МОЛДАВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра прикладной физики и информатики

На правах рукописи

У.Д.К. 537.311.322:539.21 (043.2)

АЛЬ-КАССЕМ АМДЖАД

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ СЛОЕВ CdTe

134.01- ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ

ДИССЕРТАЦИЯ НА СОИСКАНИЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Научный руководитель: **ГАШИН П.А.**
доктор хабилитат физико-математических наук, профессор

Научный консультант: **АКИМОВА Е. А.**,
Доктор хабилитат физических наук, доцент

Автор **АЛЬ-КАССЕМ АМДЖАД**

КИШИНЕВ 2025

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Departamentul de Fizică Aplicată și Informatică

Cu titlu de manuscris
C.Z.U. 537.311.322:539.21 (043.2)

AL QASSEM AMJAD

STUDIUL PROCESELOR FIZICE ÎN HETEROSTRUCTURILE FOTOSENSIBILE PE BAZĂ PE FILME SUBȚIRI CdTe

134.01 FIZICA ȘI TEHNOLOGIA MATERIALELOR

Teză de doctor în științe fizice

Conducător științific: **GASHIN P.A.**
Doctor habilitat în științe fizico-matematice, profesor

Consultant științific: **ACHIMOVA E. A.**
Doctor habilitat în științe fizice, conferențiar cercetător

Autorul: **AL QASSEM AMJAD**

CHIȘINĂU, 2025

© AL QASSEM AMJAD, 2025

Оглавление

ADNOTARE 6

АННОТАЦИЯ 7

SUMMARY 8

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ 9

ВВЕДЕНИЕ 10

I. СВОЙСТВА ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ *n*CdS/*p*CdTe (АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ) 18

1.1. Технология получения и структура слоев CdS и CdTe 19

1.2. Технология получения и структура гетеропереходов *n*CdS/*p*CdTe 26

1.3. Электрические характеристики гетеропереходов *n*CdS/*p*CdTe 30

1.4. Фотоэлектрические характеристики гетеропереходов *n*CdS/*p*CdTe 33

1.5. Выводы к главе 1 и постановка задачи 36

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЙ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe 38

2.1. Методы получения полупроводниковых пленок CdS, CdTe 38

2.1.1. Метод квазизамкнутого объема CSS 38

2.1.2. Магнетронный способ получения тонких слоев 39

2.2. Методика измерения морфологии поверхности с помощью атомно силового микроскопа и растровой электронной микроскопии 40

2.3. Рентгеноструктурный анализ. 43

2.4. Оптическая спектроскопия 43

2.5. Методика измерения вольтамперных характеристик и вольтфарадных характеристик гетеропереходов. 44

2.6. Адмиттансная спектроскопия 45

2.7. Выводы к главе 2 47

III. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЕВ CdS, CdO, CdTe И ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ 48

3.1. Получение тонких пленок CdS, CdTe эпитаксией в квазизамкнутом объеме 48

3.2. Структура и оптические свойства тонких слоев CdTe 53

3.3. Технология получения гетеропереходов CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe 61

3.4. Технология получения диэлектрического нанослоя CdO 64
3.5. Технология омических контактов к слою CdTe 67
3.6. Выводы к главе 3 68

IV. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe 70

4.1. Вольтамперные характеристики гетеропереходов 70
4.2. Вольтемкостные характеристики гетеропереходов 75
4.3. Адмиттанс-спектроскопия примесных уровней в ГП CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe... 87
4.4. Выводы к главе 4 93

V. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe ГЕТЕРОСТРУКТУР 95

5.1. Вольтамперные характеристики при интегральном освещении 95
5.2. Волтьёмкостные характеристики CdS/CdO/CdTe структуры при интегральном освещении 100
5.3. Влияние освещения на фотоэлектрические параметры CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe структур 102
5.4. Исследование фотоэлектрических свойств СЭ CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe при монохроматическом освещении 104
5.5. Построение энергетической диаграммы солнечного элемента CdS/CdO/CdTe 106
5.6. Выводы к главе 5 108

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ ……... 110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 112

ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ
CURRICULUM VITAE

ADNOTARE

AL QASSEM Amjad „Studiul proceselor fizice în heterostructurile fotosensibile bazate pe straturi subțiri de CdTe". Teză pentru obținerea titlului de Doctor în Științe Fizice. Chișinău, Republica Moldova, 2025.

Structura tezei.: teza include o introducere, 5 capitole, concluzii generale și recomandări, o bibliografie cu 171 de titluri, 133 de pagini, 68 de figuri, 13 tabele și 65 de formule. Rezultatele sunt publicate în 8 publicații științifice.

Cuvinte cheie: sulfură de cadmiu CdS, telurură de cadmiu CdTe, heterojoncțiune HJ, celulă solară SC, volum cvasi-închis CSS, oxid de cadmiu CdO.

Scopul tezei: dezvoltarea tehnologiei de producție și studiul celulelor solare cu peliculă subțire bazate pe heterojoncțiunea CdS/CdTe (HJ) cu un strat dielectric CdO de grosime nanometrică. Pe baza studiilor măsurătorilor electrice și fotoelectrice, determinarea condițiilor tehnologice optime pentru producerea unei pelicule subțiri CdS/CdO/CdTe HJ prin metoda CSS.

Obiectivele cercetării: studierea caracteristicilor epitaxiei prin metoda CSS a compușilor semiconductori A_2B_6 și dezvoltarea metode pentru optimizarea modurilor de obținere a peliculelor subțiri de CdS și CdTe; dezvoltarea unei tehnologii pentru crearea unui nanostrat izolator de CdO la interfața CdS/CdTe; studierea proprietăților electrice ale HJ CdS/CdTe și CdS/CdO/CdTe utilizând o abordare cuprinzătoare care include analiza caracteristicilor C-V, I-V și spectroscopia de admitanță la diferite temperaturi și frecvențe alternative ale semnalului; studierea efectului nanostratului izolator de CdO asupra parametrilor fotoelectrici ai celulelor solare CdS/CdTe.

Noutatea și originalitatea științifică a lucrării constă în studiul sistematic al influenței stratului nanometric de CdO asupra parametrilor fotoelectrici, profilelor de concentrație a purtătorilor de sarcină și energiei de ionizare a nivelurilor de impurități utilizând metodele C-V, I-V și spectroscopie de admitanță a HJ obținut.

Problema științifică importantă rezolvată este că, pentru prima dată, a fost efectuată o gamă largă de studii electrice ale HJ CdS/CdTe și s-a demonstrat că una dintre metodele de creștere a concentrației de goluri libere pentru ionizarea defectelor (creșterea concentrației de defecte acceptoare intrinseci ale locurilor vacante de cadmiu, V_{Cd}) este introducerea unui nanostrat izolator de CdO la interfața fotoconvertoarelor CdS/CdTe HJ. Introducerea unui nanostrat izolator de CdO, cu grosimea de 8-10 nm, prin pulverizare magnetronică între straturile frontale de CdS și CdTe absorbite crește curentul de scurtcircuit de la 15,7 mA/cm2 la 26,5 mA/cm2 și tensiunea de circuit deschis de la 0,66 V la 0,77 V, crescând eficiența de la 3,8% la 8,9%.

Semnificația teoretică a lucrării constă în stabilirea mecanismului de curgere a curentului în HJ CdS/CdTe controlat de două tipuri de niveluri de impuritate (~ 0,45 eV și ~ 0,27 eV), iar în HJ CdS/CdO/CdTe de un nivel (~ 0,25 eV).

Semnificația aplicativă a lucrării. Au fost dezvoltate moduri optime (temperaturile substratului, recoacere termică și evaporator) pentru obținerea de pelicule de CdS și CdTe cu compoziție stoichiometrică și o calitate ridicată a structurii cristaline, precum și un nanostrat izolator de CdO prin pulverizare magnetronică pentru obținerea de pelicule subțiri SC cu caracteristici funcționale îmbunătățite.

Implementarea rezultatelor științifice. Tehnologia dezvoltată poate fi aplicată cu succes pentru a crea SC cu peliculă subțire semiconductoare fotosensibile. Astfel de SC, create pe substraturi flexibile, își pot găsi aplicații pentru funcționarea dispozitivelor electronice mici cu alimentare autonomă (puncte de sistem automat de comunicații, sisteme de observare meteorologică, sisteme de monitorizare și control al traficului rutier, semne de navigație și semnalizare etc.).

АННОТАЦИЯ

АЛЬ КАССЕМ Амджад „Исследование физических процессов в фоточувствительных гетероструктурах на основе тонких слоев CdTe". Диссертация на соискание ученой степени Доктора Физических Наук, Кишинев, Республика Молдова, 2025 год.

Структура диссертации: диссертация включает введение, 5 глав, общие выводы и рекомендации, библиографию из 171 наименований, 133 страниц, 68 рисунков, 13 таблиц и 65 формул. Результаты опубликованы в 8 научных публикациях.

Ключевые слова: сульфид кадмия CdS, теллурид кадмия CdTe, гетеропереход ГП, солнечный элемент СЭ, квазизамкнутый объем CSS, оксид кадмия CdO.

Цель работы: разработка методики получения и исследование тонкопленочных СЭ на основе гетероперехода (ГП) CdS/CdTe с диэлектрическим слоем CdO, нанометрической толщины. На основании исследований электрических и фотоэлектрических измерений, определить оптимальные технологические условия для изготовления тонкопленочной гетероструктуры CdS/CdO/CdTe методом квазизамкнутого объёма.

Задачи исследования: изучить особенности эпитаксии методом CSS полупроводниковых соединений группы A_2B_6 и разработать способы оптимизации режимов получения тонких пленок CdS, CdTe; разработать технологию создания изолирующего нанослоя CdO на границе разделаCdS/CdTe; исследовать электрические свойства ГП CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe, используя комплексный подход, включающий анализ ВФХ, ВАХ и адмиттанс-спектроскопию при различных температурах и частотах переменного сигнала; изучить влиянии изолирующего нанослоя CdO на фотоэлектрические параметры СЭ CdS/CdTe.

Научная новизна и оригинальность работы состоит в систематическом исследовании влияния нанометрического слоя CdO на фотоэлектрические параметры, профили концентрации носителей заряда и энергии ионизации примесных уровней полученных гетероструктур методами ВФХ, ВАХ и адмиттансной спектроскопии.

Решенная важная научная проблема заключается в том, что впервые проведен широкий комплекс электрических исследований ГП CdS/CdTe и продемонстрировано, что одним из методов увеличения концентрации свободных дырок для ионизации дефектов (увеличения концентрации собственных акцепторных дефектов вакансии кадмия, V_{Cd}), является внедрение изолирующего нанослоя CdO на границе раздела CdS/CdTe ГП фотопреобразователей. Внедрение изолирующего нанослоя CdO, толщиной 8-10 нм, методом магнетронного распыления между фронтальным CdS и поглощаемым CdTe слоями повышает ток короткого замыкания с 15,7 мА/см^2 до 26,5 мА/см^2 и напряжение холостого хода с 0,66 В до 0,77 В, увеличивая коэффициент полезного действия с 3,8 % до 8,9 %.

Теоретическая значимость работы состоит в установлении механизма токопрохождения в ГП CdS/CdTe, контролируемого двумя типами примесных уровней (~ 0.45 эВ и ~ 0.27 эВ), а в ГП CdS/CdO/CdTe одним уровнем (~ 0.25 эВ).

Прикладная значимость работы. Разработаны оптимальные режимы (температуры подложки, термоотжига и испарителя) получения пленок CdS и CdTe стехиометрического состава с высоким качеством кристаллической структуры, и технологический режим для получения, изолирующего нанослоя CdO методом магнетронного распыления для получения тонкопленочных СЭ с улучшенными функциональными характеристиками.

