке.

Оба метода хлорирования через поверхность пленки дают практически один и тот же результат, который зависит не столько от метода нанесения слоя $CdCl_2$ на поверхность пленки CdTe, а сколько от температуры и времени термоотжига [73-77].

В дисретационной работе нами рассматривались два метода хлорирования:

 а) обычно применяемый метод хлорирования из слоя CdCl₂ напыленной на поверхность пленки CdTe (т.е. вышеописанный второй метод, метод «поверхностного хлорирования»)

б) и предложенный нами метод «объемного хлорирования».

При «поверхностном хлорировании» взаимодействие молекул $CdCl_2$ с зернами пленки CdTe происходит по мере диффузии молекул CdCl₂ в пленку. При таком методе хлорирования трудно обеспечить однородные структурные и электрические характеристики по всей толщине пленки CdTe. Это требует точный подбор количества CdCl₂ на поверхности пленки CdTe и оптимальный выбор температуры и времени термоотжига с учетом ее толщины.

Нами был предложен и рассмотрен метод «объемного хлорирования», обеспечивающий однородное хлорирование по всему объему пленки CdTe. Сущность метода заключается в том, что именно методом дискретного испарения возможно одновременно, в едином технологическом процессе, напылять CdTe и CdCl₂ в необходимой пропорции. Такая методика обеспечивает равномерное распределение молекул CdCl₂ по всему объему пленки CdTe, соответственно однородные структурные и электрические характеристики пленки после термоотжига.

Процесс «поверхностного хлорирования» проводился следующим образом: на поверхность пленки CdTe при температуре подложки 100°C осаждался слой CdCl₂ толщиной 100 - 200 нм методом вакуумного термического испарения. После этого, пленка CdTe с слоем CdCl₂ на ее поверхности подвергалась термоотжигу на воздухе, в закрытом объеме при температуре (400-430)°C в течение 20-30 мин.

Процесс «объемного хлорирования» проводился следующим образом. С частицами CdTe смешивались частицы CdCl₂ в весовом соотношении 20:1, которые загружались в бункер для дискретного вакуумного испарения (см. § 2.4.2). Термоотжиг пленок, полученных методом «объемного хлорирования» проводился при тех же условиях, что и в случае «поверхностного

хлорирования», а именно в закрытом объеме при температуре (400-430)°С в течение 20-30 мин.

§ 2.4.4 Методика получения пленок ITO

Слои ITO осаждались методом магнетронного распыления при постоянном токе (англ. DC magnetron sputtering) при температуре подложки 175°C. Осаждение пленок проводилось на установке Nanomaster-3500.

Слои ITO осаждались на стеклянных подложках, которые очищались перед процессом распыления по той же методике, которая использовалась для очищения подложек перед процессом осаждения пленок CdS и CdTe.

Для распыления слоев ITO В качестве мишени использовались прессованные керамические таблетки оксида олова-индия состава (In₂O₃ : SnO₂ = 90 : 10 вес.) высокой чистоты (99.999%). Диаметр мишени (таблетки) составлял 5 см. Расстояние между мишенью и подложкой равнялось 10 см. Значение рабочего давления в камере распылительной установки составляло 0.4 Па, а скорость подачи аргона выдерживалась при постоянном значении 10 кубических сантиметров в минуту (англ. sccm - standard cubic centimeter per minute) с помощью электронного массового расходомера. Нами использовался аргон сверхвысокой чистоты (99.999%). Мощность магнетронного источника составляла 30 Вт, а время распыления - 10 мин.

Параметры технологического процесса задавались и контролировались с помощью программного обеспечения LabVIEW.

После процесса распыления пленки ITO подвергались вакуумному термоотжигу при температурах 250°C, 325°C и 400°C в течение 20 мин.

§ 2.4.5 Измерительные установки и приборы, которые использовались для исследования характеристик пленок CdS, CdTe и ITO

Для исследования электрических, оптических, структурных и

морфологических свойств, а также элементного состава полученных пленок CdS, CdTe и ITO использовались нижеприведенные измерительные установки и приборы:

- элементный состав компонентов Cd и S в пленках CdS, и компонентов Cd
 и Te в пленках CdTe определялся методом энергодисперсионного
 рентгеновского анализа (EDXRF) на установке ARL QUANT'X EDXRF
- структурные свойства пленок CdS и CdTe исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра URD-6 в режиме θ-2θ с использованием Cu - K_α (l = 1.5405 Å) излучения
- толщины пленок CdS, CdTe и ITO измерялись с помощью профилометра Zygo
- морфология и шероховатость поверхности пленок CdS, CdTe и ITO исследовалась с помощью атомно-силовым микроскопом (ACM) Solver NEXT
- спектры пропускания и отражения пленок CdS, CdTe и ITO измерялись в диапазоне длин волн от 400 до 1000 нм с помощью двулучевого спектрофотометра Filmetrics F20
- удельное электрическое сопротивление пленок ITO измерялись четырехзондовым методом на стандартной установке ИУС-3
- темновые и световые характеристики СЭ измерялись при использовании имитатора солнечного излучения AM 1.5 с площадью освещения 5см х 5см класса AAA и комбинированного с ним мультиметрического измерительного прибора Keithley 2400 фирмы Sciencetech Inc.

выводы

- Описаны преимущества тонкопленочных СЭ на основе CdTe.
- Проведен сравнительный анализ низкотемпературных методов формирования СЭ на основе CdTe. Показано, что пленки CdTe, полученных методом вакуумного дискретного испарения имеют более высокое совершенство структуры по сравнению с пленками, полученными методом магнетронного распыления
- Дано обоснование преимущества метода вакуумного дискретного испарения по сравнению с методом вакуумного термического испарения для получения пленок халькогенидных соединений CdS и CdTe.
- Для реализации метода вакуумного дискретного испарения разработана и изготовлена экспериментальная установка для получения пленок CdS и CdTe состоящая из: модифицированного устройства для контролируемой и дискретной подачи испаряемого материала в испаритель, устройства для нагрева подложки и тигля оптимальной конфигурации и размеров, обеспечивающий однородную толщину пленки и исключающий выбросы частиц из испарителя при их взрывном испарении.
- Приводится описание разработанной методики вакуумного дискретного испарения для получения пленок CdS, CdTe a также описание методики магнетронного распыления для осаждения пленок ITO.
- Приводится описание стандартного метода «поверхностного хлорирования» и разработанной методики «объемного хлорирования», который осуществляется путем одновременного осаждения CdTe и CdCl₂.

ГЛАВА III

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ОПТИЧЕСКИХ, МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК CdS, CdTe И ITO

В этой главе представлены результаты экспериментальных исследований структурных, оптических, морфологических и электрических свойств, а также элементного состава пленок CdS, CdTe и ITO, полученных при разных технологических условиях. Приводится анализ влияния технологических условий осаждения пленок CdS, CdTe и ITO на их характеристики.

Ha основе данных, полученных ИЗ рентгеноструктурного анализа определялись такие важные параметры как тип кристаллической решетки, плотность дислокаций, количество кристаллитов на единицу площади, величина микродеформации, средние размеры зерен для пленок CdS и CdTe и температуры влияние на ЭТИ параметры подложки И температуры последующего термоотжига. Также исследовалось влияние температуры испарителя на рентгеновские дифракционные пики полученных пленок CdTe.

С целью определения влияния температуры осаждения и температуры термоотжига на оптические свойства пленок CdS, CdTe и ITO, исследовались их спектры пропускания и отражения. На основе результатов оптических измерений были определены коэффициент поглощения, рассчитаны величина ширины запрещенной зоны и хвостов Урбаха для пленок CdS и CdTe. Исследовались и анализировались влияние на эти параметры температуры подложки и температуры термоотжига.

В этой главе также приводятся результаты исследований влияния температуры осаждения и температуры термоотжига на морфологию поверхности, шероховатость, средний размер зерен и на их структуру для пленок CdS, CdTe и ITO. Также исследовалось влияние хлоридной обработки

на морфологию поверхности, шероховатость и на средний размер зерен полученных пленок CdTe.

В каждом разделе приводится сравнительный анализ свойств пленок CdS и CdTe, полученных нами методом вакуумного дискретного испарения с их свойствами, полученными другими авторами методом термического вакуумного испарения. Аналогичный сравнительный анализ выполнен и для пленок ITO, полученных нами методом магнетронного распыления.

§ 3.1 Влияние температуры осаждения и термоотжига на структурные, оптические и морфологические свойств пленок CdS, полученные методом вакуумного дискретного испарения

§ 3.1.1 Исследование кристаллической структуры пленок CdS

Кристаллическая структура пленок CdS и ее совершенство исследовались метод рентгеновской дифракции. Как отмечалось в § 2.4.5, эти исследования проводились на рентгеновском дифрактометре URD-6 в режиме θ -2 θ с использованием Cu - K_{\alpha} (1 = 1.5405 Å) излучения.

На рис. 3.1 приведены рентгеновские дифрактограммы пленок CdS, полученные на стеклянной подложке при 100°С, 200°С и 300°С температурах методом вакуумного дискретного испарения. На рис. 3.1 также приведены дифрактограммы тех же пленок после термической обработки в вакууме при температуре 400°С в течение 30 мин. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов дифракции от 15° до 60° в режиме 20. Присутствие резких дифракционных пиков указывает на наличие кристаллической структуры осажденных пленок, в нашем случае полученные пленки CdS имеют поликристаллическую структуру. У всех пленок CdS, осажденных при 100°C, 200°С и 300°С наблюдается резкий температурах подложки доминирующий при угле дифракции $2\theta = 26.5^{\circ}$. Это свидетельствует о том, что полученные пленки имеют поликристаллическую зернистую структуру и практически все зерна имеют доминирующую ориентацию относительно угла

дифракции 2θ = 26.5°. Термоотжиг этих пленок не приводит к заметному изменению угла дифракции (см. таблица 3.1 и таблица 3.2).

Пик при угле дифракции 20 = 26.5°может быть отнесен либо к (002) плоскости в случае гексагональной структуры [78], либо к плоскости (111) в случай кубической структуры [79].





Рис. 3.1. Рентгенограммы пленок CdS осажденные при: а) 300°С, б) 200° С, в) 100° С температурах подложки (красная диаграмма) с последующим термоотжигом в вакууме при температуре 400°С в течение 30 мин (синяя диаграмма).

Точную интерпретацию рентгенограмм довольно сложно сделать, поскольку большинство пиков кубической и гексагональной структуры CdS расположены очень близко друг от друга в пределах малых углов, сравнимых с точностью измерения. Однако, сравнивая интенсивности пиков и их положение относительно других углов дифракции около $2\theta = 51.5^{\circ}$ (см. таблица 3.1) со эталонными значениями, приведенными в JCPDS [78, 79] для рентгеновской дифракции слоев CdS, было установлено, что осажденные пленки CdS имеет гексагональную решетку типа вюрцита.

Используя данные рентгеноструктурного анализа были рассчитаны межплоскостное расстояние d_{hkl} и параметр решетки c_{hkl} пленок CdS на основе уравнения Вульфа - Брэгга [80]:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda$$

и соотношения:

$$c_{hkl} = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

где λ - длина волны используемого рентгеновского излучения (λ = 1.5405 Å), θ - угол Брэгга, h, k, l - индексы Миллера.

Обобщение результатов рентгеноструктурного анализа тонких пленок CdS представлено в таблице 3.1. В таблице 3.2 приведены результаты рентгеноструктурного анализа тех же пленок после термоотжига.

Таблица 3.1. Результаты рентгеноструктурного анализа пленок CdS осажденных при разных									
температурах	температурах подложки								
		d _{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å)		c_{hkl} (Å)	c _{hkl} (Å)			
Температур	20 (°)	эксперимен-	стандартные	[hkl]	эксперимен-	стандартные			
а подложки	20, ()	тальные	значения	плоскость	тальные	значения			
		значения	(JCPDS)		значения	(JCPDS)			
T=100°C	26.518	3.3614	3.3567	002	6.7228	6.7134			
T=200°C	26.591	3.3523	3.3567	002	6.7046	6.7134			
1 200 0	51.577	1.7721	1,761	112	-	-			
T=300°C	26.473	3.3670	3.3567	002	6.734	6.7134			
	51.546	1.7731	1,761	112	-	-			

Таблица 3.2. Результаты рентгеноструктурного анализа пленок CdS осажденных при разных температурах подложки, но после термоотжига

		d _{hkl} (Å)	d _{hkl} (Å)		c _{hkl} (Å)	c _{hkl} (Å)
Температур	20 (°)	эксперимен-	стандартные	[hkl]	эксперимен-	стандартные
а подложки	20, ()	тальные	значения	плоскость	тальные	значения
		значения	(JCPDS)		значения	(JCPDS)
T=100°C	26.541	3.3585	3.3567	002	6.7170	6.7134
T=200°C	26.579	3.3537	3.3567	002	6.7074	6.7134
T=300°C	26.524	3.3607	3.3567	002	6.7214	6.7134

Как можно заметить из таблицы 3.1, полученные межплоскостные расстояния d_{hkl} и дифракционные пики на рентгенограммах при 20 = 26.518° (температура подложки 100°С), 20 = 26.591°, 20 = 51.577° (температура подложки 200°С), 20 = 26.473°, 20 = 51.546° (температура подложки 300°С) соответствуют отражению от кристаллических плоскостей (002) и (112) гексагональной структуры CdS, что хорошо согласуется со стандартными рентгенограммами [78]. Те же параметры гексагональной структуры

наблюдались и для тонких пленок CdS, осажденных методом вакуумного термического испарения в работе [20].