Внедрение научных результатов. Разработанная технология может быть успешно применена для создания фоточувствительных полупроводниковых тонкопленочных СЭ. Такие СЭ, созданные на гибких подложках могут найти свое применение для работы небольших электронных устройств с автономным питанием (автоматические пункты системы связи, системы метеонаблюдений, системы наблюдения и контроля движения на автострадах, навигационные и сигнальные знаки и т.д.).

SUMMARY

AL QASSEM Amjad "Study of physical processes in photosensitive heterostructures based on thin CdTe layers". Thesis for the degree of Doctor of Physics Sciences. Chisinau, Republic of Moldova, 2025.

Thesis contents: the thesis includes an introduction, 5 chapters, general conclusions and recommendations, a bibliography of 171 titles, 133 pages, 68 figures, 13 tables and 65 formulas. The results are published in 8 scientific publications.

Keywords: cadmium sulfide CdS, cadmium telluride CdTe, heterojunction GP, solar cell SC, quasi-closed volume CSS, cadmium oxide CdO.

The goal of the thesis: development of the production technology and study of thin film solar cells based on the CdS/CdTe heterojunction (HJ) with a CdO dielectric layer of nanometric thickness. Based on the studies of electrical and photoelectric measurements, determine the optimal technological conditions for the production of a thin film CdS/CdO/CdTe HJ by the CSS method.

Research objectives: to study the features of epitaxy by CSS method of A_2B_6 semiconductor compounds and to develop methods for optimizing the modes of obtaining CdS and CdTe thin films; to develop a technology for creating an insulating CdO nanolayer at the CdS/CdTe interface; to study the electrical properties of CdS/CdTe and CdS/CdO/CdTe heterojunctions using a comprehensive approach that includes analysis of the C-V characteristics, I-V characteristics, and admittance spectroscopy at different temperatures and alternating signal frequencies; to study the effect of the insulating CdO nanolayer on the photoelectric parameters of CdS/CdTe solar cells.

The scientific novelty and originality of the work consists in the systematic study of the influence of the nanometric CdO layer on the photoelectric parameters, charge carrier concentration profiles and ionization energy of impurity levels using the methods of C-V, I-V and admittance spectroscopy of the obtained HJ.

The solved important scientific problem is that for the first time a wide range of electrical studies of CdS/CdTe HJ was carried out and it was demonstrated that one of the methods for increasing the concentration of free holes for ionization of defects (increasing the concentration of intrinsic acceptor defects of cadmium vacancies, V_{Cd}) is the introduction of an insulating CdO nanolayer at the interface of CdS/CdTe HJ photoconverters. The introduction of an insulating CdO nanolayer, 8-10 nm thick, by magnetron sputtering between the front CdS and absorbed CdTe layers increases the short-circuit current from 15.7 mA/cm2 to 26.5 mA/cm2 and the open-circuit voltage from 0.66 V to 0.77 V, increasing the efficiency from 3.8% to 8.9%.

The theoretical significance of the work consists in establishing the mechanism of current flow in the CdS/CdTe GP controlled by two types of impurity levels (~ 0.45 eV and ~ 0.27 eV), and in the CdS/CdO/CdTe GP by one level (~ 0.25 eV).

Applicative significance of the work. Optimal modes (temperatures of the substrate, thermal annealing and evaporator) for obtaining CdS and CdTe films of stoichiometric composition with a high quality of the crystalline structure, and an insulating CdO nanolayer by magnetron sputtering for obtaining thin film SC with improved functional characteristics have been developed.

Implementation of scientific results. The developed technology can be successfully applied to create photosensitive semiconductor thinfilm SC. Such SC, created on flexible substrates, can find their application for the operation of small electronic devices with autonomous power supply (automatic communication system points, meteorological observation systems, highway traffic monitoring and control systems, navigation and signal signs, etc.).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

CdTe - Теллурид Кадмия

CdS - Сульфид Кадмия

CdO - Оксид Кадмия

CSS - Сублимация в замкнутом объеме

СЭ - Солнечный элемент

ГП - Гетеропереход

КПД (η) - Коэффициент полезного действия

ТПО - Прозрачный Проводящий Оксид

CBD - Химическая Ванна Осаждения

XRD - Рентгеновская Дифракция

ВАХ - Вольтамперная Характеристика

ВФХ - Вольтфарадная Характеристика

АСМ - Атомно-Силовая Микроскопия

АМ - Воздушная Масса

EQE - Внешняя Квантовая Эффективность

ITO - Оксид Индия-Олова

SEM - Сканирующая Электронная Микроскопия

ОПЗ - Область Пространственного Заряда

EDX - Энерго-Дисперсионная Рентгеновская Спектроскопия

КЗО - Квазизамкнутый Объем

VE - Вакуумное Испарение

SRH - Шокли-Рид-Холл

СИ - Международная Система Единиц

эВ - Электрон Вольт

FF – Фактор запольнения

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и значимость рассматриваемой темы.

Актуальность работы обусловлена высокой практической значимостью решаемых задач по поиску путей повышения КПД фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии. Проблема развития солнечной энергетики носит глобальный характер и является актуальной задачей для изучения. Прямое преобразование солнечной энергии в электрическую с помощью полупроводниковых солнечных элементов (СЭ) обладает рядом преимуществ. В первую очередь, энергия Солнца является экологически чистой, т.к. при работе солнечная станция не выделяет в окружающую среду вредных веществ. Второе преимущество - Солнце является неисчерпаемым источником энергии. В-третьих, особенность реализации солнечных фотоэлектрических станций позволяет масштабировать их и изготовлять такие системы массово, в том числе для автономного использования. Страны по всему миру планируют разрабатывать крупномасштабные солнечные фотоэлектрические проекты, чтобы уменьшить свою зависимость от производства электроэнергии на основе ископаемого топлива и диверсифицировать свой энергетический баланс. К сожалению, солнечная энергия также имеет и недостатки: зависимость поступления энергии от смены дня и ночи, что требует аккумулирования электроэнергии от СЭ для ее последующего использования в условиях недостаточной освещенности, наличие больших площадей для фотоэлементов и поддержание их в чистом состоянии, зависимость потока солнечной энергии от погоды и климатических условий. Цена на электроэнергию, вырабатываемую солнечной энергетикой, составляет от 20 до 65 евроцентов/кВт·ч. Цена на электроэнергию, вырабатываемую традиционными источниками энергии, составляет в настоящее время от 2 до 3,5 евроцента/кВт·ч и по прогнозам к 2023 г. возрастет до 5–6 евроцентов/кВт·ч.

Кремниевые солнечные батареи на монокристаллических или многослойных пластинах занимают ведущее место на мировом рынке солнечных батарей. Монокристаллические солнечные модули имеют КПД до 22% [1]. Основным недостатком СЭ на основе кристаллического кремния является их высокая стоимость, так как 50 % от общей стоимости данных элементов составляет стоимость Si-подложки. Перспективным представляется создание тонкопленочных солнечных элементов на основе аморфного гидрогенизированного и микрокристаллического кремния вместо дорогостоящего монокристаллического кремния [2]. Широкое внедрение солнечной энергетики возможно лишь при существенном снижении стоимости электроэнергии, полученной за счет

преобразования энергии солнечного излучения. Тонкопленочная технология имеет большие потенциальные возможности для снижения стоимости солнечных модулей. Темпы снижения стоимости производства тонкопленочных кремниевых солнечных модулей значительно выше, чем модулей на основе монокристаллического кремния Si. Однако скоро эта ситуация на мировом рынке солнечных батарей может измениться. Рост цен на поликристаллический кремний, трудности поставок, ограниченность захвата солнечного спектра и другие, менее значимые недостатки кремниевых моно-и поликристаллических элементов привели ученых к необходимости поиска более надежных и эффективных материалов для солнечных элементов, а также создания новых усовершенствованных технологий для их производства [3]. На сегодняшний, день кроме аморфного гидрогенизированного и микрокристаллического Si, разработано несколько типов материалов для тонкопленочных фотоэлементов, как находящихся на стадии исследований и экспериментов, так и успешно применяемых в различных областях человеческой деятельности.

С начала 50-х годов прошлого века теллурид кадмия (CdTe) был известен как перспективный материал для СЭ. У него почти идеальная ширина запрещенной зоны (1,45 эВ, 300 K) и высокая способность к поглощению (> 10^5 $см^{-1}$) солнечного излучения [4]. Несколько десятилетий спустя было обнаружено, что тонкий слой из сульфида кадмия CdS, нанесенный на поверхность слоя CdTe, приводит к увеличению КПД от 5% до 8% [5, 6]. Пленки CdTe достаточно дёшевы в изготовлении. Кроме того, технологически несложно получать разнообразные сплавы CdTe с другими элементами для создания слоев с заданными свойствами. Шаг за шагом технология тонких пленок была усовершенствована и в 1982 году эффективность достигла значения 10% [7]. Еще через 10 лет КПД возрастает до 15% [8] и в 2001 составила 16,7% [9]. Согласно отчетам First Solar, Inc. они достигли рекордного уровня эффективности 22.1% для СЭ, и 18.2% - для солнечных модулей [10,11]. Теоретический расчет КПД таких элементов составляет 28-30% [12,13]. Увеличение эффективности CdS/CdTe СЭ является важной целью для всех специалистов в области альтернативной энергетики [14]. В настоящее время для создания более конкурентоспособных CdS/CdTe тонкопленочных солнечных элементов требуется решение ряда проблем связанных с: (a) коротким временем жизни неосновных носителей заряда вследствие рекомбинации электронно-дырочных пар в дефектных центрах в слое CdTe на границе между CdS и CdTe; (b) недостаточной прозрачностью проводящего оксида (ТПО) и CdS слоев; (c) отсутствием хорошего омического контакта между слоями CdTe и тыльными контактами; и (d) возможностью стабильного легирования слоев p-CdTe [15].

При изготовлении СЭ на основе тонкопленочных гетеропереходов (ГП) nCdS/pCdTe актуальным становится исследование свойств границы раздела. Для решения этой задачи необходимо подобрать технологию получения пленок с заданными физическими свойствами. Большие значения разрывов валентных зон на ГП р-типа проводимости могут приводить к формированию паразитных потенциальных барьеров, ограничивающих транспорт основных носителей заряда. Высокие значения плотности поверхностных состояний, а также изгиб зон, способствующий повышению концентрации неосновных носителей заряда вблизи границ раздела, приводят к значительному возрастанию рекомбинационных потерь. Таким образом, определение параметров границ раздела является неотъемлемой частью исследований, направленных на повышение эффективности преобразования солнечных элементов.

Главной целью работы является разработка технологии получения солнечных элементов на основе тонких пленок соединений группы A_2B_6, и проведение комплексного исследования свойств границ раздела с целью определения способов повышения эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую.

Для достижения сформулированной цели диссертационной работы необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить особенности эпитаксии полупроводниковых соединений группы A_2B_6 методом квазизамкнутого объёма и разработать методы оптимизации режимов получения тонких пленок CdS, CdTe.
2. Исследовать основные электрофизические процессы, влияющие на эффективность солнечных элементов.
3. Разработать технологию создания изолирующего нанослоя CdO на границе разделаCdS/CdTe.
4. Исследовать электрические свойства гетеропереходов CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe, используя комплексный подход, включающий анализ ВФХ, ВАХ характеристик и адмиттанс-спектроскопию при различных температурах и частотах переменного сигнала.
5. Изучить влияние изолирующего нанослоя CdO на фотоэлектрические параметры солнечных элементов CdS/CdTe.

Объекты и методы исследований. Объектами исследования являются структура, оптические свойства и электронные процессы в тонких пленках полупроводников CdS, CdTe, CdO и фотоэлектрические свойства солнечных элементов на их основе. Основными методами исследования являются рентгеноструктурный анализ на дифрактометре Empyrean (PANalytical), сканирующая электронная микроскопия (SEM) на электронном

микроскопе MERLIN (Carl Zeiss, Германия), спектрофотометрический анализ (прозрачность, поглощение) на UV-Vis спектрофотометре Cary 300 (Varian, США), функционирующего в диапазоне длин волн λ=190 –1100 нм, измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и вольт-фарадных характеристик (ВФХ),темновых и при освещении, с помощью измерительного комплекса Keithley2400 и адмиттансной спектроскопии на измерителе иммитанса Agilent E4980A. Математическая обработка результатов исследования была осуществлена с использованием программ Ориджин 9.5. Основным методом оценки достоверности расчетных результатов явилось их сравнение с экспериментальными и приведенными в литературе данными.

Научная новизна и оригинальность результатов.

1. Определены оптимальные режимы (температура подложки, температура термоотжига, температура испарителя, толщина) получения пленок CdS и CdTe с высоким качеством кристаллической структуры, характеризующимся размером кристаллических зерен 2-10 мкм, и их доминирующей ориентацией вдоль кристаллографических направлений [002] и [111], соответственно.

2. Разработан технологический режим (парциальное давление кислорода > 10 мол%, температура подложки 100 ^{o}C) получения изолирующего нанослоя CdO методом магнетронного распыления, и определена оптимальная толщина нанослоя CdO для получения тонкопленочных СЭ с токами короткого замыкания и напряжения холостого хода выше на 25%, чем без нанослоя.

3. Внедрение изолирующего нанослоя CdO, толщиной 8-10 нм, методом магнетронного распыления между фронтальным CdS и поглощающим CdTe слоями, уменьшает плотность поверхностных состояний с N_{ss} = 3.5·10^{14} см$^{-2}$ эВ$^{-1}$ для ГП CdS/CdTe до N_{ss} = 9,2·10^{13} см$^{-2}$ эВ$^{-1}$ для ГП CdS/CdO/CdTe, увеличивая плотность тока короткого замыкания с 15,7 мА/см^2 до 26,5 мА/см^2 и напряжение холостого хода с 0,66 В до 0,77 В, тем самым повышая коэффициент полезного действия с 3,8 % до 8,9 %.

Основная научная задача, решенная в диссертации, заключается в том, что впервые проведен широкий комплекс электрических исследований ГП CdS/CdTe и продемонстрировано, что одним из методов увеличения концентрации свободных дырок для ионизации дефектов (увеличения концентрации собственных акцепторных дефектов вакансии кадмия, V_{Cd}), является внедрение изолирующего нанослоя CdO на границе раздела CdS/CdTe гетеропереходных фотопреобразователей.

Положения, выносимые на защиту

1. Для повышения кпд СЭ на основе структуры CdS/CdO/CdTe определены оптимальные толщины составляющих слоев: фронтальный CdS слой - 480 нм, диэлектрический i-CdO слой - 8÷10 нм и поглощающий CdTe слой - 8÷10 мкм, которые были получены оптимизацией режимов получения бинарных соединений технологией квазизамкнутого обьема.

2. Установлены фотовольтаические параметры СЭ CdS/CdO/CdTe в зависимости от толщины i-CdO слоя, полученного методом магнетронного распыления, указывающие, что оптимальный по толщине слой i-CdO осаждается при парциальном давлении кислорода 1,2 x 10^{-3} Торр и T=100ºC. Дальнейшее увеличение парциального давления кислорода и температуры подложки при синтезе пленок приводит к изменению структуры пленки от аморфной к мелкокристаллической.

3. Нанесение диэлектрического нанослоя CdO на границе раздела CdS/CdTe, при парциальном давлении кислорода 1,2x10^{-3} Торр, температуре подложки 100ºC, толщиной 8÷10 нм способствует росту тока короткого замыкания и напряжения холостого хода на 20 - 25 %, соответственно повышая эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую с 3,8 % до 8,9 %.

4. Установлено путем комплексного исследования вольтамперных, вольтфарадных характеристик и адмиттанс спектроскопии при различных температурах и частотах, что транспорт носителей заряда в СЭ CdS/CdO/CdTe, осуществляемый посредством генерационно-рекомбинационного механизма, характеризуется следующими энергиям активации 0,45 эВ и 0,27 эВ для CdS/CdTe и 0,25 эВ CdS/CdO/CdTe.

Практическая ценность

Разработаны оптимальные режимы (температуры подложки, термоотжига и испарителя) для получения пленок CdS и CdTe стехиометрического состава с высоким качеством кристаллической структуры, и технологический режим для получения изолирующего нанослоя CdO методом магнетронного распыления для получения тонкопленочных СЭ с улучшенными функциональными характеристиками. Эта технология может быть успешно применена для создания на стеклянных и гибких подложках фоточувствительных полупроводниковых тонкопленочных солнечных элементов. Такие солнечные элементы, созданные на гибких подложках благодаря рекордным значениям электрической мощности на единицу веса приборной структуры, могут найти свое применение для работы небольших электронных устройств с автономным питанием

(автоматические пункты системы связи, системы метеонаблюдений, системы наблюдения и контроля движения на автострадах, навигационные и сигнальные знаки и т.д.).

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы обсуждались на научных семинарах Молдавского госуниверситета, а также докладывались на следующих научных конференциях:

1. Научная конференция МГУ «Интеграция через исследования и инновации». Кишинев, Молдова, 26-28 сентября 2013 г, 128-129. ISBN 978-9975-71- 417-4
2. 7-я Международная конференция по материаловедению и физике конденсированных сред, MSCMP, Кишинев, Молдова, 16-19 сентября 2014 г. (Abstracts book of the 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, MSCMP, Chisinau, Moldova, September 16-19, 2014, p. 273).
3. 36-я Европейская конференция и выставка фотоэлектрической солнечной энергии, Франция, 2019 (The 36th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, France 2019).
4. Международная конференция по нанотехнологиям и биомедицинской инженерии ICNBME 2019: 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering pp 707-711, Conference paper First Online: 18 September 2019, 910 Accesses, Part of the IFMBE Proceedings book series (IFMBE, volume 77).
5. Научная конференция «Интеграция через исследования и инновации». Кишинев, Молдова, 10-11 ноября 2020 г, 290-293. CZU: 538.975.621.383
6. Virtual Conference, Spring Meeting 2022 "Sputtered CdO nanolayer as an interface engineering approach to CdTe solar cells", European Materials Research Society.

По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе две статьи в национальных журналах, рекомендованных ANACEC и 4 в сборниках международных конференций. Список приведен в конце диссертации, в Приложении 1.

Объем и структура работы Диссертационная работа написана на русском языке и состоит из введения, пяти глав, заключения и рекомендаций, приложения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на (133) страницах и содержит (68) рисунков, (13) таблиц, (65) формул и (171) ссылку на цитируемые публикации, включая работы, в которых опубликованы результаты данной диссертации.

Во **введении** раскрыта актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулирована ее главная цель и решаемые в ней задачи, показана научная новизна и

практическая значимость полученных результатов, а также перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертационной работы обсуждаются литературные данные о структуре, физических свойствах полупроводниковых пленок CdS и CdTe и методах их получения, а также гетеропереходах на их основе. Рассматриваются основные физико-химические свойства пленок CdS и CdTe (кристаллическая структура, ширина запрещенной зоны, оптические переходы), полученные из экспериментальных исследований. В отдельные параграфы выделены технологические методы получения данных пленок, гетеропереходов на их основе и методы исследования их электрических и фотоэлектрических свойств. На основе анализа приведённых литературных данных сформулированы цели и задачи данной работы и определены методы, использованные для решения поставленных задач.

Вторая глава посвящена методике и технике эксперимента для получения пленок CdS, CdTe и CdO, дано обоснование выбора методов квазизамкнутого объёма и магнетронного распыления для получения названных слоев. Также описаны методы исследования морфологии поверхности с помощью атомно силового микроскопа и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурный анализ (XRD) для исследования структуры вещества. Тоже, изложены методика измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) и вольтфарадных характеристик (ВФХ) гетеропереходов. Эффективным методом характеризации гетероструктур является спектроскопия адмиттанса, которая включает стационарное вольт-фарадное профилирование и температурные спектры проводимости.

Во третьей главе представлены методы получения слоев CdS, CdTe, CdO – метод квазизамкнутого объема (CSS) и метод магнетронного распыления. Исследовано влияние температуры источника и подложки на структуру и электрофизические параметры полученных слоев и определены оптимальные температуры изготовления пленок. ГП CdS/CdTe были получены последовательным осаждением слоев CdS и CdTe на стеклянные подложки (2×2 cm^2) покрытые проводящими (~10^{-3} Ω·cm) и прозрачными (~80%) слоями SnO_2, используя метод CSS.

Перед нанесением слоя CdTe на поверхность слоя CdS, осаждается тонкий (5-50 нм) слой CdO. Слои CdO получались методом магнетронного распыления пластины кадмия в атмосфере кислорода на постоянном токе. Толщина слоя CdO контролировалось временем распыления и определялась по градуировочной кривой зависимости толщины слоя CdO от времени распыления.

Полученные тонкоплёночные гетеросистемы подверглись «хлоридной» обработке для увеличения фоточувствительности. Конфигурация ГП CdS/CdTe позволяет измерять характеристики как элементов со слоем CdO, так и без него, изготовленых в одинаковых условиях.

Также внимание уделено описанию методов исследований таких как, рентгеноструктурный анализ (XRD), сканирующая электронная микроскопия (SEM) спектрофотометрический анализ (прозрачность, поглощение), вольт-амперных характеристик (ВАХ), вольт-фарадных характеристик (ВФХ) (темновых и при освещении) и адмиттанс-спектроскопии.

Четвертая глава посвящена исследованию электрических свойств ГП CdS/CdO/CdTe и ГП nCdS/pCdTe. На основании ВАХ и ВФХ изученных ГП сделан вывод о механизмах токопрохождения в данных структурах как при прямом, так и при обратном смещении. Измерения зависимостей адмиттанса от частоты и напряжения позволяют получить важную информацию о процессах в пленках CdTe и на границе раздела гетеропереходов. Комплексный подход, включающий в себя анализ ВФХ, ВАХ характеристик и адмиттанс-спектроскопии позволяет получать информацию об электрофизических свойствах полупроводниковых материалов материалов и построить зонную диаграмму гетероструктур.

В пятой главе представлены результаты изучения фотоэлектрических свойств гетероструктур. Сделан анализ нагрузочных характеристик структуры CdS/CdO/CdTe (толщина слоя CdO ~ 8 нм) и гетероперехода nCdS/pCdTe, измерённые при 300 К и освещённости в 100 мВт/см^2. Фотоэлектрические параметры, таких как напряжение холостого хода, тока короткого замыкания, коэфициент заполнения FF и эффективность преобразования световой энергии в электрическую, были определённые из этих зависимостей. Показана зависимость фотовольтаических параметров обеих ГП от мощности излучения, падающего на гетеропереходы. Исследована зависимость спектральной фоточувствительности данных ГП со слоем CdO и без него.

I. СВОЙСТВА ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ nCdS/pCdTe (АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ)

Благодаря высокому коэффициенту поглощения и ширине запрещенной зоне близкой к идеальной, CdTe исследовался как абсорбирующий материал с 1960-х годов. Адирович и др. [16] сообщили о первом тонкопленочном солнечном элементе с гетеропереходом CdS/CdTe в 1969 году, который стал стандартной структурой на следующие 40 лет [6]. Путем введения примесей, таких как кислород, медь и хлор, применению обработки $CdCl_2$ после выращивания и оптимизации переднего и тыльного контактов, эффективность постепенно повышалась с 6% в 1972 г. [17] до 16,5% в 2001 г. [9]. Поскольку дальнейшего роста в течение следующего десятилетия не наблюдалось, с 2011 г. помимо CdS/CdTe, исследуются новые архитектуры устройств, что привело к дополнительному повышению эффективности [18], как показано на Рис. 1.1.