Как видно из таблицы 3.2, термоотжиг приводит к изменению структуры осажденных пленок. Пики при $2\theta = 51^{\circ}$ (для пленок CdS, осажденных при 200° C и 300° C) исчезают и интенсивность доминирующего пика при $2\theta = 26.5^{\circ}$ резко возрастает (рис. 3.1, синяя диаграмма).

На основе результатов рентгеноструктурных исследований были рассчитаны такие важные структурные параметры тонких пленок CdS, как: средний размер зерен (D), плотность дислокаций (δ), количество кристаллитов на единицу площади (N) и величина микродеформации (ε). Результаты этих расчетов приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Структурные параметры пленок CdS полученных при 100°C, 200°C и 300°C температирах полножии до и после термоотжитом при 400°C в тенение 30 мин							
2θ (°)		β (°)		D ([hkl] плоскос ть		
тура подлож- ки	до термо- отжига	после термо- отжига	до термо- отжига	после термо- отжига	до термо- отжига	после термо- отжига	до термо- отжига / после термо- отжига
T=100°C	26.518	26.541	0.35	0.3	29.49	34.74	002
T=200°C	26.591	26.579	0.35	0.35	30.43	30.27	002
T=300°C	26.473	26.524	0.35	0.35	28.96	29.57	002

	δ 10 ¹⁵ линий/м ²		X	ε 10 ⁻⁴	x10 ¹	N ⁵ (m ⁻²)	t толщина пленки (нм)
Температура							до термо-
подложки	до	после	до	после	до	после	отжига/
	термо-	термо-	термо-	термо-	термо-	термо-	после
	отжига	отжига	отжига	отжига	отжига	отжига	термо-
							отжига
T=100°C	1.15	0.83	11.8	10	8.576	5.246	220
T=200°C	1.08	1.09	11.4	11.5	8.514	8.650	240
T=300°C	1.2	1.14	12	11.7	12.353	11.6	300

Средний размер зерен (D) пленок CdS был рассчитан с помощью уравнения Шеррера [81]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

где λ - длина волны используемого рентгеновского излучения ($\lambda = 1.5405$ Å), β - ширина на полувысоте (англ. the full-width at half-maximum - FWHM) основных пиков рентгенограмм, θ - угол Брэгга.

Как можно заметить из таблицы 3.3, температура осаждения незначительно влияет на размеры зерен полученных пленок CdS. Наибольший размер зерна (30.43 нм) имеют пленки CdS, полученные при 200°С и размер зерна (34.74 нм) - пленки CdS, полученные при 100°С, но после термоотжига.

Плотность дислокаций б, определяемая как среднее число линий дислокаций, пересекающих площадку единичной площади или как суммарная длина линий дислокаций единицы объема, была рассчитана с помощью уравнения [82]:

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

Количество кристаллитов на единицу площади (N) и микродеформации (ε) пленок CdTe были рассчитаны с помощью уравнений [83]:

$$N = \frac{t}{D^3}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos(\theta)}{4}$$

Из таблицы 3.3 видно, что термоотжиг приводит к уменьшению величины микродеформаций и количества кристаллитов на единицу площади для всех осажденных пленок. Наиболее низкие значения микродеформаций и количества кристаллитов на единицу площади имеют пленки CdS, полученные при 200°C, и пленки CdS, полученные при 100°C после термоотжига.

§ 3.1.2 Исследование оптических характеристик пленок CdS

Для исследования влияния температуры осаждения и термоотжига на оптические характеристики пленок CdS, измерялись спектры пропускания и отражения полученных пленок. Как отмечалось в § 2.4.5, эти измерения проводились на двулучевом спектрофотометре Filmetrics F20, в диапазоне длин волн от 400 до 1000 нм. На основе измеренных спектров пропускания и отражения была определена зависимость коэффициента поглощения (α) от длины волны (λ) падающего излучения с помощью соотношения:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \frac{0.96 \cdot (1 - R_{\text{образец}}(\lambda))}{T_{\text{пленка}}(\lambda)}$$

где d – толщина пленки, $R_{пленка}(\lambda)$ и $T_{пленка}(\lambda)$ коэффициенты отражения и поглощения пленки, соответственно. Коэффициент 0.96 учитывает отражение от стеклянной подложки.

Выше края фундаментального поглощения зависимость коэффициента поглощения от энергии падающего фотона (*hv*) определяется моделью Тауца [84]:

$$\alpha \cdot h\nu = \mathrm{B}(h\nu - \mathrm{E}_{\mathrm{g}})^{\mathrm{n}}$$

где E_g - ширина запрещенной зоны полупроводника, В - постоянная, n - показатель, зависящий от типа оптических переходов. Для прямых разрешенных переходов n = $\frac{1}{2}$. На рис. 3.2 приведена зависимость величины

 $(\alpha \cdot h\nu)^2$ от энергии падающего излучения для пленок CdS, полученных при температурах подложки 100°C, 200°C и 300°C.

На рис. 3.3 приведена зависимость величины $(\alpha \cdot h\nu)^2$ от энергии падающего излучения для тех же пленок CdS после термической обработки в вакуумной среде при температуре 400°C в течение 30 мин.

Путем применения метода линейной экстраполяции определялось значение ширины запрещенной зоны полученных пленок CdS. Эти значения оказались равными 2.39 эВ, 2.42 эВ и 2.42 эВ для пленок, полученных соответственно при 100°C, 200°C и 300°C температурах подложки. В результате термоотжига вышеприведенные значения ширины запрещенной зоны изменяются незначительно и становятся равными соответственно 2.38 эВ, 2.40 эВ и 2.40 эВ.



Рис. 3.2. Зависимость величины $(\alpha h\nu)^2$ от энергии падающего излучения $(h\nu)$ для пленок CdS, полученных при температурах подложки 100°C, 200°C и 300°C.



Рис. 3.3. Зависимость величины $(\alpha hv)^2$ от энергии падающего излучения (hv) для пленок CdS, полученных при 100°C, 200°C и 300°C температурах подложки, которые подвергались термоотжигу в вакууме при температуре 400°C в течение 30 мин.

Таким образом, результаты оптических измерений показали, что тонкая пленка CdS, осажденная при 200°C и 300°C температурах подложки, имеет такую же ширину запрещенный зоны, как объемный монокристаллический образец, ширина запрещенной зоны которого составляет 2.42 эВ [85].

§ 3.1.3 Исследование морфологии и шероховатости поверхности пленок CdS

Морфология и шероховатость поверхности пленок CdS, как описывалось выше в § 2.4.5 исследовались атомно-силовым микроскопом (ACM) Solver NEXT в полуконтактном режиме.

На рис. 3.4 показаны типичные ACM 2D и 3D изображения морфологии поверхности и гистограмма распределения размеров зерен для участка пленки CdS с размером 1.5 мкм × 1.5 мкм, полученный при температуре подложки 100°C. На рис. 3.5 показаны изменения морфологии поверхности и гистограммы распределения размеров зерен этой же пленки CdS после термоотжига в вакууме при температуре 400°C в течение 30 мин. Для

получения статистических данных были исследованы ACM изображения различных участков поверхности нескольких образцов, полученных при тех же технологических условиях. Все эти образцы имели практически одинаковые ACM изображения.

Результаты ACM исследований показали, что морфология и шероховатость поверхности слабо зависят от температуры подложки и по этому эти результаты для пленок, полученных при других **Температурах** не приведены.

Анализ АСМ изображений показал, что средний размер зерен меняется незначительно при изменении температуры подложки и после их термоотжига.



Рис. 3.4. Типичные ACM изображения и распределение размера зерен пленок CdS полученных при температуре подложки 100°C.



Рис. 3.5. Типичные ACM изображения и распределение размера зерен пленок CdS полученных при температуре подложки 100°C, которые затем подвергались термоотжигу в вакууме при температуре 400°C в течение 30мин.

§ 3.1.4 Определение элементного состава пленок CdS

Элементный состав пленок CdS определялся методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDXRF) на установке ARL QUANT'X EDXRF, который описан в § 2.4.5.

Как было отмечено в § 2.1, методом вакуумного термического испарения трудно получать пленки стехиометрического состава полупроводниковых соединений A₂B₆ из-за большого отличия парциальных давлений компонентов II-ой (A₂) и VI-ой (B₆) группы. Более приемлемым для получения пленок таких соединений стехиометрического состава является метод вакуумного дискретного испарения.

Для того, чтобы удостоверится, что метод вакуумного дискретного испарения позволяет получать пленки стехиометрического состава нами определялся элементный состав пленок CdS и исходного материала, который использовался для напыления пленок CdS.

Установка энергодисперсионного рентгеновского анализа позволяет определять массовую долю $u_i = \frac{m_i}{m_1 + m_1 + \dots + m_K}$ химических элементов, которые содержатся в исследуемом материале. Более удобным для определения стехиометрического состава соединения является определение атомной доли химических элементов. Атомные доли компонентов, через их массовые доли определяются с помощью соотношения:

$$x_{i} = \frac{N_{i}}{N_{1} + N_{2} + \dots + N_{K}} = \frac{\frac{m_{i}}{\mu_{i}}}{\frac{m_{1}}{\mu_{1}} + \frac{m_{2}}{\mu_{2}} + \dots + \frac{m_{K}}{\mu_{K}}} = \frac{\frac{u_{i}}{\mu_{i}}}{\frac{u_{1}}{\mu_{1}} + \frac{u_{2}}{\mu_{2}} + \dots + \frac{u_{K}}{\mu_{K}}}$$

где N_i - число атомов, m_i - масса, μ_i – атомная (молярная) масса и u_i – массовая доля компонента i, а K – общее количество компонентов, содержащихся в исследуемом материале.

Результаты измерений элементного состава пленки и исходного материала CdS, который использовался нам для напыления пленок, представлены в таблице 3.4. Как видно из таблицы 3.4, стехиометрический состав пленок лишь незначительно отличается от состава исходного материала.

Также заметим, что даже исходный монокристаллический CdS содержит достаточно большую концентрацию примесей P, Ca, Cl и Zn. Отклонение от стехиометрического состава в пределах нескольких процентов характерно даже для монокристаллического CdS.

Таким образом, результаты измерений элементного состава показывают, что состав пленок CdS, полученных методом вакуумного дискретного испарения, более близок к стехиометрическому, чем состав исходного монокристаллического CdS. В полученных пленках не обнаружены примеси,

которые имелись в исходном материале.

Таблица 3.4. Элементный состав материала CdS и пленок CdS, полученных								
осаждением	осаждением исходного материала методом вакуумного дискретного испарения.							
Данные при	Данные приведены в процентах.							
Элемент	Исходный материал Пленка							
JICMCHI	Bec	Атомы	Ошибка	Bec	Атомы	Ошибка		
Cd	75.51	47	0.23	76.58	49.3	0.68		
S	22.04	48	0.24	23.42	50.7	0.37		
Р	1.31	3.3	0.08	-	-	-		
Ca	0.79	1.4	0.16	-	-	-		
Cl	0.252	0.5	0.06	-	-	-		
Zn	0.029	0.03	0.002	-	-	-		
Ι	0.022	0.012	0.008	-	-	-		
Ti	0.019	0.028	0.005	-	-	-		
Fe	0.017	0.022	0.004	-	-	-		

§ 3.2 Влияние температуры осаждения на структурные, оптические и морфологические свойств пленок CdTe, полученные методом вакуумного дискретного испарения

§ 3.2.1 Исследование кристаллической структуры пленок CdTe

Кристаллическая структура пленок CdTe и ее совершенство исследовались метод рентгеновской дифракции. Как отмечалось в § 2.4.5, эти исследования проводились на рентгеновском дифрактометре URD-6 в режиме θ -2 θ с использованием Cu - K_{\alpha} (1 = 1.5405 Å) излучения.

На рис. 3.6 приведены рентгеновские дифрактограммы пленок CdTe, полученные на стеклянной подложке методом вакуумного дискретного испарения. Дифрактограммы регистрировались в режиме 20 в диапазоне углов дифракции от 15° до 70°, с шагом в 0.1°. Пленки осаждались при 100°C, 175°C и 250°C температурах подложки. У всех пленок наблюдается резкий доминирующий при угле дифракции $2\theta = 23.8^\circ$. Это свидетельствует о том, что

полученные пленки имеют поликристаллическую зернистую структуру и практически все зерна имеют доминирующую ориентацию относительно угла дифракции $2\theta = 23.8^{\circ}$. Сравнивая интенсивности пиков рентгенограмм и их положение относительно углов дифракции 20 с эталонными значениями [86], было установлено, что осажденные пленки СdTe имеет кубическую кристаллическую структуру цинковой обманки. Было обнаружено, что интенсивность пика при угле дифракции $2\theta = 23.8^{\circ}$, соответствующей отражению от плоскостей (111) кубической решетки, увеличивается с уменьшением температуры осаждения и хорошо согласуется с аналогичными результатами, которые наблюдались в работе [33]. Увеличение температуры осаждения приводит к появлению двух новых дифракционных пиков при углах дифракции $2\theta = 39.3^{\circ}$ и $2\theta = 46.3^{\circ}$, соответствующих отражению от плоскостей (220) и (311), что и указывает на поликристаллическую структуру этих пленок. Аналогичные дифракционные пики наблюдались и для пленок CdTe, полученных методом термического вакуумного испарения [87-89].

Используя данные рентгеноструктурного анализа были рассчитаны межплоскостное расстояние $\mathbf{d}_{\mathbf{hkl}}$ и параметр решетки $a_{\mathbf{hkl}}$ пленок CdTe на основе уравнения Вульфа - Брэгга [80]:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = \lambda$$

и соотношения:

$$a_{hkl} = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

где λ - длина волны используемого рентгеновского излучения (λ = 1.5405 Å), θ - угол Брэгга, h, k, l - индексы Миллера.



Рис. 3.6. Рентгенограммы пленок CdTe полученные при температуре подложки: a) 100°C, б) 175°C, в) 250°C.

Результаты рентгеновских измерений тонких пленок CdTe при различных температурах подложки представлены в таблица 3.5. Полученные результаты хорошо согласуются со стандартными значениями межплоскостного расстояния (\mathbf{d}_{hkl}) и параметра решетки (\mathbf{a}_{hkl}) [86]. Следует отметить, повышение температуры приводит к уменьшению отличия между измеренными значениями \mathbf{d}_{hkl} и \mathbf{a}_{hkl} и их стандартными значениями. Этот результат очевидно связан с улучшением качества кристаллической структуры, обусловленной повышением температуры.

Таблица 3.5. Результаты рентгеноструктурного анализа пленок CdTe полученные при							
температурах по	температурах подложки 100°С, 175°С and 250°С.						
Температура подложки	2θ (⁰)	d_{hkl} (Å) полу- ченные значения	d_{hkl} (Å) стандартные значения (ASTM 15- 770)	[hkl] плоскость	а_{hkl} (Å) полу- ченные значени я	а(Å) стандартные значения (ASTM 15- 770)	
T=100°C	23.85	3.726	3.742	111	6.454	6.481	
	23.8	3.734	3.742	111	6.467	-	
T=175°C	39.3	2.289	2.290	220	6.474	-	
	46.3	1.958	1.954	311	6.493	-	
	23.8	3.734	3.742	111	6.467	-	
T=250°C	39.25	2.292	2.290	220	6.482	-	
	46.3	1.958	1.954	311	6.493	-	

Средний размер зерен (D) пленок CdTe был подсчитан с помощью уравнения Шеррера [81]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

где λ - длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1.5405$ Å), β - ширина на полувысоте (full-width at half-maximum - FWHM) основных пиков рентгенограмм, θ - угол Брэгга.

Как представлено в таблице 3.6, размер зерен полученных пленок CdTe зависит от температуры осаждения, а именно, меняется с повышением температуры немонотонно. Можно наблюдать, что вначале, с повышением температуры осаждения от 100° C до 175° C средний размер зерен уменьшается с 53.9 нм до 42.1 нм, а при дальнейшем повышении температуры с 175° C до 250° C увеличивается с 42.1нм до 57.4 нм. Аналогичная тенденция, а именно минимальное значение интенсивности пика (111) наблюдается при температуре подложки 175° C.

На основе рентгеновский измерений рассчитаны такие важные структурные параметры пленок CdTe, как: плотность дислокаций (δ), количество кристаллитов на единицу площади (N) и величина микродеформации (ε). Результаты расчетов приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6. Структурные параметры пленок CdTe полученных при температурах подложки при 100°C, 175°C и 250°C							
Температура подложки	20 (°)	β (°)	D (нм)	[hkl] плоскость	δ x 10 ¹⁰ (линий/см ²)	ε x10 ⁻⁴	N x10 ¹¹ (см ⁻²)
T=100°C	23.85	0.184	53.9	111	3.44	6.43	3.19
T=175°C	23.8	0.24	42.1	111	5.64	8.23	6.69
T=250°C	23.8	0.176	57.4	111	3.03	6.03	2.64

Плотность дислокаций б, определяемая как среднее число линий дислокаций, пересекающих площадку единичной площади или как суммарная длина линий дислокаций единицы объема, была рассчитана с помощью уравнения [82]:

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

Количество кристаллитов на единицу площади (N) и микродеформации (ε) пленок CdTe были рассчитаны с помощью уравнений [83]:

$$N = \frac{t}{D^3}$$

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos(\theta)}{4}$$

Из таблицы 3.6 также следует, что наименьшие значения плотности дислокаций, числа кристаллитов и микродеформации имеют пленки CdTe, осажденные при более высокой температуре подложки 250°C. Отметим, что пленки CdTe, полученные при температуре подложки 175°C имеют менее совершенную кристаллическиую структуру. Как было отмечено выше, пленки, полученные при 175°C имеют наименьший размер зерен. Действительно, чем больше размер монокристалических зерен, тем лучше значения параметров δ, N и є, характеризующих совершенство пленки.

• Исследование влияния температуры испарителя на структурные характеристики пленок CdTe

Результаты наших исследований показали, что на совершенство пленок влияет не только температура подложки, но и температура испарителя. На основе рентгеноструктурных исследований была определена оптимальная температура испарителя (600°С-650°С), которая обеспечивала получение пленок CdTe с более лучшими структурными характеристиками.

На рис. 3.7, для сравнения, приведены рентгеновские дифрактограммы пленок CdTe, полученные на стеклянной подложке при температуре подложки 250°C и при температуре испарителя а) 600°C и б) 800°C.

Как можно заметить из приведенных дифрактограмм, пленки, полученных при температуре испарителя 600°С-650°С имеют только один дифракционный пик при 20=23.8° от плоскости (111), в то время как для пленок, полученных при температуре испарителя 800°С наблюдаются несколько более слабых пиков при 20 = 39.3°и 20 = 46.3°. Кроме этого, дифракционный пик соответствующий более низкой температуре испарителя (600°С) является более интенсивным, резким, и характеризуется меньшим значением β =0.125°, что свидетельствует о

более высоком совершенстве кристаллической структуры и больших размерах зерен.



Рис.3.7. Рентгенограммы пленок CdTe осажденные при температуре подложки 250°C и при температуре испарителя: а) 600°C и б) 800°C.

§ 3.2.2 Исследование оптических характеристик пленок CdTe

Для исследования влияния температуры осаждения на оптические характеристики пленок CdTe, осажденные на стеклянные подложки, измерялись спектры их пропускания и отражения. Как отмечалось в § 2.4.5, эти измерения проводились на двулучевом спектрофотометре Filmetrics F20, в диапазоне длин волн от 400 до 1000 нм. На основе измеренных спектров отражения была определена зависимость коэффициента пропускания и поглощения (α) от длины волны (λ) падающего излучения с помощью соотношения:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \frac{0.96 \cdot (1 - R_{\text{образец}}(\lambda))}{T_{\text{пленка}}(\lambda)}$$

где d – толщина пленки, $R_{пленка}(\lambda)$ и $T_{пленка}(\lambda)$ коэффициенты отражения и поглощения пленки, соответственно. Коэффициент 0.96 учитывает отражение от стеклянной подложки.

На рис. 3.8 приведена зависимость коэффициента поглощения (α) от энергии падающего излучения ($h\nu$) для пленок CdTe, полученных при температуре подложки 100°C, 175°C и 250°C.



Рис. 3.8. Зависимость коэффициента поглощения (α) от энергии падающего излучения (hv) для пленок CdTe, полученных при температурах подложки 100°C, 175°C и 250°C.

Выше края фундаментального поглощения зависимость коэффициента поглощения от энергии падающего фотона (*hv*) определяется моделью Тауца [84]:

$$\alpha \cdot h\nu = \mathrm{B}(h\nu - \mathrm{E}_{\mathrm{g}})^{\mathrm{n}}$$

где E_g - ширина запрещенной зоны CdTe, B - постоянная, n - показатель, зависящий от типа оптических переходов. Для прямых разрешенных переходов n = $\frac{1}{2}$. На рис. 3.9 представлена зависимость величины ($\alpha h\nu$)² от энергии падающего излучения.

Путем линейной аппроксимации и ее экстраполяции до пересечения с абсцисс (hv), определялось значение ширины запрещенной зоны. Для пленок CdTe, полученных при температурах подложки 100°C, 175°C и 250°C, значения ширины запрещенной зоны составили 1.50 эB, 1.49 эB и 1.49 эB,

соответственно. Пленка CdTe, полученная при температуре подложки 100°C, имеет такую же ширину запрещенной зоны, как объемный монокристаллический CdTe, ширина запрещенной зоны которого равняется 1.50 эВ [90]. Отметим, что аналогичный результат, а именно такое же значение ширины запрещенной зоны – 1.5 эВ было получено и в работе [91] для пленки CdTe с составом близким к стехиометрическому, осажденной на стеклянную подложку.



Рис. 3.9. Зависимость величины (ahv)² от энергии падающего излучения (hv) для пленок CdTe, полученных при температурах подложки 100°C, 175°C и 250°C. $E_g = 1.49$ эВ для пленок, полученных при 175°C и 250°C, и $E_g = 1.5$ эВ для пленок, полученных при 100°C.

Увеличение температуры осаждения приводит к незначительному уменьшению ширины запрещенной зоны. Такая же закономерность наблюдалась и в работах [92, 93] для пленок CdTe, полученных методом вакуумного термического испарения.

Для характеристики меры несовершенства кристаллов на основе оптических измерений, используется понятие хвостов коэффициента поглощения или хвостов Урбаха. Хвосты Урбаха обусловлены локализованными состояниями в запрещенной зоне полупроводника, ниже дна зоны проводимости, которые

возникают из-за несовершенства кристаллической решетки. Например, дислокациями, дефектами, нарушениями стехиометрии и т.д.

Когда энергия падающего фотона меньше ширины запрещенной зоны полупроводника, зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона может быть представлена эмпирическим правилом Урбаха [82, 94-96]:

$$\alpha(\omega) = \alpha_0 \cdot e^{\frac{hv}{E_e}}$$

где α_0 - постоянная, $h\nu$ - энергия падающего фотона, E_e - энергия, которая часто интерпретируется как ширина хвоста локализованных состояний в запрещенной зоне, которая и определяет величина хвоста Урбаха.

Для оценки меры несовершенства кристаллической решетки пленок CdTe значения хвостов Урбаха определялись путем аппроксимации линейной области графической зависимости величины $\ln \alpha$ от энергии падающего излучения hv (рис. 3.10):

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_e}$$

Значения хвостов Урбаха определялись как котангенс угла наклона полученной прямой линии.



Рис. 3.10. Зависимость величины $\ln(\alpha)$ от энергии падающего излучения (hv) для пленок CdTe, полученных при температурах подложки 100°C, 175°C и 250°C.

В таблице 3.7 приведены рассчитанные значения $E_e = ctg(\beta)$, которые меняются в пределах от 31 мэВ до 84 мэВ. Наибольшее значение Ее имеют пленки CdTe, полученные при температуре подложки 175°C, что говорит о более низком совершенстве кристаллической структуры этих пленок, по сравнению с пленками, полученными при температуре подложки 100°С и 250°C. Полученные результаты коррелируют С результатами рентгеноструктурного анализа, которые использовались нами для определния параметров (плотность дислокаций б, количество кристаллитов на единицу площади N, величина микродеформации є и средний размер зерен D), характеризующих совершенство кристаллической решетки, значения которых приведены в таблице 3.6. Действительно, как видно из таблицы 3.6 наиболее совершенные пленки получаются при температуре подложки 100°С и 250°С.

Таблица 3.7. Ширина хвоста Е _е , вычисленная по								
линейной экстраполяции графика $\ln(\alpha)$ от hv								
	$E_e = ctg(\beta)$							
температура подложки	(мэВ)							
T=100°C	31							
T=175°C	84							
T=250°C	64							

Полученные значения E_e (от 31 до 84 мэВ), меньше, чем значения E_e , полученные другими авторами для пленк CdTe, осажденные методом вакуумного термического испарения [87]. Этот результат также свидетельствует о том, что метод вакуумного дискретного испарения позволяет получать более совершенные пленки по сравнению с пленками, полученными методом вакуумного термического испарения.
§ 3.2.3 Исследование морфологии и шероховатости поверхности пленок CdTe

Морфология и шероховатость поверхности пленок CdTe, как описывалось выше в § 2.4.5, исследовались атомно-силовым микроскопом (ACM) Solver NEXT в полуконтактном режиме.