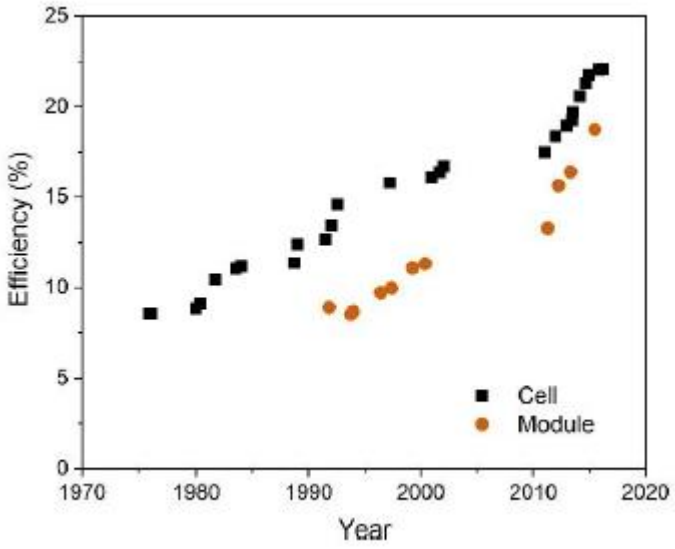


Рис. 1.1. Историческая рекордная эффективность солнечных элементов и модулей CdTe по данным диаграмм эффективности Национальной лаборатории возобновляемых источников энергии (NREL) [19, 20]

В настоящее время компания First Solar удерживает рекордную эффективность СЭ на уровне 22,1% [21], достигнутую за счет содержания селена в абсорбирующем слое и снижения паразитного поглощения в слое, хотя детали точной структуры устройства остаются конфиденциальными с коммерческой точки зрения. Благодаря этим достижениям на уровне солнечного элемента, в модуле CdTe удалось достичь рекордной эффективности 19%, что конкурентоспособно с типичными модулями из поликристаллического кремния и сужает разрыв с монокристаллическим кремнием. Используя преимущества непрерывного

производства монолитно интегрированных модулей, CdTe смог превзойти кремниевые модули по цене, несмотря на значительное отставание по кривой, показанной на Рис. 1.2.

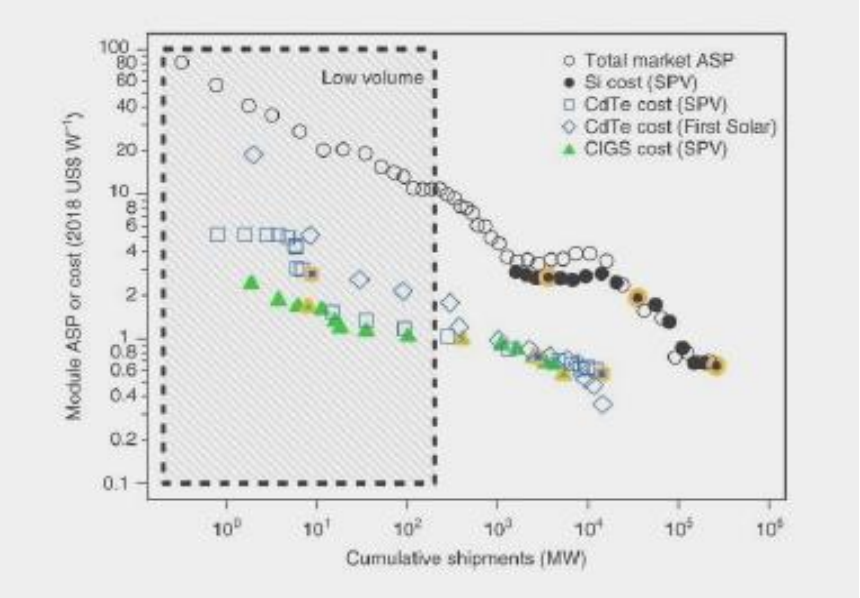


Рис. 1.2. Средняя стоимость ватта электроэнергии для различных фотоэлектрических технологий в зависимости от производственной мощности [22].

Кривые показывают среднюю цену продажи электроэнергии, вырабатываемой различными фотоэлектрическими технологиями, по сравнению с общей производственной мощностью, и демонстрируют, что тонкопленочным фотоэлектрическим технологиям удалось достичь аналогичной и более низкой цены за ватт, несмотря на производство относительно небольшого объема модулей. Поэтому ожидается, что по мере увеличения объема, экономия за счет масштаба производства позволит еще больше снизить затраты, в то время как постоянное совершенствование базовой технологии продолжит повышать эффективность модуля CdTe. В этой главе описываются технология и физические свойства CdS, CdTe пленок, связанные с разработкой солнечных элементов на основе CdTe.

1.1.Технология получения и структура слоев CdS и CdTe

Сульфид кадмия CdS относится к бинарными полупроводниковыми соединениями II – VI [23]. Интерес к тонким слоям CdS начался благодаря их большой роли в создании дешёвых солнечных модулей и оптоэлектронных приборов. Слои CdS поликристаллические, они кристаллизуются либо в гексагональной форме, либо в кубической форме, в зависимости от метода их изготовления [24].

CdS используется в качестве оптического окна в ГП CdS/CdTe. Ширина запрещенной зоны CdS – 2,42 эВ позволяет пропустить видимую часть солнечного света, чтобы достичь слоя поглотителя CdTe. CdS имеет *n*-тип проводимости, что делает его подходящим партнером для формирования ГП *p*CdTe. CdS играет решающую роль для

получения высокоэффективных СЭ, хотя несоответствие решеток между CdS и CdTe составляет около 10%.

Качество СЭ, основанного на ГП CdS/CdTe, зависит от методов нанесения этих контактирующих веществ. Одним из преимуществ использования CdS является многообразие способов его нанесения. Пленки CdS можно получить как методами, требующими высоких температур (например CSS), так и методами, требующими низких температур (CBD). Самая высокая эффективность СЭ была получена при химическом осаждении CdS в ванне [9], что позволяет минимизировать толщину слоя. Также методы CSS (CdS:O) [25] и напыление (CdS:F) [26] имеют хорошую производительность.Наиболее перспективным в промышленных масштабах можно считать метод осаждения пленок из раствора (CBD) [27]. Авторы работы [23] проводили сравнение структурных и оптических свойств пленок CdS полученных методом пульверизации и пиролиза и пленками, полученными методоми магнетронного распыления и CBD.

Пленки CdS, осажденные упрощенным распылением имели ориентацию вдоль (101) плоскости. Параметры решетки - a = 4.138 Å и c = 6.718 Å - хорошо согласуются с параметрами, полученными двумя другими методами, а также со стандартными данными. Были найдено оптическое пропускание в видимой области спектра и оптическая ширина запрещенной зоны 85% и 2,43 эВ, соответственно. Структурные и оптические свойства пленок, изготовленных по упрощенному методу распыления, хорошо подходят для оптоэлектронных применений.

Работа [24] посвящена получению тонких пленок CdS двумя методами: CBD и метод вакуумного испарения (VE). Было обнаружено, что пленки CdS полученные методом VE получались, в основном, в гексагональной форме, в то время как пленки CdS, напыленные методом CBD, находились в кубической форме. Пленки CdS (VE) имели лучшую степень кристалличности, чем CdS (CBD). Размеры зерен пленок CdS (CBD) были меньше размеров зерен пленок CdS (VE). Было обнаружено, что СЭ CdTe / CdS (CBD) дают более высокие и стабильные характеристики, чем СЭ CdTe / CdS(VE). Исследования ВАХ показали, что перенос тока для обоих СЭ контролируется туннелированием и поверхностной рекомбинацией. В тонких пленках CdS, полученных химическим осаждением, наблюдается высокая фотопроводимость при комнатной температуре [28]. Для этих пленок было найдено, что отношение световой проводимости к проводимости в темноте составляет $4 \cdot 10^2$.

Существуют и другие методы выращивания тонких пленок CdS. Работа [29] посвящена получению тонких пленок методом магнетронного распыления при комнатной

температуре. Было выполнено сравнение свойств пленок CdS, нанесенных на полимерные и стеклянные подложки. Исследования пленок с помощью XRD показали, что пленки CdS были поликристаллические и сохранили смешанную гексагональную и кубическую структуру независимо от типа подложки с пропусканием более 80% в видимой области спектра.

Метод осаждения CSS является наиболее распространённой техникой для выращивания пленок CdS [30]. Этот метод осаждения основан на диссоциации CdS при высокой температуре (≥870 K) в инертном или химически реактивном газе. Если кислород используется в качестве реактивного газа, то происходят существенные изменения в структуре пленки. Атомы кислорода влияют на равновесие процессов сублимация-осаждение, и также влияют на процесс зарождения атомов Cd и S. Рис.1.3 показывает рентгенограммы пленок CdS, нанесенных методом CSS, с кислородом (а) и без кислорода (б). Пленки имеют гексагональную структуру, которая является стабильной для пленок CdS выращенных при высоких температурах (≥770 K) [31]. CdS, в частности, показывает два пика отражения H(002) и H(103), что свидетельствует о существовании гексагональной (вюрцитной) структуры. $CdSO_3$ демонстрирует два пика отражения (002) и (204), характерных для моноклинной кристаллизации.

CdS также может быть осажден с помощью магнетронного радиочастотного распыления. В этом случае слой выращивается при температуре подложки 220 ºC и смешивании аргона с 3% CHF3. Это увеличивает энергетический зазор и приводит к получению более кристаллизованного и более качественного слоя, но менее проводящего [26].

Пленки CdS также могут быть осаждены путем вакуумного испарения (VE). В этом случае температура подложки не должна превышать 200 ºC, чтобы избежать повторного испарения. Источник CdS обычно поддерживается при температуре 800-900 ºC. Предпочтительно отжигать пленки CdS после осаждения для того, чтобы рекристаллизовать слой, усиливая рост зерен и удаляя плохо связанные атомы Cd и S из-за повторного испарения [32, 33]. После отжига средний размер зерна может достигать размеров 500 нм. Вакуумное испарение не является идеальным для конформного покрытия тонких слоев CdS, поэтому обычно их толщина не ниже 100 нм, хотя в некоторых случаях толщина CdS не превышает 60 нм [34].

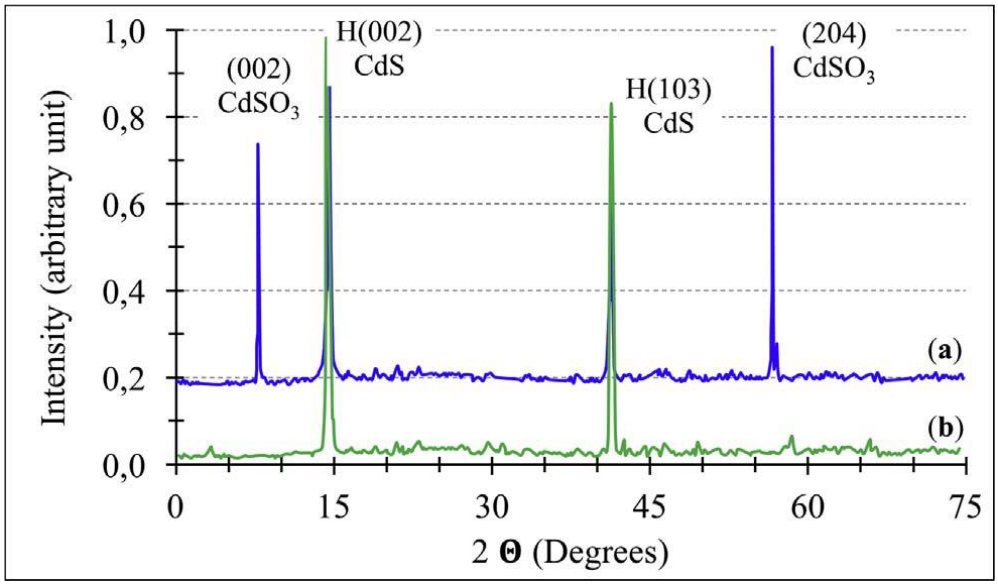


Рис. 1.3. Рентгенограммы пленок CdS, (a) выращенные с O_2 и (b) без O_2 в камере осаждения CSS [31].