На рис. 3.11 показаны типичные ACM 2D и 3D изображения морфологии поверхности и гистограмма распределения для пленок CdTe, полученных при температуре подложки 100°C, 175°C и 250°C. Размер ACM изображения составляет 2 мкм × 2 мкм. Для получения статистических данных были исследованы ACM изображения различных участков поверхности не только одного, но и других образцов, полученных при тех же технологических условиях. Все эти образцы имели практически одинаковые ACM изображения.

Анализ АСМ изображений показывает, что средний размер зерен зависит от температуры осаждения. Из гистограммы распределения размера зерен видно, что увеличение температуры осаждения приводит к увеличению количества зерен больших размеров, соответственно и к увеличению среднего размера зерен. При увеличении температуры подложки от 100°C до 250°C максимальный размер зерен увеличивается от 120 нм до 160 нм (более 30%).

Средние размеры зерен, рассчитанные из гистограммы (см. Рис. 3.11) соответствуют средним размерам зерен, вычисленные из результатов рентгеноструктурного анализа (таблица 3.6).

а) Температура подложки 100°С:





б) Температура подложки 175°С:





в) Температура подложки 250°С:



размер, нм

Рис. 3.11. Типичные ACM изображения и гистограмма распределения зерен для пленок CdTe, полученных при температурах подложки а) 100°C, б) 175°C и в) 250°C.

• Исследование влияния температуры испарителя на морфологию поверхности пленок CdTe

Нами исследовалось также влияние температуры испарителя на морфологию поверхности пленок CdTe. Было обнаружено, что температура испарителя оказывает заметное влияние на морфологию поверхности пленок CdTe, а именно, на форму и размеры зерен.

На рис. 3.12 представлены типичные 2 мкм × 2 мкм АСМ изображения и распределение размера зерен пленок CdTe, полученных при температуре испарителя 650°C. Как видно из АСМ изображений (см. рис. 3.12), средний размер зерен пленок, полученных при температурах испарителя 600°C-650°C составляет около 600 нм, что существенно (почти на порядок) превышает

средний размер зерен, полученных при температуре испарителя 800°С-850°С (рис. 3.11).

Заметим, что во всех известных нам работах средний размер зерен в пленках CdTe, полученных методом вакуумного термического испарения составляет менее 100 нм.

Полученный столь большой средний размер зерен (600 нм), по видимому связан с положительными особенностями метода вакуумного дискретного испарения, который обеспечивает стехиометрический состав осаждаемой пленки (§ 3.2.4) и ее высоке криталическое совершенство (§ 3.2.1).

Заметим, что для пленок CdTe, полученных методом вакуумного дискретного испарения столь крупнозернистую структуру удается получить только после ее «хлориридной обработки».

Понижение температуры испарителя приводит не только к увеличению размеров зерен, но и к изменению их формы, которые характеризуются типичными для кристаллической решетки огранками.

Таким образом, результаты рентгеноструктурных исследований, описанных в § 3.2.1, и результаты морфологических исследований показали, что пленки CdTe с более лучшими структурными характеристиками получаются при оптимальных технологических условиях, т.е. при температуре подложки 250°C и при температуре испарителя 600°C-650°C.

а) Температура испарителя 800°С:



б) Температура испарителя 600°С:



Рис. 3.12. АСМ изображения и гистограмма распределения зерен для пленок CdTe, полученных при температуре подложки 250°С и испарителя: а) 800°С и б) 600°С.

• Исследование влияния «хлоридной обработки» на морфологию поверхности пленок CdTe

В данном разделе приводятся результаты исследований влияния хлоридной обработки на морфологию и шероховатость поверхности пленок CdTe.

На рис. 3.13 а) и б) приведены типичные ACM (2 мкм × 2 мкм) 2D и 3D изображения морфологии и шероховатости поверхности пленок CdTe, полученных при температуре подложки 175°C до и после «поверхностного хлорирования», соответственно. Методика хлорирования подробно описана в § 2.4.3.

Как видно из этих ACM изображений «поврехнсотное хлорирование» приводит к увеличению размеров зерен почти на порядок (от 50-60 нм до 600-650 нм). Видно, что крупные зерна с размерами 600-650 нм образовались в результате слияния изначально мелких зерен с размерами 50-60 нм.

На рис. 3.14 приведены типичные ACM (2 мкм × 2 мкм) 2D и 3D изображения морфологии и шероховатости поверхности пленок CdTe, полученные при температуре подложки 175°C, когда при осаждении пленки CdTe одновременно осуществлялась и ее «объемное хлорирование». Термоотжиг проводился на воздухе в закрытом объеме при 420°C в течение 30 мин.

Как видно из рис. 3.14 благодаря «объемному хлорированию» происходит укрупнение зерен уже в процессе осаждения пленки (рис. 3.14, а) и поэтому, последующий термоотжиг уже не приводит к увеличению размеров зерен (рис. 3.14, б).

Полученные результаты показывают, что «хлоридная обработка» приводит к увеличению размеров зерен сравнимых с размерами зерен пленок CdTe, которые получаются при описанных выше оптимальных технологических условиях (Рис. 3.12.). С учетом этих полученных результатов при формировании СЭ на основе гетеросистемы CdS/CdTe базовый слой CdTe

осаждался при оптимальных технологических условиях и не подвергался дополнительной «хлоридной обработке».



а) До «поверхностного хлорирования»:

Рис. 3.13. Типичные ACM изображения пленок CdTe полученные при 175°C температуре подложки: а) до «поверхностного хлорирования», б) после «поверхностного хлорирования».

а) До термоотжига:



Рис. 3.14. Типичные ACM изображения пленок CdTe полученные при температуре подложки 175°C, когда при осаждении пленки CdTe одновременно осуществлялась и ее «объемное хлорирование: а) до термоотжига, б) после термоотжига.

§ 3.2.4 Определение элементного состава пленок CdTe

Как отмечалось в § 2.4.5, элементный состав полученных пленок CdTe определялся методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDXRF) на установке ARL QUANT'X EDXRF. Установка позволяет определять массовую долю $u_i = \frac{m_i}{m_1 + m_1 + \dots + m_K}$ химических элементов, которые содержатся в исследуемом материале. Более удобным для определения стехиометрического состава соединения является определение атомной доли химических

элементов. Атомные доли компонентов, через их массовые доли определяются с помощью соотношения:

$$x_{i} = \frac{N_{i}}{N_{1} + N_{2} + \dots + N_{K}} = \frac{\frac{m_{i}}{\mu_{i}}}{\frac{m_{1}}{\mu_{1}} + \frac{m_{2}}{\mu_{2}} + \dots + \frac{m_{K}}{\mu_{K}}} = \frac{\frac{u_{i}}{\mu_{i}}}{\frac{u_{1}}{\mu_{1}} + \frac{u_{2}}{\mu_{2}} + \dots + \frac{u_{K}}{\mu_{K}}}$$

где N_i - число атомов, m_i - масса, μ_i – атомная (молярная) масса и u_i – массовая доля компонента i, K – общее количество компонентов, содержащихся в исследуемом материале.

В таблице 3.8 для сравнения приведены результаты измерений элементного состава в массовых и атомных процентах для исходного материала CdTe и для пленок CdTe, полученных при разных температурах подложки. Как видно из таблицы, пленки, полученные методом вакуумного дискретного испарения имеют состав, очень близкой к стехиометрическому, в отличие от состава исходного материала.

Таблица 3.8. Элементный состав пленок CdTe, полученные при 100°C, 175°C и 250°C температурах												
подложки. Бсе данные приведены в процентах.												
Эле-	Исходный материал			Температура подложки								
				T=100°C			T=175°C			T=250°C		
мент	Rec	Ато-	Ошиб-	Rec	Ато-	Ошиб-	Rec	Ато-	Ошиб-	Bec	Ато-	Ошиб-
	Det	мы	ка	Dec	мы	ка	Dec	мы	ка	Det	мы	ка
Te	57.57	54.38	0.68	51.8	50.70	0.67	54.57	51.50	0.69	54.58	51.57	0.69
Cd	42.24	45.29	0.22	44.26	49.18	0.21	45.22	48.44	0.21	45.1	48.37	0.21
Se	0.021	0.03	0.002	0.056	0.09	0.005	0.031	0.05	0.005	0.036	0.06	0.005
Bi	0.019	0.01	0.004	0.047	0.03	0.009	0.02	0.01	0.008	-	-	-
Ga	0.064	0.11	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	0.062	0.11	0.005	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0.019	0.04	0.006	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	0.01	0.02	0.004	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Результаты этих измерений (таблице 3.8) показывают, что даже исходный монокристаллический CdTe содержит примеси Ga и Zn на уровне 0,11 ат. %. Концентрация остальных примесей ниже 0.04 ат. %. В полученных пленках CdTe эти примеси не были обнаружены. Незначительный избыток Te в пленках CdTe способствует формированию p-типа проводимости пленок, необходимый

для создания n-CdS/p-CdTe CЭ.

§ 3.3 Оптические, электрические и морфологические свойства пленок ITO, полученных методом магнетронного распыления

§ 3.3.1 Исследование оптических характеристик пленок ITO

Спектры пропускания и отражения полученных пленок ITO измерялись на двулучевом спектрофотометре Filmetrics F20, в диапазоне длин волн от 400 до 1000 нм.

На рис. 3.15 приведены спектры пропускания пленок ITO, полученные методом магнетронного распыления при температуре подложки 175° C с последующим термоотжигом в вакууме при давлении $1.5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. и при температурах 250°C, 325° C и 400° C в течении 20 мин. При высоких температурах термоотжига начиная с температуры 325° C и выше наблюдаются изменения спектров пропускания. Коэффициент пропускания меняется в пределах 73 - 94 % в диапазоне длин волн 400-1000 нм. Все пленки ITO проявляют высокую оптическую прозрачность (в среднем 82%) в видимом диапазоне, играющую важную роль при их использовании, как в качестве антиотражающего покрытия, так и в качестве проводящих контактов для CЭ. Заметим, что термообработка приводит к смещению спектра пропускания в сторону коротких длин волн, а также к увеличению среднего значения пропускания, что связано с улучшением кристалличности ITO, что коррелирует с результатами ACM исследований.



Рис. 3.15. Спектры пропускания пленок ITO, распыленных при температуре подложки 175°C с последующим термоотжигом в вакууме при 250°C, 325°C и 400°C.

§ 3.3.2 Исследование морфологии и шероховатости поверхности пленок ITO

Как отмечалось в § 2.4.5, морфология и шероховатость поверхности пленок ITO исследовались атомно-силовым микроскопом (ACM) Solver NEXT в полуконтактном режиме.

На рис. 3.16 показаны типичные 2мкм × 2мкм АСМ изображения пленок ITO, осажденные методом DC магнетронного распыления на стеклянные подложки при температуре 175°С. На рис. 3.17 а) и б) показаны изменения морфологии поверхности того же слоя ІТО после термоотжига в вакууме при температуре 325°С и 400°С, соответственно. Для получения статистических данных были исследованы несколько АСМ изображения различных участков поверхности каждого образца. Установлено, что наибольший размер зерен (со средним значением 58 нм) наблюдается для пленок ІТО, которые подвергались 325°C. термообработке при температуре Этим можно объяснить И наблюдаемую более высокую оптическую прозрачность. Дальнейшее

увеличение температуры термоотжига приводит к уменьшению среднего размера зерен (со средним значением 40 нм, рис. 3.17, б), что может быть связано с потерей кислорода в процессе вакуумной термообработки.



Рис. 3.16. Типичные АСМ изображения и гистограмма распределения размера зерен пленок ITO осажденные при 175°С температуре подложки.

а) После термоотжигом при 325°С:



б) После термоотжигом при 400°С:



Рис. 3.17. АСМ изображения и гистограмма распределения размера зерен пленок ITO осажденные при 175°С температуре подложки с последующим термоотжигом при: a) 325°С, б) 400°С.

§ 3.3.3 Исследование электрофизических свойств слоев ITO

Влияние температуры вакуумной термообработки на удельное сопротивление пленок ITO измерялось четырехзондовым методом на стандартной установке ИУС-3. В таблице 3.9 приведены электрические свойства пленок ITO, осажденных при температуре подложки 175°C с последующим термоотжигом в вакууме при температурах 250°C, 325°C и 400°C. Увеличение температуры термоотжига приводит к существенному, почти на порядок, уменьшению удельного сопротивления от 14 x 10⁻⁴ до 1.8 x 10^{-4} Ом·см.