Теллурид кадмия CdTe относится к числу наиболее перспективных полупроводниковых материалов, которые успешно применяются при изготовлении новых высокоэффективных приборов различного назначения. CdTe является вторым материалом после кремния Si на мировом фотовольтаическом рынке [35]. Ключевые свойства этого материала - идеальная ширина запрещенной зоны для эффективного фотовольтаического преобразования *Eg* = 1,45 эВ и большой коэффициент оптического поглощения $\alpha = 10^4 - 10^5$ $см^{-1}$ в видимой части солнечного спектра. Тонкий слой CdTe толщиной около 2 мкм способен поглощать почти 100% падающего на него солнечного излучения [36]. Еще одно преимущество CdTe - возможность получения кристаллов n- и p- типа проводимости с низким удельным сопротивлением. Все эти факторы обеспечивают использование CdTe для создания высокоэффективных СЭ [37 - 43]. Одним из преимуществ CdTe является технология его изготовления. Существует несколько методов получения слоев CdTe. Пленки CdTe получают вакуумным термическим испарением [44,45], ионным распылением [46], эпитаксиальным осаждением методом "горячих стенок" [47], с помощью нескольких вариантов газотранспортного метода [48], методом химического осаждения из раствора [49, 50] и метод сублимации в закрытом объеме (CSS) [37, 8, 51]. Пленки CdTe, осаждаемые вакуумным испарением при комнатной температуре [37], согласно результатам рентгеноструктурного анализа, кристаллизуются в форме кубической решетки и содержат небольшое количество свободного теллура. Для пленок, создаваемых при более высокой температуре (150°C или 250°C), характерны гексагональная структура и отсутствие теллура в свободном состоянии. Пленки, поученные при комнатной температуре, после отжига при

300 °C имеют такие же рентгенограммы, как и пленки, нанесенные при температуре 300 °C. Анализ данных по поглощению излучения в пленках CdTe, показывает, что ширине запрещенной зоны, равной 1,50 эВ, соответсвуют прямые оптичекие переходы. Возможны также непрямые переходы, которым соответствует ширина запрещенной зоны 1,82 эВ.

Барбе и др. [46], отмечали, что пленки CdTe, конденсирующиеся при ионном распылении поликристаллической мишени, обладают поликристаллической структурой и содержат зерна столбчатой формы, предпочтительное направление роста которых перпендикулярно плоскости подложки. В случае совместного ионного распыления мишеней из CdTe и Cd при низкой температуре подложки (20 ºC) осаждаются пленки с гексагональной структурой, а при повышенной температуре – со смешанной (кубической и гексагональной) структурой. При еще более высокой температуре подложки (350 ºC), пленки кристаллизуются только в кубической структуре. Удельное сопротивление полученных пленок CdTe составляло 10^8 Ω·см. Пленки, осаждаемые газотранспортным методом [48], всегда имеют поликристаллическую структуру, и средний размер их зерен возрастает при увеличении темпераруры подложки. При температуре 500 ºC могут быть получены зерна размером 20 – 30 мкм, а при 600 ºC - 50 мкм и более. Удельное сопротивление осаждаемых пленок CdTe превышает 10^5 Ω·см.

Работа [49] посвящена получению тонких пленок CdTe методом CBD с использованием коммерческих стеклянных подложек при температуре ванны 85°C и при температурах отжига 350°C, 400°C и 450°C. Рентгеноструктурный анализ (XRD) показывает, что полученные образцы были поликристаллические. Оптическое поглощение указывает на наличие прямого перехода с шириной запрещенной зоны 1,5 эВ, которая после отжига уменьшается до 1,4 эВ. Сканирующая электронная микроскопия (SEM) показывает, что зерна CdTe имели сферическую форму и равномерно распределены по поверхности подложки. Авторы работы [45] исследовали структурные свойства тонких пленок CdTe, полученных VE. Тонкие слои CdTe с высокой степенью частоты наносились на кремниевые подложки. Геометрическая толщина слоев CdTe была рассчитана, используя интерферометрический метод, основанный на спектрах отражения. Авторы исследовали структурные свойства полученных слоев с помощью XRD. Исследования показали, что слои поликристаллические, и они имели кубическую форму с преимущественной ориентацией (111). Постоянная решетки (a), размеры кристаллитов (D), плотность дислокаций (δ) и деформации (ε) были вычислены согласно формулам:

Постоянная решетки (а) кубической структуры

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \qquad (1.1.)$$

где d - межплоскостное расстояние между двумя соседними параллельными плоскостями атомов данного семейства параллельных плоскостей; (hkl) - индексы Миллера, т.е. кристаллографические индексы, характеризующие расположение атомных плоскостей в кристалле. Размер кристаллитов может быть определен по формуле Дебай-Шеррера

$$D = n\lambda/\beta cos\theta \qquad (1.2.)$$

D-размер кристаллитов, λ -длина волны излучения, θ - угол рассеяния, β - физическое уширение линии на дифрактограмме в радианах (в шкале 2θ), *n*- коэффициент, зависящий от формы частицы и близкий к 1.

Все нарушения укладки атомов в решетке неизбежно приводят к изменению плотности и объема кристаллов (дилатации). Соответственно вклад дефекта в изменение удельного объема или плотности кристалла может послужить оценкой значимости вклада вида дефектов в изменение его субмикроструктуры. Дислокации – это кристаллографические дефекты в кристаллической структуре. Дислокационная структура материала характеризуется плотностью дислокаций. Плотность дислокации вычисляется по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{D^2} \qquad (1.3.)$$

где *D* — размер зерна, который можно рассчитать по соотношению Шеррера.

Вильямсон и Холл [52] предложили графический метод определения размера области когерентного рассеяния (ОКР) и величины микродеформаций, используя график зависимости либо $\beta\cos\theta$ от $\sin\theta$ в приближении, что функции вкладов размера и микроискажений описываются функциям Лоренца (или Коши), либо $\beta^2\cos^2\theta$ от $\sin^2\theta$ в приближении, что функции вклада размера и микроискажений описываются функциями Гаусса. Действительно выражения:

$$\beta\cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \qquad (1.4.)$$

$$\beta^2\cos^2\theta = (\frac{\lambda}{D})^2 + (4\,\varepsilon\,sin\theta)^2 \qquad (1.5.)$$

являются уравнениями прямой $y = a + bx$ от аргумента $sin\theta$ и $sin^2\theta$, соответственно. Если провести прямую через серию экспериментально определенных значений $\beta cos\theta$ или $(\beta\cos\theta)^2$, то угол наклона прямой будет пропорционален величине 4ε или $4\varepsilon^2$, а пересечение графика с осью ординат даст величину, обратно пропорциональную *D* или D^2. Методика

Вильямсона-Холла применима только в случаях, если а) частицы изотропны и б) величины микроискажений в различных кристаллографических направлениях близки. Согласно Вильямсону и Холлу, уширение дифракционной линии связано с размером кристаллитов и вкладом деформации. Деформационное уширение из-за несовершенства и деформации кристалла рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4\tan\theta} \qquad (1.6.)$$

ε- деформация кристаллической решетки.

Было найдено, что размеры кристаллов и плотности дислокаций увеличиваются, а деформации уменьшаются с увеличением толщины пленок. Процентное содержание Cd и Te, определенное с помощью EDX, обнаружело, что содеожание Cd увеличивается, а содержание Te уменьшается с увеличением толщины пленок из-за реиспарения атомов теллура. С помощью технологии CSS, CdTe осаждается при давлении от 1 до 100 мбар в аргоне или азоте. Транспортировка материала обеспечивается благодаря тому, что подложка и источник находятся на расстоянии нескольких сантиметров. Высокое давление необходимо для предотвращения повторного испарения материала, поскольку температура подложки поддерживается в диапазоне от 450 °C до 600 °C, в то же время высокая энергия, задействованная в процессе, обеспечивает превосходную кристаллизацию [53]. Многие исследователи обнаружили, что пленки CdTe, выращенные с помощью CSS, имеют улучшенную кристаллическую структуру с хорошими оптическими свойствами.

Действие кислорода на рост пленок CdTe очень заметно. Он увеличивает проводимость CdTe, уменьшает размер зерна и делает пленку более компактной [54]. Рисунок 1.4 показывает рентгенограммы пленок CdTe, нанесенных методом CSS, с кислородом (a) и без кислорода (b). Пленки показывают гексагональную фазу с ориентацией (002). Пленки CdTe имеют небольшое количество $CdTeO_3$, которое кристаллизуется с моноклинной структурой.

В работах [53, 54] получены тонкие и сравнительно толстые пленки CdTe на различных подложках. Установлено, что пленки теллурида кадмия, полученные вакуумным напылением в КЗО на различных монокристаллических подложках, обладают поликристаллической структурой с размерами зерен 140÷175 Å. С ростом толщины пленок кристаллиты становятся более дефектными, что препятствует росту размера кристаллитов и способствует возрастанию микроискажений. Однако авторы данных работ стремились получить монокристаллические пленки. Несмотря на то, что для решения большинства задач полупроводниковой техники и микроэлектроники необходимы поликристаллические

пленки соединений A_2B_6, исследований по технологии получения и изучению их свойств крайне мало. Потлог Т. и др. [55] сообщили о поликристаллических тонких пленках CdTe, выращенных непосредственно на стекле, на стекле, покрытом SnO_2, и на CdS/SnO_2/стекло при относительно низких температурах с использованием метода CSS. Осажденные пленки были охарактеризованы методами оптического поглощения, XRD), SEM и EDX. На основании SEM и оптического анализа тонкие пленки CdTe/CdS/SnO_2/стекло демонстрируют превосходное кристаллическое качество и воспроизводимость по сравнению с другими пленками CdTe, выращенными на стекле и на SnO_2/стекло. XRD исследование показало, что пленки являются поликристаллическими с кубической кристаллической структурой. Характеристики EDX показывают, что все тонкие пленки CdTe близки к стехиометрии. Исследование оптического поглощения показывает наибольшее изменение ширины запрещенной зоны от 1,485 эВ до 1,495 эВ для CdTe, выращенного на стекле, покрытом SnO_2.

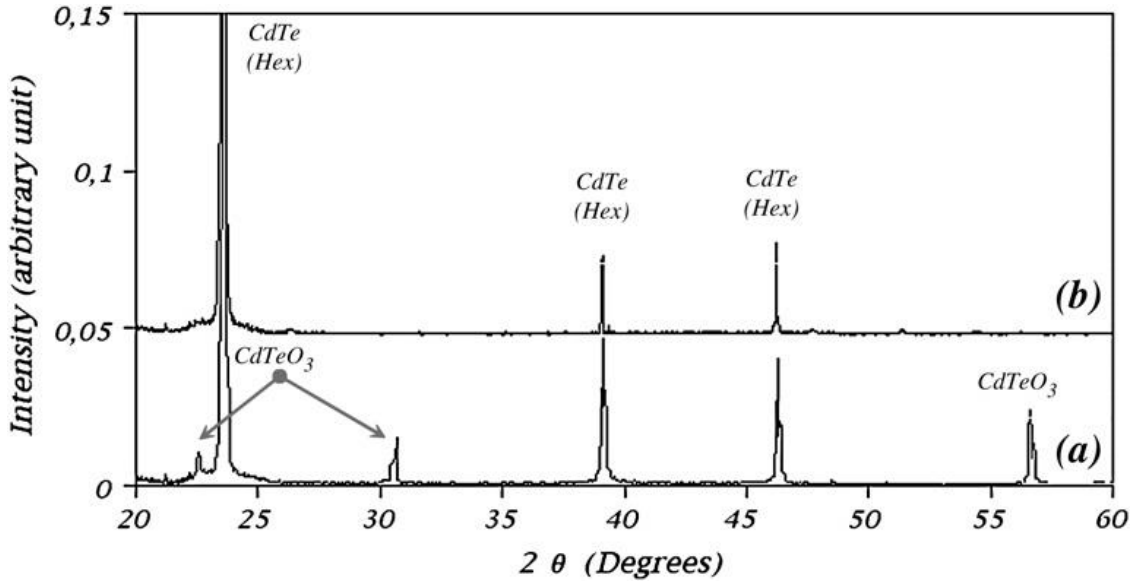


Рис. 1.4. Рентгенограммы пленок CdTe, (а) выращенных с O_2 и (б) без O_2 в камере осаждения CSS [54].

1.2. Технология получения и структура гетеропереходов *n*CdS/*p*CdTe

Многочисленными исследованиями в течение последних десятилетий доказано, что структура nCdS/pCdTe является перспективным элементом тонкопленочных солнечных элементов и модулей, однако их параметры и характеристики в значительной степени определяются условиями получения выпрямляющией структуры. Получение гетероперехода CdS/CdTe хорошего качества традиционными технологическими методами неприемлемо в силу различной кристалличекой структуры (гексагональная и кубическая для CdS и CdTe соотественно), а также большого рассогласования постоянных решеток (≈

10%) и коэффициентов термического расширения (≈ 10^{-6} $к^{-1}$). Совместное действие этих факторов приводит к ухудшению характеристик ГП CdS/CdTe [56].

Баранюком и др. [57] были получены образцы путем изотермического отжига в парах Te монокристаллических подложек CdS с концентрацией электронов около 10^{18} $см^{-3}$ при 300 К. Отжиг проводился при температуре 700-1050 К в течение 0.5 – 1.5 часа. Подложка CdS и элементарный Te при этом находились в противопложных концах вакуумированной до 10^{-4} Торр кварцевой ампулы. В результате обработки на поверхности исходного кристалла образуется слой дырочной проводимости, толщина которого определяется температурой и временем отжига. Работа [58] посвящена исследованию гетероструктур *n*CdS/*p*CdTe, изготовленных с применением наиболее распространенной технологии, последовательным выращиванием слоев CdS и CdTe методом электрохимического осаждения и CSS, соответственно. Подложками служили стеклянные пластины, покрытые полупрозрачным проводящим слоем SnO_2+In_2O_3 (ITO). Слой CdS (0.1−0.15 мкм) наносился методом электрохимического осаждения, CdTe (4−6 мкм) - CSS. Авторы работы [59] разработали новую технологию химического поверхностного осаждения - получение тонких пленок CdS (35−100 нм) на подложках *p*CdTe. Исследованы электрические и фотоэлектрические свойства ГП *n*CdS/*p*CdTe, и показано, что разработанный метод обеспечивает высокую эффективность фотопреобразования в диапазоне, ограничиваемом ширинами запрещенных зон CdTe и CdS. Показана возможность применения метода химического поверхностного осаждения CdS при создании тонкопленочных СЭ *n*CdS/*p*CdTe.

Гетероструктуры CdS/CdTe были целью исследования авторов работ [60-62]. Структуры получались методом CSS. Подложками служили стеклянные пластины (2x2 $см^2$), покрытые слоем SnO_2. Тонкие пленки CdTe осаждались при температуре источника и подложки 590º и 340 º, соответственно. Такой технологический режим обеспечивает лучшую эффективность CdS/CdTe солнечных батарей. Толщина CdS и CdTe тонких пленок составляла 0,3-1,6 мкм и 2,3-6,6 мкм, соответственно. Исследование влияния технологических методов на структурные свойства CdTe и CdS слоев, компонентов ГП CdS/CdTe СЭ было целью авторов работы [63]. Были изготовлены СЭ с использованием стеклянных подложек, покрытых различными прозрачными проводящими оксидами (TCOS: SnO_2, In_2O_3: SnO_2 (ITO), ZnO: Al, ZnO: Al / i-ZnO). Тонкие пленки CdS, нанесенные на различные прозрачные проводящие подложки TCOS, изготавливались методами химического осаждения из ванны (CBD), CSS и методом горячей стенки (HWT). Тонкие пленки CdTe полученные методами CSS и HWT наносились на CdS/TCO стеклянные

подложки. Слои CdS имели толщину 0,1-0,7 мкм. Энергия активации определена из температурной зависимости электропроводности и составляет ~ 0,44 эВ. Концентрация носителей заряда найдена из Холовских измерений и составляет $4 \div 6 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$(294 К). Температура осаждения для CdTe (CSS) была 500-550°C, в то время как температура подложки составляла 340-450 °C. Диапазон температур осаждения для CdTe (HWT) был такой же, как и для CdTe (CSS). В обоих случаях толщина слоев была 5-6 мкм. Проводились отжиг структуры стекло/TCO/CdS/CdTe в присутствии $CdCl_2$ (в воздухе) при 385-410°C в течение 25 минут, а также травление в Br-метаноловом растворе. Двухслойный Cu(4 нм)/Ni(120 нм) был использован в качестве тыльного контакта для CdTe. Проведен XRD для TCO, CdS и CdTe слоев на разных стадиях осаждения до и после отжига в воздухе в присутствии $CdCl_2$. В образцах, полученных при CSS CdS, присутствует гексагональная фаза. С другой стороны, слои CdTe демонстрируют кубическую фазу, и все образцы имели преимущественный рост в направлении (111). Работа [64] посвящена исследованию влияния толщины слоя CdS на структурные свойства ГП CdS/CdTe. Поликристаллические слои CdS и CdTe этого ГП были получены путем термического испарения. Температура подложки составила 373 К и термообработка проводилась при температуре отжига 573 К в течение периодов времени отжига 60 и 120 минут и при давлении под вакуумом (10^{-5}) мбар. Изготовлены слои с разными толщинами 1000 Å, 1500 Å и 2000 Å. XRD показал поликристаллическую структуру со смещённой кубической и гексагональной фазой. Было найдено, что ГП CdS/CdTe с большей толщиной слоя CdS имеет лучшую кристаллическую структуру. Хан и др. [65] сообщили, что производительность солнечных батарей на основе CdTe сильно зависит от толщины слоя CdS. Они также пояснили, что при меньшей толщине CdS плотность тока короткого замыкания $J_{кз}$ может быть увеличена, но напряжение холостого хода V_{xx} и фактор заполнения FF страдают из-за микроотверстий и утечки вдоль границы зерен. Точно так же, Роза и др. [66] сообщили, что, когда толщина CdS больше, величина $J_{кз}$ страдает из-за поглощения в пределах слоя CdS. Следовательно, толщина CdS должна быть оптимизирована. Влияние толщины слоя поглотителя CdTe и слоя CdS на производительность СЭ на их основе было целью исследования [67]. Толщина слоя CdS влияет на различные фотоэлектрические параметры СЭ. Уменьшая толщину CdS слоя, можно контролировать количество фотонов, поглощаемых этим слоем. Следовательно, количество падающих фотонов, достигающих поглощающего слоя, может быть увеличено за счет увеличения значения $J_{КЗ}$. Для повышения эффективности ГП необходимо оптимизировать толщину слоя CdS. Авторы [67] пришли к выводу, что изменение значений $J_{кз}$, V_{xx}, FF и η сильно зависит также от толщины поглощающего слоя CdTe. Важным этапом

в формировании СЭ на основе CdTe является хлоридная обработка. Многочисленные примеры в литературе показывают усовершенствование кристаллического роста структуры CdTe после $CdCl_2$ обработки [68-70]. После нанесения слоя CdTe, устройство подвергается активационной обработке, которая заключается в отжиге в присутствии $CdCl_2$: либо путём нанесения раствора $CdCl_2$ на поверхность с последующим отжигом, либо непосредственно путём отжига образца в атмосфере $CdCl_2$ [71]. Этот процесс способствует рекристаллизации поглощающего слоя и пассивации границы зерна. Кроме того, он генерирует промежуточный слой CdS_xTe_{1-x}, который придает переходу CdTe/CdS характеристики квазигомоперехода. На Рис. 1.5 показаны типичные SEM-изображения слоев CdTe до и после обработки в $CdCl_2$. Осажденный слой CdTe показывает мелкие кристаллиты ~20-65 нм в больших кластерах или скоплениях. Во время $CdCl_2$ обработки, эти кристаллы сплавляются вместе, образуя крупные кристаллы или зерна размером в несколько микрон.

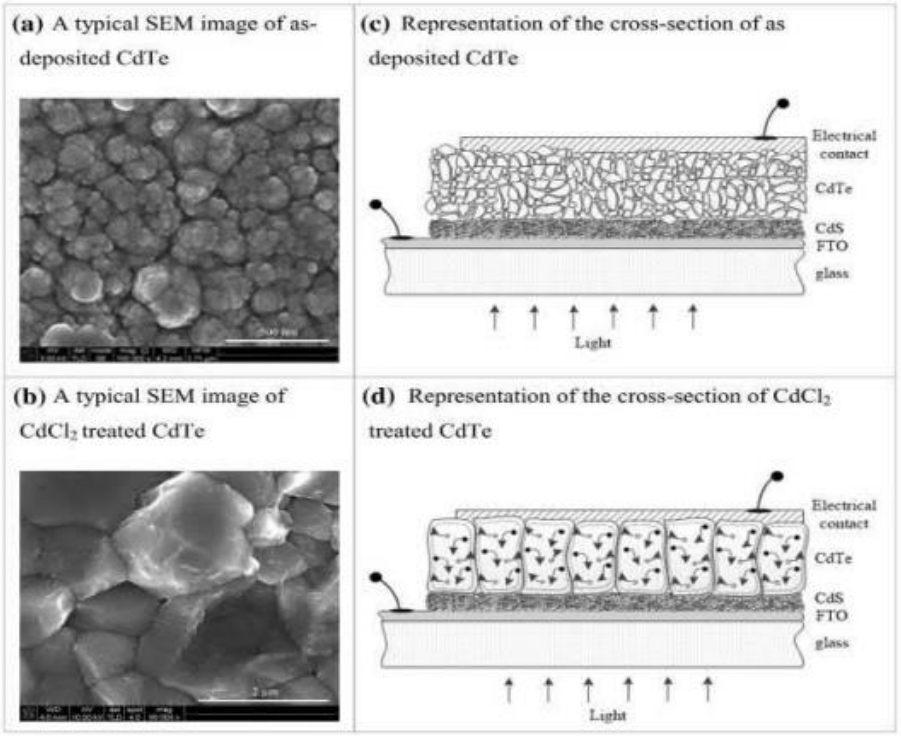


Рис. 1.5. SEM изображении сверху осажденного CdTe (a) и $CdCl_2$ SEM слоев CdTe (b). Визуализация поперечных срезов (c, d) на основе наблюдений СЭМ и ТЕМ [72].

Исследователи, занимающиеся $CdCl_2$ обработкой слоев CdTe, пришли k выводу, что этот процесс: a) удаляет осажденный и избыточный Te из слоев CdTe, улучшая стехиометрию, сдвинув состав в сторону слоев CdTe с высоким содержанием Cd; b) улучшает рост кристаллов и формирует крупные кристаллы столбчатого типа, простирающиеся от передней до задней части структуры устройства; c) резко уменьшает

дефекты средней полосы в CdTe, снижая рекомбинацию носителей заряда. d) активирует границы зерен, минимизирует рекомбинацию носителей заряда и положительно влияет на эффективность фотоэлектрических элементов [72].