Таблица 3.9. Электрическ	кие и оптические свойс	тва тонких пленок ITO,					
осажденные при температуре подложки 175°С с последующим термоотжигом в							
вакууме							
Температура термоотжига	Средний коэффициент	Удельное сопротивление					
(⁰ C)	пропускания (%)	(Ом · см)					
175	82.39	1.3 x 10 ⁻³					
250	82.42	1.4 x 10 ⁻³					
325	82.44	2.5 x 10 ⁻⁴					
400	81.98	1.8 x 10 ⁻⁴					

выводы

- В этой главе описаны результаты исследований влияния температуры осаждения и термоотжига на структурные, оптические и морфологические свойств пленок CdS, полученные методом вакуумного дискретного испарения.
- На основе рентгеноструктурных исследований показано, что все пленки CdS, полученные при температурах подложки 100°C, 200°C и 300°C демонстрируют доминирующий резкий пик при угле дифракции 2θ = 26.5°, который относится к плоскости (002) гексагональной структуры.
- Обнаружено, что интенсивность дифракционного пика (002) увеличивается с уменьшением температуры подложки.
- По результатам рентгеноструктурного анализа рассчитан средний размер зерен поликристаллического CdS, который составляет около 30 нм и слабо зависит от температуры подложки.
- Показано, что термоотжиг в вакууме при температуре 400°С приводит к исчезновению слабых пиков при 20 = 51° (для пленок CdS, осажденных при 200°С и 300°С) и к значительному увеличению интенсивности доминирующего дифракционного пика (002). После термоотжига наблюдается увеличению среднего размера зерен на 5-10%.
- На основе результатов рентгеноструктурных исследований рассчитаны такие важные структурные параметры пленок CdS, как: средний размер зерен (D), плотность дислокаций (δ), количество кристаллитов на единицу площади (N) и величина микродеформации (ε). Результаты этих расчетов показали, что наиболее низкие значения микродеформаций и количества кристаллитов на единицу площади имеют пленки CdS, полученные при 200°С, и пленки, полученные при 100°С после их термоотжига.

- Результаты оптических измерений в диапазоне длин волн 400-1000 нм показали, что пленки CdS, осажденные при 200°С и 300°С температурах подложки имеет такую же ширину запрещенный зоны, как объемный монокристаллический образец, ширина запрещенной зоны которого составляет 2.42 эВ. Показано, что термоотжиг пленок практически не проводит к изменению ширины запрещенной зоны.
- Результаты атомно-силовой микроскопии (АСМ) показали, что шероховатость поверхности пленок составляет 5-8 нм. Исследования морфологии поверхности пленок CdS показали, что средний размер зерен составляет 90 – 100 нм и меняется незначительно при изменении температуры подложки и при термоотжиге.
- Результаты измерений элементного состава пленок CdS и исходного для напыления материала CdS показали, что состав пленок незначительно отличается от состава исходного материала. Полученный результат показывает, что предложенный метод вакуумного дискретного испарения является весьма перспективным для получения пленок CdS стехиометрического состава.
- Результаты измерений элементного состава пленок CdS также показали, что в полученных пленках отсутствуют примеси, которые изначально были обнаружены в исходном материале.
- В главе описаны результаты исследований влияния температуры осаждения на структурные, оптические и морфологические свойств пленок CdTe, полученные методом вакуумного дискретного испарения.
- Рентгеноструктурные исследования показали, что все пленки CdTe имеют кубическую структуру цинковой обманки и доминирующий резкий пик при угле дифракции 2θ = 23.8°, который относится к плоскости (111).
- На основе рентгеноструктурного анализа определен средний размер зерен и его зависимость от температуры осаждения пленки. Рассчитаны плотность дислокаций и величина микродеформаций, характеризующих

совершенство пленок CdTe, полученных при разных температурах подложки. Показано, что пленки с наилучшим совершенством кристаллической решетки получаются при температуре подложки 250°C.

- Анализируются результаты оптических измерений спектров отражения и пропускания. Показано, что полученные пленки CdTe имеют ширину запрещенной зоны 1.5 эВ. Рассчитаны величины хвостов Урбаха и определена их зависимость от температуры подложки. Малые значения хвостов Урбаха, также как и рентгеноструктурные исследования подтвердили высокое совершенство кристаллической структуры пленок CdTe.
- Методом атомно-силовой микроскопии (ACM) исследованы шероховатость и морфология поверхности пленок CdTe. Определены средний размер зерен в зависимости от температуры подложки и температуры испарителя. Определены оптимальные технологические условия, обеспечивающие высокое совершенство кристаллической структуры и максимальный размер кристаллических зерен.
- Методом энергодисперсионного рентгеновского анализа определен элементный состав пленок CdTe. Показано, что пленки, полученные методом вакуумного дискретного испарения, повторяют состав основных компонентов исходного материала. Результаты этих измерений также показали, что в пленках CdTe как и в случае пленок CdS отсутствуют примеси, которые изначально были обнаружены в исходном материале.
- Отработана методика получения пленок ITO методом магнетронного распыления по постоянному току из мишени ITO в атмосфере чистого Ar (без подачи O₂).
- Исследованы влияние последующего (после процесса осаждения) вакуумного термоотжига на спектры пропускания, электропроводность и морфологию зернистости пленок. Показано, что термоотжиг в вакууме при давлении 0.4 Па в диапазоне 325°С - 400°С приводит к увеличению

среднего значения пропускания от 82.39 до 82.44% и почти на порядок уменьшению удельного сопротивления (от 1.3·10⁻³ до 1.8·10⁻⁴ ом·см). Повышение температуры термоотжига (свыше 350°С) приводит к незначительному ухудшению пропускания и уменьшению зернистости структуры.

 Установлено, что высоких значений пропускания и малых значений удельного сопротивления (близких к металлическому) можно достичь не только путем повышения температуры подложки в процессе осаждения и больших значений мощности магнетрона, а также путем осаждения при низких температурах подложки и последующего кратковременного низкотемпературного термоотжига в вакууме, не проводящих к ухудшению границы гетероперехода и самой базовой структуры СЭ, играющих важную роль для повышения эффективности СЭ.

ГЛАВА IV

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СЭ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА n-CdS/p-CdTe

§ 4.1 Методика получения пленочных СЭ на основе гетероперехода n-CdS/p-CdTe методом вакуумного дискретного испарения и магнетронного распыления

Тонкопленочные солнечные элементы (СЭ) изготавливают либо в тыльной, либо в фронтальной конфигурации. Тыльные СЭ на основе гетероперехода CdS/CdTe обычно формируют на стеклянной подложке-1 с прозрачным проводящим электродом-2 (рис. 4.1, а). Фронтальные СЭ на основе гетеросоединения CdS/CdTe формируют на металлической подложке-5, которая одновременно является нижним токосъемным электродом (рис. 4.1, б).



Рис. 4.1. Тыльная (а) и фронтальная (б) конфигурации пленочных СЭ на основе CdS/CdTe. 1- прозрачная подложка из стекла, 2 – слой прозрачного проводящего оксида (TCO), 3 – слой CdS, 4 - слой CdTe, 5 – задний металлической контакт, 6 – токосъемные контакты СЭ.

Освещение фронтального СЭ осуществляется с противоположной подложке поверхности базового слоя приборной структуры. На этой поверхности формируется прозрачный верхний токосъемный электрод-2, через который

фотоны поступают в базовый слой CdTe-4 (рис. 4.1, б).

Как отмечалось в главе I, порядок роста слоев имеет важное значение, а именно от порядка роста зависят как желательные, так и нежелательные химические реакции и процессы диффузии между слоями. Как правило, взаимная диффузия между слоями CdS и CdTe в какой-то степени является полезным. Однако при использовании фронтальной конфигурации при нанесении слоя CdS и CdTe и в процессе хлорирования происходит не контролируемая диффузия меди из нижнего металлического контакта в слой CdTe, возможно и CdS. По этим и другим причинам все высокоэффективные СЭ на основе CdTe выращивают в тыльной конфигурации, то есть на прозрачной подложке. Именно исходя из этого нами рассматривалось создание СЭ тыльной конфигурации.

Для создания тонкопленочных СЭ на основе гетеросистемы CdS/CdTe, использовался метод вакуумного дискретного испарения. В качестве подложек использовались аналогичные стеклянные подложки, на которые осаждались пленки CdS, CdTe и ITO (см. § 2.4), а именно очищенные фотопластинки толщиной 1 мм, вырезанные в виде шайбы диаметром 20 мм.

Метод вакуумного дискретного испарения, как описывалось в § 2.1, обеспечивает получение слоев CdS и CdTe стехиометрического состава. Такая приемлема получения СЭ методика также для как на недорогих (низкотемпературных) стеклянных подложках, так и на гибких подложках в качестве которых используются полиимидные пленки, допускающие нагрев лишь до 450°C. Осаждение слоев CdS и CdTe осуществлялось на установке, собранная на основе заводского лабораторного вакуумного универсального поста ВУП-5М. Детальное описание установки и процесса осаждения пленок CdS и CdTe, а также пленок ITO можно найти в главе II.

Изготовление СЭ на основе гетероперехода CdS/CdTe осуществлялось следующим образом:

1. Вначале проводилась очистка стеклянных подложек по методике,

описанной в главе II.

2. На очищенных подложках методами магнетронного распыления формировались слои ITO. Слои ITO формировались на стеклянные подложки при температуре 175°C с последующим термоотжигом в вакууме при температурах 250°C, 325°C и 400°C в течение 20 мин.

При выборе оптимальной технологии магнетронного распыления проводились сопоставительные исследования оптических и электрических свойств пленок ITO, полученных при постоянном токе и при температуре подложки 175°C с последующим термоотжигом в вакууме при температурах 250°C, 325°C и 400°C в течение 20 мин. Распыление слоев ITO реализовалось на установке Nanomaster-3500. Как описывалось в параграфе §2.4.4, при распылении использовалась мишень, представляющая собой спрессованную механическую смесь порошков In_2O_3 (90 вес. %) и SnO_2 (10 вес. %) полупроводниковой чистоты. Исходное парциальное давление составляло 0.4 Па. Мощность магнетронного источника составляла 30 Вт, а время распыления составляло 10 МИН, что соответствует диапазону значений, обычно применяемых для получения прозрачных и проводящих пленок ITO [97, 98].

3. После формирования слоя ITO образцы помещались в установку вакуумного дискретного испарения для осаждения слоев CdS. Перед осаждением слоя CdS проводился термоотжиг слоя ITO при 325°C в течение 20 мин для обеспечения высокой электропроводности. Исследование влияния термоотжига на электропроводность подробно описано в §3.3.3.

4. После термоотжига на слой ITO методом вакуумного дискретного испарения осаждался слой CdS нанометрической толщины 300-500 нм при температуре подложки 200°C при давлении 1.5×10^{-5} мм. рт. ст. Как описано в §3.1 при этой температуре получаются наиболее совершенные слои CdS. При формировании слоя CdS использовалась круглая маска диаметром 25мм с квадратным отверстием в центре с размерами 12 мм × 12 мм (рис. 4.2).



Рис. 4.2. Маски, использованные при формировании слоев CdS/CdTe и заднего металлического контакта Cu-Au.

5. После осаждения слоя CdS проводился его термоотжиг при температуре 400° C в течение 20 мин. Термоотжиг был необходим для того, чтобы в процессе последующего нанесения слоя CdTe не формировались нестабильные твердые растворы CdS_xTe_{1-x}.

6. На полученную структуру стекло/ITO/CdS формировался слой CdTe толщиной около 2 мкм при температуре подложки 250°C и исходном вакууме 1.5×10⁻⁵ мм. рт. ст. Время осаждения слоя CdTe составило 50 мин. Как показано в §3.2.3 именно при этих условиях получаются слои CdTe со средним размерами зерен 600нм.

При формировании слоя CdTe использовалась та же маска, которая использовалась при формировании слоя CdS (рис. 4.2).

7. Для формирования верхних электродов СЭ на поверхность CdTe в вакуумной установке при исходном вакууме 1.5×10^{-5} мм. рт. ст термическим испарением наносились двухслойные электрические контакты меди-золота (Cu-Au). Осаждение контактов Cu-Au осуществлялось в двух этапах, в едином технологическом цикле с использованием круглой маски диаметром 25 мм с квадратным отверстием в центре с размерами 10 мм × 10 мм (рис. 4.2).

На первом этапе формировался контакт из меди толщиной несколько десятков нанометров. Оценка толщины наноразмерного слоя меди

осуществлялась с помощью датчика индикатора толщины установки ВУП-5М. Принцип работы датчика основан на измерении интенсивности светового излучения, проходящего через стеклянную подложку и напыляемый слой меди. В датчике, в качестве источника светового излучения использовался светодиод, а интенсивность света регистрировалась с помощью фотоприемника. На основе измерений толщины напиленного слоя меди с помощью профилометра была определена зависимость изменения интенсивности света от толщины слоя.

Как известно, пленка меди толщиной 100нм является не прозрачным для видимого света, поэтому данная методика позволяла с высокой степенью точности (порядка несколько нанометров) контролировать толщину слоя.