1.4. Электрические характеристики гетеропереходов nCdS/pCdTe

Для описания СЭ применяется набор характеристик и параметров, позволяющих производить сравнительную оценку СЭ различного типа. К таким характеристикам СЭ относятся вольтамперная характеристика (ВАХ), вольт-фарадная характеристика (ВФХ) и спектральная характеристика. В большинстве публикаций описание электрических характеристик гетероструктуры CdS/CdTe сводится к утверждению, что механизмом переноса заряда является термоэлектронная эмиссия или рекомбинация в обеднённом слое. Для определения функциональной зависимости тока от напряжения использовалась формула [37, 73, 74]:

$$I = I_S \cdot [\exp\left(\frac{eU}{nKT}\right) - 1] \qquad (1.7.)$$

В реальном случае зависимость прямого тока от напряжения не всегда экспоненциальная, а насыщение обратного тока не наблюдается. С другой стороны, экспериментальные ВАХ CdS/CdTe, как и их эволюция при изменении температуры, хорошо описываются теорией генерации-рекомбинации Саа–Нойса–Шокли [75].

Согласно этой теории, зависимость $U \approx \exp(qV/nkT)$ при $n \approx 2$ имеет место только в случае, если генерационно-рекомбинационный уровень расположен вблизи середины запрещенной зоны. Если же этот уровень удален от середины запрещенной зоны, коэффициент n становится близким к 1, но только при низких смещениях. При повышении напряжения, ВАХ переходит в зависимость, когда $n \approx 2$, а при еще больших напряжениях зависимость I(V) становится еще слабее [75, 76]. При больших прямых токах необходимо также учитывать падение напряжение на последовательном сопротивлении объемной части слоя CdTe.

При анализе электрических свойств CdS/CdTe гетероструктур, Музафарова и др. [77] рассматривали сформировавщийся на границе раздела слой как высокоомный i-слой, который является базовой областью. Анализ обратной ВАХ, построенной в двойном логарифмическом масштабе, показывает, что обратный ток (J_{rev}) линейно возрастает с ростом обратного напряжения ($U_{rev.}$). Следовательно, авторы заключили, что концентрация глубоких дефектов в базе очень высокая. Этот вывод согласуется с экспериментальными результатами [78, 79] в том, что концентрация глубоких дефектов может быть $> 1 \cdot 10^{14}$ cm^{-3} и что транспорт носителей заряда не может быть связан с туннельным или туннельно

избыточным механизмами. Наиболее вероятным механизмом переноса заряда при прямом смещении является рекомбинация в обедненном слое с участием уровней, расположенных вблизи середины запрещенной зоны CdTe, как наиболее эффективных центров рекомбинации (ток I_{rec}) [73, 80]. Для ГП CdS/CdTe, полученных методом [58], были измерены ВАХ, которые интерпретируются в рамках модели генерации–рекомбинации Саа–Нойса–Шокли [75] для обедненного слоя диодной структуры. Достигнуто количественное совпадение теории с результатами эксперимента.

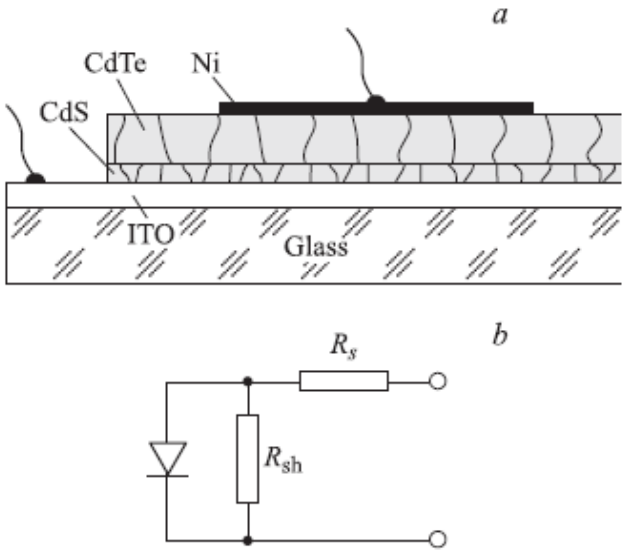


Рис. 1.6. Поперечное сечение (a) и эквивалентная схема (b) фотовольтаической ячейки с ГП CdS/CdTe [57].

В работе [59] исследованы электрические свойства полученных структур. Напряжение отсечки ВАХ в структурах nCdS/pCdTe составляет $U_0 \approx 1.4$ В и близко к ширине запрещенной зоны CdTe. Найдено, что обратные ветви ВАХ анизотипных структур подчиняются степенной зависимости $I \sim U^m$, где $m \approx 1$ до напряжений $U \geq 2$ В, что характерно для туннелирования носителей заряда или свойственно токам, ограниченным пространственном зарядом, в режиме насыщения скорости носителей. В работе [81] приведены результаты исследования ВАХ и ВФХ характеристик СЭ CdS/CdTe/Cu/Au и CdS/CdTe/ITO. Устройства были получены методом вакуумного испарения [82]. Анализ ВАХ и температурные зависимости плотности диодного тока насыщения J_s свидетельствует о том, что при обратных и при прямых смешениях до 0,6 – 0,8 В для CdS/CdTe/Cu/Au и до 0,5 – 0,7 В для CdS/CdTe/ITO в структурах реализуется термически активированный рекомбинационный механизм переноса заряда, при котором ВАХ исследованных СЭ могут быть представлены выражением (1.2). Расчеты показали, что энергия активации для CdS/CdTe/Cu/Au составляет 0,75 эВ, а для CdS/CdTe/ITO – 0,68 эВ. Коэффициент

идеальности «n» для CdS/CdTe/Cu/Au принимает значение 1,9, а для CdS/CdTe/ITO *n*=2,1. Для обеих структур была получена одинаковая высота потенциального барьера 1,43 эВ. Учитывая, что ширина запрещенной зоны слоев CdTe равна 1,45 эВ, становится очевидным, что в исследуемых структурах разделение носителей осуществляется *p-n* переходом, формируемым в базовом слое CdTe.

Путем исследования ВФХ была определена высота потенциального барьера для обеих структур из зависимости S^2/C^2 = f(U), а также были рассчитаны концентрации примеси N в базовых слоях СЭ в соответствии с выражением:

$$\frac{C}{A} = \left[\frac{\varepsilon\varepsilon_0 qN}{2(V_{bi} - V)}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (1.8.)$$

Авторы публикаций [83-85] показали, что полупроводниковые бинарные соединения CdS и CdTe, взаимодействуя между собой, образуют твердый раствор $CdTe_{1-x}S_x$ ($0<x<1$). Эффективность СЭ на основе nCdS/pCdTe сильно зависит от состава, структуры, геометрических размеров и фаз раствора. Авторы [83] считают, что обеспечение непрерывности по составу твердого раствора $CdTe_{1-x}S_x$ является благоприятным эффектом. В работе [85] исследованы ВФХ и ВАХ гетероструктур nCdS/pCdTe. Данные характеристики показывают, что твердый раствор $CdTe_{1-x}S_x$ на гетерогранице pCdTe/nCdS является неоднородным не только по проводимости, но и по составу. По данным ВАХ оценены толщины твердых растворов. Показано, что при плотностях тока 10^{-8} - 10^{-5} А/см^2 ВАХ в гетеросистеме pCdTe/nCdS описывается термоэлектронной эмиссией, а в диапазоне 10^{-4} - 10^{-2} А/см^2 ток в гетероструктуре ограничивается рекомбинацией в электро-нейтральной части высокоомного твердого раствора $CdTe_{1-x}S_x$. Определены время жизни и длина диффузии неосновных носителей тока в твердом растворе $CdTe_{1-x}S_x$, а также скорость поверхностной рекомбинации на границе раздела CdS и твердого раствора $CdTe_{1-x}S_x$.

Энергетическая диаграмма тонкопленочного ГП nCdS/pCdTe, к которой пришло большинство исследователей, показана на рис.1.7 [49, 70]. Ввиду высокой проводимости CdS (концентрация электронов составляет $\sim 10^{17}$ см$^{-3}$ [17]) обедненный слой диодной структуры практически сосредоточен в CdTe и искривление зон (ϕ_0 на Рис.1.7) приходится также на CdTe. Как можно видеть на энергетической диаграмме, изгиб зон, возникающий в результате наличия диффузионного поля, создает область в CdTe, обедненную основными носителями заряда.

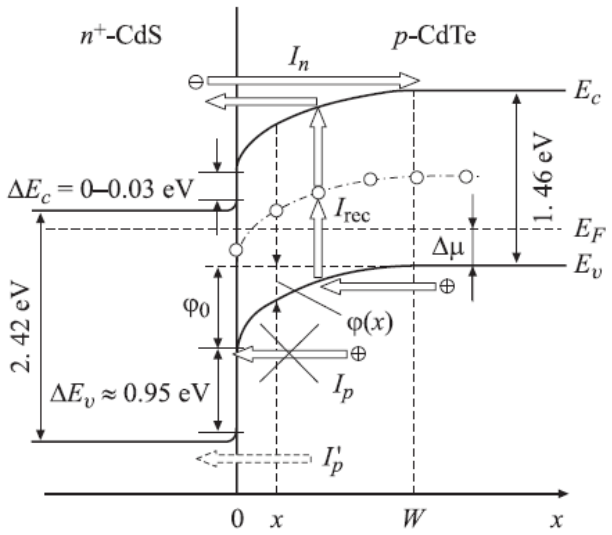


Рис. 1.7. Энергетическая диаграмма ГП CdS/CdTe. Показаны переходы при прямом смещении, соответствующие рекомбинационному току I_{rec}, надбарьерному току дырок I_p, надбарьерному току электронов (неосновных носителей) I_n. При обратном смещении, когда в обедненном слое доминирует генерация, направления переходов противоположны указанным. E_c и E_v - разрывы в зоне проводимости (E_c) и валентной зоне (E_v) соответственно, E_F — уровень Ферми [58].

1.4. Фотоэлектрические характеристики гетеропереходов nCdS /pCdTe

Теоретический анализ световой ВАХ СЭ показывает

$$I = I_S \cdot \left[\exp\left(\frac{eU}{nKT}\right) - 1\right] - I_{ph} \qquad (1.9.)$$

возможность определения параметров (последовательного и параллельного сопротивлений СЭ, плотности тока диода и диодного коэффициента), фактора заполнения и КПД СЭ. Исследования ГП CdS/CdTe в [61] при комнатной температуре и при стандартном значении освещения 100 мВт/см^2 показали эффективность 9.9 %. Главной целью данной публикации [61] является развивать дешевую технологию поликристаллического роста для ZnSe/CdTe и ZnTe/CdTe ГП СЭ и сравнивать их с образцами ГП CdS/CdTe СЭ, полученными в [86]. Концентрация электронов в CdS была $6.5 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$. Из анализа темновых ВАХ установлено, что в запрещенной зоне CdTe в области *n-p* перехода присутствуют уровни, которые работают как центры рекомбинации. Найдено, что в ГП CdS/CdTe преобладают туннельно-рекомбинационные процессы. Это находится в согласии с другими исследованиями [87-89], потому что поверхность CdS/CdTe является сильно дислокационной из-за рассогласования решеток компонентов ГП CdS/CdTe.