После напыления слоя меди толщиной до 10 нм проводился вакуумный термоотжиг структуры стекло/ITO/CdS/CdTe/Cu при температуре 300°C в течение 20 мин для легирования пленки CdTe за счет диффузии меди. Результаты исследований ВАХ СЭ, а также результаты других авторов [99, 100] свидетельствуют о том, что при этих технологических условиях медь полностью диффундирует в пленку CdTe и при этом не приводит к закорачиванию p-CdTe/n-CdS гетероперехода.

На втором этапе, после термоотжига температура подложки снизилась до 200°С и наносился слой золота толщиной несколько сотен нанометров.

На рис. 4.3 приведено фотографическое изображение полученного СЭ на основе стекло/ITO/CdS/CdTe/Cu-Au структуры.



Рис. 4.3. Полученный СЭ на основе стекло/ITO/CdS/CdTe/Cu-Au структуры.

§ 4.2 Методика исследования темновых и световых ВАХ гетероперехода n-CdS/p-CdTe

При освещении СЭ преобразование солнечной энергии в электрическую энергию осуществляется в результате протекания ряда физических процессов: генерации, диффузии, дрейфа, разделения и собирания неравновесных носителей заряда. Эти фотоэлектрические процессы определяют выходные параметры СЭ: плотность тока короткого замыкания (J_{κ_3}), напряжение холостого хода (U_{xx}), коэффициент заполнения (англ. fill factor - FF) нагрузочной световой вольт-амперной характеристики (BAX), и, в конечном итоге - коэффициент полезного действия (η), которая определяется формулой [101]:

$$\eta = FF \times \frac{U_{xx}}{P_{na\partial.usn}}$$

где Р_{пад.изл} – мощность падающего на СЭ светового излучения.

На рис. 4.4 представлена эквивалентная схема реального СЭ [102, 103]. Согласно этой схеме, количественными характеристиками фотоэлектрических процессов являются световые диодные характеристики СЭ: плотность фототока (J_ф), плотность диодного тока насыщения (или обратного тока - J_o). последовательное сопротивление (R_n) и шунтирующее сопротивление (R_ш), рассчитываемые на единицу площади СЭ.



Рис. 4.4. Эквивалентная схема реального СЭ с подключенной к нему измерительной цепью.

Световая ВАХ реального СЭ описывается следующей формулой [104, 105]:

$$J_{\varkappa} = -J_{\phi} + J_o \left(e^{\frac{e(U_{\varkappa} - J_{\varkappa}R_n)}{kT}} - 1 \right) + \frac{U_{\varkappa} - J_{\varkappa}R_n}{R_{uu}}$$

где J_н – плотность тока протекающего через нагрузку; k - постоянная Больцмана; е - заряд электрона; U_н – падение напряжения на нагрузке, T - температура СЭ.

Анализируя это выражение, можно показать, что с ростом J_{ϕ} , R_{III} и с уменьшением J_{o} , R_{n} эффективность СЭ возрастает. Величина плотности фототока, которая количественно характеризует эффективность процессов генерации и диффузии неравновесных носителей заряда, определяется количеством фотонов, поступающих в базовый слой, квантовым выходом фотоэффекта и временем жизни неравновесных носителей заряда в базовом слое. Шунтирующее сопротивление включено в эквивалентную схему СЭ, чтобы учесть влияние на эффективность фотоэлектрических процессов электросопротивления таких локальных частей приборной структуры как: торцовые поверхности, границы зерен, вторичные фазы, сквозные поры в

сопрягающихся слоях. Последовательное сопротивление СЭ оказывает существенное влияние на его эффективность из-за джоулевых потерь. Величина последовательного сопротивления зависит от электропроводности базовых и сопрягающихся слоев СЭ, контактного сопротивления и скорости рекомбинации неравновесных носителей заряда. Чем меньше величина последовательного сопротивления, тем выше эффективность СЭ.

Из реальной ВАХ можно определить величину R_ш и R_п СЭ. При большом прямом смещении, когда диодный СЭ полностью открыт ток через него ограничивается последовательным сопротивлением и определяется из линейного участка ВАХ с помощью соотношения:

$$R_n = \frac{\Delta U_n}{\Delta J_n}$$

где ΔU_{π} и ΔJ_{π} определяются в области, близкой к U_{xx} (рис. 4.5, а).

При большом обратном смещении, когда диодный СЭ полностью закрыт ток через него определяется сопротивлением утечки (R_ш), величина которого определяется из угла наклона обратной ветви ВАХ с помощью соотношения:

$$R_{uu} = \frac{\Delta U_{o\delta p}}{\Delta J_{o\delta p}}$$

где ΔU_{obp} и ΔJ_{obp} определяются в области, близкой к I_{κ_3} (рис. 4.5, б).



Рис. 4.5. Зависимость тока через диодную структуру СЭ от: а) прямого напряжения для определения R_п, б) обратного напряжения для определения R_ш.

§ 4.3 Методика измерения темновых и световых ВАХ СЭ на основе гетероперехода n-CdS/p-CdTe

Исследование выходных параметров и световых диодных характеристик СЭ осуществлялось путем измерения темновых и световых ВАХ полученных СЭ. Как описывалось § 2.4.5, измерения проводились с использованием имитатора солнечного излучения компании Sciencetech Inc., при мощности светового потока 100 мВт/см², которое соответствует излучению с атмосферной массой (AM) в 1.5 [106]. Фотографическое изображение и схематический чертеж измерительного стенда показаны на рис. 4.6 и рис. 4.7, соответственно.

В качестве источника, имитирующего солнечное излучение была использована ксеноновая дуговая лампа-4 мощностью 150Вт, подключенная к стабилизированному блоку питания-1. Перед проведением измерений плотность излучения образца-б потока светового поверхности на откалибровалась с помощью эталонного кремниевого СЭ-5, ток короткого замыкания которого при мощности 100 мВт/см² составляет 133 мА. При отклонении тока короткого замыкания эталонного СЭ-5 от этого значения путем изменения мощности, подаваемого на лампу, осуществлялась настройка тока, тем самым выполнялась калибровка имитатора солнечного излучения.



Рис. 4.6. Фотографическое изображение стенда для измерения световых и темновых ВАХ СЭ.



Рис. 4.7. Блок-схема стенда для измерения световых ВАХ СЭ. 1 - блок питания ксеноновой лампы, 2 - мультиметр, 3 - компьютер, 4 – ксеноновая лампа, 5 - эталонный СЭ, 6 - образцовый СЭ, 7 - зонд.

В качестве контактов к токосъемным электродам СЭ использовалась зондовая система (рис. 4.8), состоящая из электрически изолированного зонда-7, которая с помощью пружинного механизма мягко прижималась к поверхности заднего металлического контакта СЭ.



Рис. 4.8. Фотографическое изображение зондовой системы для снятия ВАХ СЭ.

контакты СЭ Измерение ВАХ осуществлялось путем подачи на разности потенциалов с последующей регистрацией тока, определенной проходящего через СЭ. Обычно подаваемое напряжение изменялось от -1.0 В до 1.5 В с шагом 0,05 В. На выходе измерительной системы формируется тока от подаваемого напряжения. Измерительная часть-2 зависимость установки была реализована на мультиметре Keithley 2400 (см. рис. 4.7). Управление измерительной частью-2 и обработка результатов измерений помощью специального программного обеспечения осуществлялось c разработанного нами.

§ 4.4 Результаты измерения темновых и световых ВАХ СЭ на основе гетероперехода n-CdS/p-CdTe

На рис. 4.9 а) и б) приведены литературные световые ВАХ СЭ на основе гетероперехода n-CdS/p-CdTe полученные методом физического вакуумного испарения при 250°С до и после хлоридной обработки при 420°С в течении 20 СЭ соответственно [107]. Эффективность преобразования МИН, ДО хлорирования составляет около 0.6%, однако, за счет хлоридной обработки это значение увеличивается в 20 раз и составляет 12%. Таким образом, хлоридная обработка приводит К значительному нарастанию эффективности преобразования СЭ.



Рис. 4.9. Световые ВАХ СЭ на основе гетероперехода CdS/CdTe, полученные методом физического вакуумного испарения при 250°С: а) до и б) после хлоридной обработки при 420°С в течении 20 мин [107].

На рис. 4.10 а) и б) приведены световые и темновые ВАХ формированной нами СЭ на основе n-CdS/p-CdTe.



Рис. 4.10. а) световые и темновые б) ВАХ формированного методом вакуумного дискретного испарения СЭ на основе n-CdS/p-CdTe без хлоридной обработки.

В таблице 4.1 приведены значения основных параметров формированного СЭ. Для сравнительного анализа в таблице также приведены литературные данные основных параметров СЭ, рассматриваемой выше.

Таблица 4.1. Параметры (СЭ на основе гетеропереход	а CdS/CdTe без					
хлоридной обработки							
	Литературные	Полученные					
$J_{\kappa_3} (MA/cM^2)$	3.7	13.4					
$V_{xx}(B)$	0.45	0.52					
J _{макс. мощ.} (мА/см ²)	2	9.6					
U _{макс. мощ.} (В)	0.3	0.4					
КПД (η, %)	0.6	3.84					
FF (%)	36	55					
R _п (Ом)	-	6.8					
R _Ш (Ом)	-	137					

Из приведенных данных следует, что формированный методом вакуумного дискретного испарения СЭ имеет 0.52В напряжения холостого хода (V_{xx}), что в 15% превышает 0.45В значение V_{xx} для формированного низкотемпературным методом физического вакуумного испарения СЭ, описанный в литературе. Однако, у формированного СЭ плотность тока короткого замыкания J_{k3} , и плотность тока при максимальной мощности $J_{\text{макс. монt.}}$ составляют 13.4мА/см² и 9.6мА/см², соответственно, которые примерно в четыре раза превышают аналогичные значения для СЭ описанной в литературе [107, 108]. Кроме того, у полученного СЭ коэффициент заполнения (FF) составляет 55%, в то время как для СЭ описанной в литературе FF составляет 36%.

Как видно из рис. 4.9 хлоридная обработка приводит к существенному повышению КПД (от 0.6% до 12%, т.е. в 20 раз). Это связано с тем, что хлоридная обработка, как описано в § 2.4.3 приводит к увеличению размеров зерен поликристаллических слоев CdTe. Крупнозернистой структуре свойственно более высокие значения подвижности, чем мелкозернистой

структуре из-за уменьшения рассеяния на границах зерен. Увеличение подвижности приводит к увеличению диффузионной длины неравновесных носителей заряда соответственно и к увеличению эффективности собирания генерированных светом неравновесных носителей заряда и повышению эффективности СЭ.

Полученное нами значение КПД 3.84% (без хлоридной обработки базового слоя CdTe) в несколько раз превышает значение КПД 0.6% СЭ (до хлоридной обработки), приведенного в работе [107]. Большое значение полученного КПД обусловлено тем, что впервые, использованный в работе метод вакуумного дискретного испарения для осаждения халькогенидных соединений при установленных оптимальных технологических условиях (см. §3.2.1 и §3.2.3) позволяет получать крупнозернистые базовые слои CdTe (со средним значением размеров зерен 0.6 мкм). Заметим, что средние размеры зерен в пленках CdTe, получаемых другими методами физического вакуумного испарения в несколько раз меньше и не превышают 100 нм. Полученные нами без хлоридной обработки высокое значение КПД СЭ по сравнению с литературными данными обусловлено известными высоким значением кристаллической решетки пленок CdS и CdTe и крупнозернистой структурой пленок CdTe (глава III).

Основываясь на известные из литературы данные [77, 109] о существенном повышении КПД в результате хлоридной обработки СЭ CdS/CdTe можно высказать вполне обоснованное предположение, что и в нашем случае последующая хлоридная обработка может привести к значительному повышению эффективности преобразования СЭ.

В рамках работы не было исследовано влияние хлоридной обработка на эффективность СЭ, поскольку такое исследование не входило в цели диссертационной работы.

В работе проведены подробные исследования по оптимизации характеристик пленок CdS и CdTe. Результаты этих исследований

свидетельствуют о перспективности применения модифицированного метода вакуумного дискретного испарения для получения пленок халькогенидных соединений CdS и CdTe с высоким совершенством кристаллической структуры и физических характеристик, обеспечивающих формирование эффективных СЭ на их основе.



Рис. 4.11. ВАХ СЭ на основе n-CdS/p-CdTe формированные высокотемпературным методом сублимации из ограниченного объема (CSS) при: а) 0, б) 50, в) 30 и г) 40 мбар давлении паров HCF₂Cl.

На рис. 4.11 представлены также типичные ВАХ СЭ формированные высокотемпературным методом сублимации из ограниченного объема (анг. closed-space sublimation или CSS) [110]. Данный метод, в отличии от низкотемпературных методов физического вакуумного испарения позволяет получать слои CdTe с крупнозернистой структурой со средним размером зерен 0.6-0.8 мкм и более [111]. Как видно из рис. 4.11 и рис. 4.9 СЭ полученные высокотемпературным методом сублимации из ограниченного объема и низкотемпературным методами физического вакуумного испарения до хлоридной обработки имеют КПД 2.5% и 0.6%, соответственно. Большие значения КПД (2.5%) как и в нашем случае обусловлены крупнозернистой структурой базового слоя CdTe. Как в случае СЭ, полученных методами

физического вакуумного испарения, так и в случае СЭ, полученных методом сублимации из ограниченного объема КПД хлоридная обработка приводит к существенному увеличению КПД СЭ от 2.5% до 14.8%. Увеличение размеров зерен не единственная причина приводящая к увеличению КПД за счет уменьшения рассеяния на границах зерен и увеличения подвижности. Хлоридная обработка приводит не только к увеличению размеров зерен, но и к снижению рекомбинационных потерь на границах зерен, и увеличению времени жизни неравновесных носителей, соответственно увеличению их диффузионной длины, эффективности их собирания и, в итоге, к увеличению КПД.

Таким образом, исследованный в работе метод вакуумного дискретного испарения позволяет формировать гораздо эффективные СЭ, чем другие известные методы физического вакуумного испарения. В то же время данный метод позволяет формировать СЭ, эффективность которых сравнима с эффективностью СЭ, полученных высокотемпературным методом сублимации из ограниченного объема.

выводы

- Разработан технологической маршрут поэтапного изготовления СЭ с тыльной конфигурации на основе структуры стекло/ITO/n-CdS/p-CdTe/Cu-Au.
- Описана методика изготовления омических контактов на основе Си-Аи.
- Разработана методика определения основных характеристик СЭ (FF, R_п, R_ш, J_{к3}, V_{xx}, J_{макс. мощ.}) на основе измерений темновых и световых ВАХ.
- Измерены характеристики СЭ тыльной конфигурации, полученных предложенным в работе низкотемпературным методом вакуумного дискретного испарения без их хлоридной обработки. Показано, что эффективность таких СЭ составляет 3.84%, что существенно превышает 0.6% эффективность СЭ, полученных методом физического вакуумного испарения. Также показано, что эффективность таких СЭ не уступает эффективности СЭ, полученных высокотемпературным методом сублимации из ограниченного объема.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе разработаны низкотемпературные методы формирования тонких плевок CdS и CdTe и CЭ на основе гетеросистемы CdS/CdTe. Для оптимизации характеристик пленок CdS, CdTe и CЭ на их основе использовались модифицированный нами метод вакуумного дискретного испарения и метод магнетронного распыления.

Ниже приведены основные результаты, полученные в диссертационной работе:

- 1. Разработана и изготовлена модифицированная экспериментальная установка для формирования пленок методом вакуумного дискретного испарения.
- 2.Впервые методом вакуумного дискретного испарения получены пленки халькогенидных соединений CdS и CdTe.
- 3.На основе рентгеноструктурных, оптических, морфологических, электрофизических исследований определены оптимальные режимы (температура подложки, термоотжига и испарителя) вакуумного дискретного испарения для получения пленок CdS и CdTe с высоким совершенством кристаллической структуры.
- 4. Установлено, что метод вакуумного дискретного испарения позволяет получать пленки CdS и CdTe, состав которых повторяет стехиометрический состав исходного испаряемого материала. Показано, что в пленках CdS и CdTe, полученных методом вакуумного дискретного испарения, отсутствуют примеси, которые изначально были обнаружены в исходном материале.
- 5. Разработана методика магнетронного распыления пленок оксида индияолова (ITO) и исследованы влияние вакуумного термоотжига на их оптические и электрические характеристики. Показано, что путем
вакуумного термоотжига можно существенно (на порядок) увеличить проводимость пленок ITO.

- 6.Разработана методика формирования СЭ, состоящего из прозрачного токопроводящего слоя на основе оксида индия-олова (ITO), слоя CdS толщиной 200-500 нм, базового активного слоя CdTe толщиной 1.5-2 мкм и заднего контакта на основе Cu-Au.
- 7.Исследованы световые и темновые вольт-амперные характеристики изготовленных СЭ. Показано, что эффективность изготовленных СЭ, без дополнительной "хлоридной" обработки, существенно больше, чем эффективность СЭ, полученных другими низкотемературными методами.

8.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ - атомно-силовой микроскоп FF - коэффициент заполнения R_п - последовательное сопротивление R_ш - шунтирующее сопротивление J_{к3} - плотность тока короткого замыкания V_{xx} - напряжение холостого хода J_{макс. мощ.} - плотность тока при максимальной мощности U_{макс. мощ.} – напряжение при максимальной мошности $J_{\Phi}\,$ - плотность фототока $J_{\rm o}\,$ - плотность диодного тока насыщения (или обратный ток) ВАХ – вольт-амперная характеристика СМ - солнечных модуль СЭ - солнечный элемент КПД – коэффициент полезного действия ФЭП - фотоэлектрический преобразователь PVD - метод вакуумного физического осаждения CSS - метод сублимации из

закрытого объема ВУП - вакуумный универсальный пост Ш – ширина Д – длина В - высота ПАВ - поверхностно-активное вещество Е_д - ширина запрещенной зоны D - средний размер зерен λ - длина волны излучения β - ширина пика на полувысоте θ - угол Брэгга δ - плотность дислокаций N - количество кристаллитов на единицу площади ε - величина микродеформации α - коэффициент поглощения d – толшина пленки hv - энергия фотона 2D - двумерное 3D - трехмерное N_i - число атомов m_i — масса атомов μ_i – атомная (молярная) масса u_i – массовая доля компонента i

110

$\mathbf{d}_{\mathbf{hkl}}$ - межплоскостное расстояние	АМ - атмосферная масса
<i>a_{hkl}, c_{hkl} - параметры решетки</i>	CdS - сульфид кадмия
h, k, l - индексы Миллера	CdTe - теллурид кадмия
<i>R_{пленка}</i> - коэффициент отражения	ITO - оксид индия-олова
пленки	ТСО - прозрачный токопроводящий
Т _{пленка} - коэффициенты поглощения	оксид
пленки	Си - медь
Е _е - величина хвоста Урбаха	Аи - золото

ЛИТЕРАТУРА

- Standard Tables for Terrestrial Solar Spectral Irradiance At Air Mass 1.5 for a 370 Tilted Surface, Annual Book of American Society for Testing and Materials, E892-87, December 1987, pp. 952-956.
- U. Khairnar, D. Bhavsar, R. Vaidya, G. Bhavsar, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 421.
- 3. N. Bakr, J. Cryst. Growth 235 (2002) 217.
- R. Sathyamoorthy, S. Narayandass, D. Mangalaraj, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 76 (2003) 217.
- X. Mathew, N. Mathews, P. Sebastian, C. Flores, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 81 (2004) 397.
- 6. S. Ringel, A. Smith, M. MacDougal, A. Rohatgi, J. Appl. Phys. 70 (1991) 881.
- 7. T. Chu, S. Chu, C. Ferekides, J. Britt, C. Wu, J. Appl. Phys. 71 (1992) 3870.
- G. Hernöndez, X. Mathew, J. Enröquez, B. Morales, M. Lira, J. Toledo, A. Juőrez, J. Campos, J. Mater. Sci. 39 (2004) 1515.
- A. Nakano, S. Ikegami, H. Matsumoto, H. Uda, Y. Komatsu, Solar cells 17 (1986) 233.
- 10. http://www.firstsolar.com/About-Us/Research
- 11. Wu X, Keane JC, Dhere RG, DeHart C, Albin DS, Duda A, Gessert TA, Asher S, Levi DH, Sheldon P. Proc. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Munich, Germany; 2001, p. 995.
- 12. C.S. Ferekides, D. Marinskiy, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj, D.L. Morel, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 520-526.
- 13. http://www.dupont.com/products-and-services/solar-photovoltaicmaterials/thin-film-substrates.html
- Alvin D. Compaan, Akhlesh Gupta, Sunghyun Lee, Shanli Wang, Jennifer Drayton, *Solar Energy*, Volume 77, Issue 6, December 2004, Pages 815–822.

- 15. Y. Mu, X. Zhou, H. Yao, S. Su, P. Lv, Y. Chen, J. Wang, W. Fu, W. Song, H. Yang, J. Alloys Com. 629 (2015) 305-309.
- 16. A. Salavei, I. Rimmaudo, F. Piccinelli, A. Romeo, *Thin Solid Films* 535 (2013) 257–260.
- 17. Subhash Chander, M.S. Dhakan, *Physica E* 73 (2015) 35–39.
- 18. V.A. Gevorkyan, A.E. Reymers, M.N. Nersesyan, M.A.Arzakantsyan, *Journal* of *Physics: Conference Series* 350, 012027 (2012).
- 19. M. Hemanadhan, Ch. Bapanayya, S. C. Agarwal. J. Vac. Sci. Technol. A 28(4), 625 (2010).
- 20. M. H. Ehsani, H. RezagholipourDizaji, *Chalcogenide Letters* 8(1), 33 (2011).
- Salah Abdulla Hasoon, Issam M. Ibrahim, Raad M. S. Al-Haddad, Shurooq S. Mahmood, *International Journal of Current Engineering and Technology* 4(2), 594 (2014).
- V. A. GEVORGYAN , L. A. HAKHOYAN , N. R. MANGASARYAN, P. P. GLADYSHEV, *Chalcogenide Letters* , Vol. 13, No. 8, August 2016, p. 331 338.
- 23. Key World Energy Statistics, http://www.iea.org (2016).
- 24. "Global Market Outlook for Solar Power 2015-2019" (PDF). http://www.solarpowereurope.org/
- 25. https://www.greentechmedia.com/articles/read/solar-pv-module-price-reach-57-cents-per-watt-in-2015-continue-to-fall-thro
- Photovoltaic materials, history, status and outlook, A. Goetzberger [et al], Material Science and Engineering, 2003, Vol. 40, p. 1-46.
- 27. M.A. Photovoltaics: technology overview, 2000, Vol. 28, № 14., p. 989-998.
- 28. B. Roedem, *Thin-film PV module review*: Changing contribution of PV module technologies for meeting volume and product needs, B. Roedem, Refocus., 2006, Vol. 7, № 4., p. 34-39.
- 29. L.L. Kazmerski, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1997, Vol. 1, № 1,2., p. 71–170.

- Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики, С. Фонаш [и др.]; под ред. Т. Коутса, Дж. Микина. – М.: Мир, 1988. – 306 с.
- Schock, H.W. *Thin film photovoltaics*, H.W. Schock, Applied Surface Science. – 1996. – № 92 – P. 606– 616.
- 32. Gremenok, V.F. Thin film solar cells based on Cu(In,Ga)Se₂, V.F. Gremenok, *Proceedings of the VI International Youth Environmental Forum "ECOBALTICA'2006"*, Saint-Petersburg, 27-29 June 2006, SPbSPU; editors: M. Fiodorov [et al]. - St.-Petersburg, 2006. - P. 24-28.
- Overstraeten, R.Van. *Physics*, Technology and Use of Photovoltaics, R.Van.
 Overstraeten. Bristol and Boston: Adam Hilger Ltd, 1986. 278 p.
- 34. Birkmire, R.W. Compound polycrystalline solar cells: Recent progress and Y2K perspective, R.W. Birkmire, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. -2001. – Vol. 65. – P. 17-28.
- 35. Schock, H.W. CIGS-based solar cells for the next millennium, H.W. Schock,R. Noufi, *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* 2000. Vol. 8. P. 151–160.
- 36. CIS-based thin-film photovoltaic modules: potential and prospects, B. Dimmler [et al], *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* 2002. Vol. 10. P. 149–157.
- Siebentritt, S. Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells, S. Siebentritt, *Thin Solid Films*. 2002. Vol. 403-404. P. 1–8.
- Shay, J.L. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications, J.L. Shay, J.H. Wernick. - New York: Pergamon Press, 1975. - 244 p.
- 39. Wagner, S. Chalcopyrites, S. Wagner, *Topics in Appl. Phys.* 1977. Vol. 17.
 P. 171-196.
- 40. Rau, U. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells recent achievements, current understanding and future challenges, U. Rau, H.W. Schock, *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing.* 1999. Vol. A 69. P. 131-147.

- 41. Rau, U. Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells, U. Rau, H.W. Schock, *Series on Photo*conversion of Solar Energy. - 2001. - Vol. 1. - P. 277-345.
- 42. Solar cell efficiency tables (version 19), M.A. Green [et al], *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* 2002. Vol. 10. P. 55–61.
- 43. Solar cell efficiency tables (version 22), M.A. Green [et al], *Prog. Photo-volt.: Res. and Appl.* 2003. Vol. 11. P. 347–352.
- 44. Solar cell efficiency tables (version 26), M.A. Green [et al], *Prog. Photo-volt.: Res. and Appl.* 2005. Vol. 13. P. 387–392.
- 45. Solar cell efficiency tables (version 27), M.A. Green [et al], *Prog. Photo-volt.: Res. and Appl.* 2006. Vol. 14. P. 45–57.
- 46. Bonnet, D. Cadmium Telluride-Material for Thin Film Solar Cells, D. Bonnet,
 P.V. Meyers, J. Mater. Res. 1998. Vol. 13, № 10. P. 2740-2753.
- 47. Meyer, P.V. Technical and Economic Optimization for CdTe PV at the Turn of the Millennium, *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* 2000. Vol. 8. P. 161–169.
- 48. L.L. Kazmerski, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 1997. Vol. 1, № 1,2. P. 71–170.
- 49. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики / С. Фонаш [и др.]; под ред. Т. Коутса, Дж. Микина. М.: Мир, 1988. 306 с.
- 50. J. Fritsche, T. Schulmeyer, D. Kraft, A. Thissen, A. Klein, and W. Jaegermann, Utilization of sputter depth profiling for the determination of band alignment at polycrystalline CdTe/CdS heterointerfaces, *Applied Physics Letters* 81, 2297(2002)
- 51. J. Fritsche, D. Kraft, A. Thißen, T. Mayer, A. Klein, and W. Jaegermann, Band energy diagram of CdTe thin film solar cells, *Thin Solid Films* 403-404, 252 (2002)
- 52. J. M. Burst, J. N. Duenow, D. S. Albin, E. Colegrove, M. O. Reese, J. A. Aguiar, C.-S. Jiang, M. K. Patel, M. M. Al-Jassim, D. Kuciauskas, S. Swain, T. Ablekim, K. G. Lynn and W. K. Metzger, CdTe solar cells with open-circuit

voltage breaking the 1 V barrier, *Nature Energy* 1, Article number: 16015 (2016)

- 53. Bonnet D, Ed, Int. J. Solar Energy, 12, Harwood Academic Publishers, Reading, U.K. (1992).
- 54. Chu T, Chu S, Prog. Photovolt. 1, 31–32 (1993).
- 55. Birkmire R, Eser E, Annu. Rev. Mater. Sci. 27, 625–653 (1997).
- 56. Jackson S, Baron B, Rocheleau R, Russell T, *J. Vac. Sci. Technol.* A 3, 1916–1920 (1985).
- 57. Jackson S, Baron B, Rocheleau R, Russell T, AIChE J. 33, 711–721 (1987).
- 58. Fahrenbruch A, Bube R, Kim D, Lopez-Otero A, *Int. J. Sol. Energy* 12, 197–222 (1992).
- 59. McCandless B, Youm I, Birkmire R, Prog. Photovolt. 7, 21–30 (1999).
- 60. Takamoto T, Agui T, Kurita H, Ohmori M, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 49, 219–225 (1997).
- 61. Tyan Y, Perez-Albuerne E, Conf. Rec. 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 794–800 (1982).
- 62. Chu T et al., IEEE Electron. Dev. Lett. 13, 303–304 (1992).
- 63. Wu X et al., Conf. Rec. 28th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 470–474 (2000).
- 64. Ohyama H et al., *Conf. Rec.* 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 343–346 (1997).
- 65. Bonnet D, Richter H, Jaeger K, Conf. Rec. European 13th Photovoltaic Solar Energy Conversion, 1456–1461 (1995).
- 66. Bonnet D, Conf. Rec. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conversion, 2688–2693 (1997).
- 67. Sven Rühle, Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells, *Solar Energy*, Volume 130, June 2016, Pages 139–147
- 68. E.S. Fairbanks, M.T. Gates. Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (N.Y., USA 2000), № 8, p. 27

- 69. Черняев В. Н., Кожитов Л. В. Технология эпитаксиальных слоев арсенида галлия и приборы на их основе. М.: Энергия, 1974.
- 70. V. A. Gevorgyan, L. A. Hakhoyan, N.R. Mangasaryan, P.P. Gladyshev, Characterization of vacuum flash evaporated CdTe thin films for solar cells application, *Chalcogenide Letters*, Vol. 14, No. 4, April 2017, p. 153 – 163.
- 71. A. Romeo, Growth and characterization of high efficiency CdTe/CdS solar cells, PhD thesis, 2002.
- 72. A. Romeo, G. Khrypunov, F. Kurdesau, D.L. Bätzner, H. Zogg and A.N. Tiwari, High Efficiency Flexible CdTe Solar Cells on Polymer Substrates, Solar Energy Materials and Solar Cells, Volume 90, Issues 18–19, 23 November 2006, Pages 3407–3415, 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference.
- 73. Hutchins M., Cole A. and Watson T., Optimisation of cadmium chloride solution processing of close space sublimated thin film CdTe solar cells. *Proceedings of 2013 9th Photovoltaic Science, Applications and Technology Conference (PVSAT-9)*, Swansea, Great Britain, 10-12 April, pp. 175-178.
- 74. M. Dharmadasa, Review of the CdCl₂ Treatment Used in CdS/CdTe Thin Film Solar Cell Development and New Evidence towards Improved Understanding, *Coatings* 2014, 4, 282-307; doi:10.3390/coatings4020282.
- 75. Moutinho, H.R.; Al-Jassim, M.M.; Abufoltuh, F.A.; Levi, D.H.; Dippo, P.C.; Dhere, R.G.; Kazmerski, L.L. Studies of recrystallization of CdTe thin films after CdCl2 treatment [Solar cells]. *In Proceedings of 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Anaheim, CA, USA, 29 September–3 October 1997; pp. 431–434.
- 76. Ismail POLAT, Salih YILMAZ, EminBACAKSIZ, Mustafa ALTUNBAS and Murat TOMAK. Effect of CdCl /annealing on the crystalline transformation of CdTe thin films grown by evaporation at a low substrate temperature, *Turk J Phys*, 35 (2011), 197 – 202.

- 77. Ali Nawaz, Zamran Rabeel and Nazar Abbas Shah, Investigations on the Physical Properties of CdCl Heat-Treated ITO/CDTE/CDS Thin Films Solar Cell, World Applied Sciences Journal 31 (8): 1522-1530, 2014.
- 78. JCPDS card no: 41-1049.
- 79. JCPDS card no: 10-0454.
- 80. H. P. Myers, *Introductory Solid State Physics*, Taylor & Francis. ISBN 0-7484-0660-3, (2002).
- B.D. Cullity, Elements of X-ray diffraction. Reading, MA: Addison-Wesley; 1972 p.102.
- 82. V. Bilgin, S. Kose, F. Atay, I. Akyuz. Mater, Chem. Phys. 94, 103 (2005).
- 83. M.Dhanam, R.P. Rajeev, P.K. Manoj, Mater Chem Phys. 107, 289 (2008).
- 84. J. Tauc, R. Grigorov, A. Vancu. Physica Status Solidi 15, 627 (1966).]
- 85. D. Lincot, Gary Hodes Chemical Solution Deposition of Semiconducting and Non-Metallic Films: Proceedings of the International Symposium The Electrochemical Society, 2006 ISBN 1-56677-433-0.
- 86. ASTM 15-770, National Bureau of Standards (U.S.) Monograph 25, Sec. 3, 1964.
- 87. Shadia J. Ikhamayies, Riyad N. Ahmad-Bitar, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013), 118-125.
- 88. E.R. Shaabana, N. Afify, A. El-Taher, 482 (2009) 400-404.
- 89. S. Darwish, *Physica B:* Condensed Matter Volume 349, Issues 1–4, 15 June 2004, Pages 296–303.
- 90. G. Fonthal et al. J. Phys. Chem. Sol. 61: 579–583, (2000).
- 91. T.I.Chu, S.S. Chu, F.Firszt, H.A. Naseem, R.Stawski, *Journal of Applied Physics* 58 (1985) 1350-1355.
- 92. Mousumi Mandal Shamima Choudhury, Chitra Da, Tahmina Begu, *European Scientific Journal*, January 2014 edition vol.10, No.3 ISSN:1857–7881.
- 93. Garadkar K. M., Pawar S. J., Hankare P. P., Patil A. A., *Journal of alloys and Compounds*, 2010, Vol. 491, Issue 1, pp. 77-80.

- 94. D.I. Bletskan, V.N. Kabacij, I.P. Studenyak, V.V. Frolova, *Optics and Spectroscopy*, vol.103, pp.772-776, 2007.
- 95. Y.Natsume, H.Sakata, T.Hirayama, Physica Status Solidi 148 (1995) 103-116.
- 96. Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama, Phys Stat Sol, 148 (1995), pp. 485–495.
- 97. Liu Wei, Cheng Shuying, Photoelectric properties of ITO thin films deposited by DC magnetron sputtering. Vol. 32, No. 1 *Journal of Semiconductors January* 2011.
- 98. Min-Jong Keum, Jeon-Geon Han, Preparation of ITO Thin Film by Using DC Magnetron Sputtering, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 53, No. 3, September 2008, pp. 1580-1583.
- 99. Wei Xia, Hao Lin, Hsiang Ning Wu, Ching W. Tang, Irfan Irfan, Chenggong Wang, Yongli Gao, Te/Cu bi-layer: A low-resistance back contact buffer for thin film CdS/CdTe solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 128 (2014) 411-420.
- 100. Steven S. Hegedus, Brian E. McCandless, CdTe contacts for CdTe/CdS solar cells: effect of C uthickness, s urface preparation and recontacting on device performance and stability, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 88 (2005) 75– 95.
- 101. Васильев А .М., Ландсман А .П., Полупроводниковые фотопреобразователи. М., 1971.
- 102. Зи С., *Физика полупроводниковых приборов*: в 2 т. / Пер. с англ. В.А. Гергеля, В.В. Ракитина; Под ред. Р.А. Суриса. М., 1984. Т. 2.
- 103. Рейкви К . Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / Пер. с англ. В.В. Высоцкой и др.; Под ред. С.Н. Горина. М., 1984.
- 104. Fahrenbrugh A. L., Bube R. H., Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion. New York, 1983.
- 105. Green M. A., Silicon solar cells: Advanced principles and practice. Sydney, 1995.
- 106. ASTMG 173-03. 2003. Standard Tables for Reference Solar Spectral

Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface. West Conshohocken, PA: ASTM. Available for purchase from ASTM.

- 107. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Edited by A. Luque and S. Hegedus, John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-471-49196-9, 2003, p. 636.
- 108. Sustainable Energy Technological Issues, Applications and Case Studies, Edited by Ahmed F. Zobaa, Sara N. Afifi and Ioana Pisica, ISBN 978-953-51-2840-3, Print ISBN 978-953-51-2839-7, Chapter 6, pp. 109-137.
- 109. ГИБКИЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ITO/CDS/CDTE/CU/AU С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ МОЩЬНОСТЬЮ, Г.С. Хрипунов, Б.Т. Бойко, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина, Поступила в редакцию 19.01.2004, ФІП ФИП PSE т. 2, № 1 – 2, vol. 2, No. 1 – 2.
- 110. L. Vaillant, N. Armani, L. Nasi, G. Salviati, A. Bosio, S. Mazzamuto, N. Romeo, Interface properties of HCF2Cl annealed CdTe thin films for solar cells applications, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7075–7078.
- 111. A.Romeo, D.L. Bätzner, H. Zogg and A.N. Tiwari, A comparison of the vacuum evaporated CdTe for substrate and superstrate solar cells, *Thin Films Physics Group*, Institute of Quantum Electronics.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1. V. A. Gevorgyan, L. A. Hakhoyan, N.R. Mangasaryan, P.P. Gladyshev, Characterization of vacuum flash evaporated CdTe thin films for solar cells application, *Chalcogenide Letters*, Vol. 14, No. 4, April 2017, p. 153 – 163.
- 2. Л.А. Ахоян, Оптические, электрические и морфологические свойства нанометрических слоев оксида индия-олова, осажденные методом магнетронного распыления, *Вестник РАУ*, № 2, 2016, 58-67.
- 3. V. A. Gevorgyan, L. A. Hakhoyan, N.R. Mangasaryan, P.P. Gladyshev, Substrate temperature and annealing effects on the structural and optical properties of nano-CdS films deposited by vacuum flash evaporation technique, *Chalcogenide Letters*, Vol. 13, No. 8, August 2016, p. 331 – 338.
- 4. L. A. Hakhoyan, Substrate temperature effects on structural and optical properties of CdS thin films deposited by vacuum flash evaporation technique, *Semiconductor micro-and nanoelectronics, Proceedings of the tenth international conference*, Yerevan, Armenia, 2015, September 11-13, p.114-117.
- 5. V.A. Gevorgyan, L. A. Hakhoyan, N.R. Mangasaryan, P.P. Gladyshev, G.S. Khrypunov, Structural and morphological properties of CdS thin films deposited by vacuum flash evaporation technique at different substrate temperatures, 4th International Conference on Chemistry and Chemical Technology, Proceedings of the conference, Yerevan, Armenia, 2015, p. 69-72.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю глубокую благодарность и признательность моему научному руководителю – к.т.н., доценту В.А. Геворкяну за руководство диссертацией и поддержку, оказанную при выполнении работы.

Искренне благодарен лаборанту кафедры Н.Р. Мангасаряну за оказанную помощь при выполнении диссертационной работы.