Исследования фотоэлектрических свойств гетероструктур CdS/CdTe, полученных в работе [90], приведены на Рис.1.8 (a, b) и представляют ВАХ при освещении и EQE, соответственно. EQE подтверждает, что СЭ с толстым слоем CdS (500 нм) имеет низкий $J_{кз}$ из-за сильного поглощения фотонов в нем, для СЭ с толщиной CdS 25 нм, EQE показал малое поглощение фотонов в этом слое. В этом случае значение $J_{кз}$ достигло 26.5 мА/см^2. Несмотря на то, что $J_{кз}$ имеет большие значения, эффективность СЭ не очень высока из-за низкого V_{xx} и FF. Авторы считают, что низкие значения V_{xx} и FF могут быть связаны с отсутствием формирования достаточного слоя твердых растворов CdS_xTe_{1-x}.

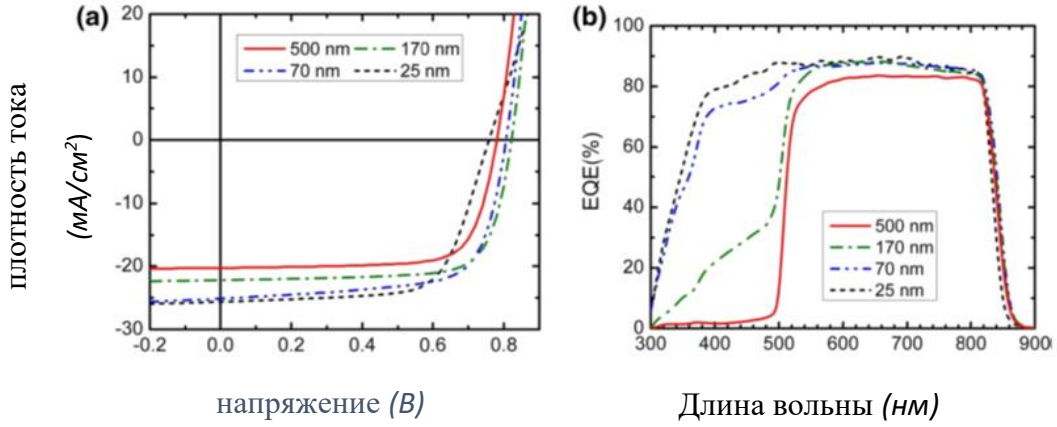


Рис.1.8 ВАХ(a) и EQE(b) СЭ CdS / CdTe используя слоев CdS полученных методом CSS при разных температурах осаждения [90].

Из Рис.1.9 (b) видно, что слой CdS, полученный методом напыления, показал меньшую *EQE* величину в области длин волн 500 – 600 нм, чем в случае слоев, полученных CBD и CSS. Это может быть связано с внедрением кислорода из окружающей среды. Авторы [90] считают, что кислород был включен в CdS пленки, образуя CdS: O слой [91].

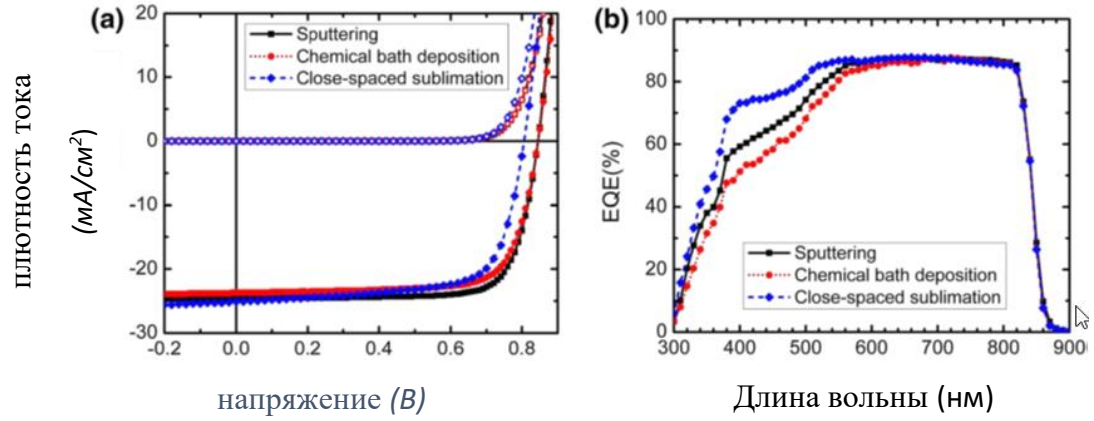


Рис.1. 9. ВАХ характеристика (a) и EQE (b) СЭ CdS/CdTe со слоями CdS, полученными тремя методами: CBD, напыления и CSS [90].

СЭ, использующие напыленный CdS, показали лучший фотоответ в районе синего света, чем СЭ с CdS, полученный CBD. Это согласуется с предыдущими исследованиями, которые сообщают, что включение кислорода в CdS может подавить взаимодиффузию в ГП CdS/CdTe [92]. Из-за низкого содержания Te в слое CdS (CSS), ожидается более высокая несогласованность кристаллических решеток в CdS/CdTe, что может объяснить наблюдаемую низкую V_{xx} = 806 мВ, на 40÷50 мВ ниже, чем СЭ с слоями, полученными методами CBD и напыления. Перекрытие *EQE* кривых всех трех СЭ в диапазоне 780-850 нм (Рис. 1.13, b) показывает, что все СЭ имеют оптимальную диффузию серы S в CdTe слои. В публикации [90] наилучшую эффективность имели СЭ с использованием слоя CdS, полученного методом напыления (V_{XX} = 845 мВ, J_{K3} = 24,5 мА/см^2, *FF* = 76,8 % и η = 15,8 %). СЭ со слоем CdS, полученным CBD, имели следующее параметры: V_{XX} = 848 мВ, J_{K3} = 23,4 мА/см^2, *FF* = 74,3 % и η = 14,9 %. Самый лучший СЭ со слоем CdS, полученным CSS, обладал V_{XX} = 806 мВ, J_{K3} = 25,2 мА/см^2, *FF* = 69,8 % и η = 14,2 %. С целью повышения эффективности тонкопленочных СЭ CdS/CdTe и оптимизации их энергетических параметров, авторы [92] исследовали влияние технологии получения базовых слоев CdTe методом "горячей стенки" HWT и последующей обработки слоев, а также структуры омических контактов на фотовольтаические характеристики СЭ CdS/CdTe. Слои CdTe были получены в присутствии кислорода O_2 и без него. На Рис. 1.10 показана световая ВАХ, измеренная в условиях AM 1.5.

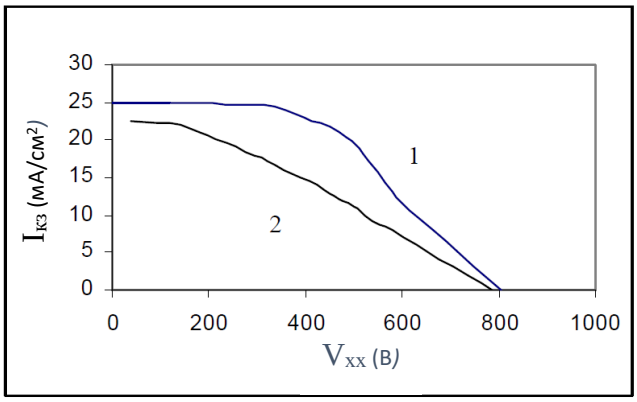


Рис. 1.10. Световая ВАХ СЭ CdS/CdTe: 1с кислородом; 2 без кислорода [93].

Видно, что СЭ CdS/CdTe, полученные в присутствии кислорода, обладают более высокими энергетическими параметрами (кривая 1) по сравнению с СЭ, выращенными без O_2 (кривая 2). В первую очередь это касается коэффициента заполнения нагрузочной характеристики. Авторы [93] считают, что в присутствии O_2 растут более однородные по составу (с меньшим содержанием гексагональной фазы) пленки CdTe. Возможно

формирование тонкого слоя n-CdTe на границе раздела CdS и растущей пленки. В условиях освещенности AM1.5 для СЭ CdS/CdTe, выращенных с помощью вышеописанных технологий, получены следующие результаты: U_{xx} = 0,8 В, $I_{кз}$ = 24,9 мА/см^2, FF = 0,56, η = 13,6 %.

Выводы к главе 1 и постановка задачи

Исследование CdTe с позиций использования в фотовольтаике началось с 60-х годов XX-го века. Обладая E_g=1,5 эВ и достаточно высоким коэффициентом оптического поглощения (> 10^5 cm^{-1}), CdTe может быть использован в виде тонких пленок, достаточных для интенсивного поглощения солнечного излучения. В последнее время CdTe рассматривается в качестве одного из перспективных материалов для создания низкозатратных, химически стабильных и эффективных тонкопленочных СЭ в промышленных масштабах. Теоретический предел одноэлементных СЭ на основе CdTe составляет более 30 %. Солнечные элементы на основе гетероструктур обеспечивают большие значения кпд и имеют высокую радиационную стойкость. Радиационная стойкость СЭ на основе CdTe также делает их перспективными для использования в космосе. Весьма актуальными являются работы по технологии получения пленок CdTe, и исследованию их физических свойств, потому что производство пленочных гетероструктурных солнечных модулей на основе CdTe сталкивается с проблемами, требующими дальнейших исследований, выяснения процессов, которые определяют потери в СЭ. Каждый компонент гетероструктуры и процесс его изготовления требует дальнейшего изучения, чтобы упростить обработку, повысить эффективность и разработать новое поколение более надежных, более дешевых и более эффективных солнечных батарей. CdS характеризуется высоким коэффициентом поглощения и высокой фотопроводностью в видимой области. Это связано с тем, что CdS является прямозонным полупроводником и характеризуется соответственно прямыми оптическими переходами зона−зона. В настоящее время для создания конкурентоспособных CdS/CdTe тонкопленочных СЭ требуется решение ряда проблем: короткое время жизни неосновных носителей заряда вследствие рекомбинации электронно-дырочных пар в дефектных центрах в слое CdTe на границе CdS/CdTe; недостаточная прозрачность проводящего оксида (TCO) и CdS слоев; отсутствие хорошего омического контакта между слоями CdTe и тыльными контактами. Достижение концентрации дырок p > 10^{17} см$^{-3}$ в слоях p-CdTe является одним из необходимых условий для изготовления эффективных СЭ. Технология квазизамкнутого объема CSS является одним из наиболее эффективных способов выращивания слоев CdTe и CdS с воспроизводимыми физическими характеристиками.

На основании результатов проведенного анализа литературы **в данной диссертационной работе были поставлены следующие задачи:**

1. Оптимизация технологии получения пленок CdS и CdTe, и СЭ на их основе, используя метод квазизамкнутого объема;
2. Разработка методики формирования диэлектрических нанослоев CdO на границе раздела ГП CdS/CdTe с оптимальными параметрами;
3. Исследование структурных, оптических и электрофизических параметров тонких слоев CdS, CdO, CdTe;
4. Исследование электрических и фотоэлектрических свойств ГП CdS/CdTe. Изучение состояния границы раздела CdS/CdTe, и определение механизма токопрохождения в зависимости от степени совершенства слоёв и границы раздела.
5. Исследование электрических и фотоэлектрических свойств ГП CdS/CdO/CdTe. Изучение влияния диэлектрического нанослоя CdO на фотовольтаические параметры солнечных элементов CdS/CdTe. Построение зонной диаграммы исследуемой структуры.

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЙ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe

2.1. Методы получения полупроводниковых пленок CdS, CdTe

В настоящее время одним из самых низкоэнергетических процессов, используемых в массовом производстве СЭ, является вакуумная конденсация. Это прежде всего объясняется высокой скоростью осаждения полупроводников и низкий температурой подложки. Для получения нанометрических слоев CdO использовался метод магнетронного распыления кадмиевой мишени.

2.1.1. Метод квазизамкнутого объема CSS

Одной из наиболее эффективных технологий получения высококачественных слоев бинарных соединений A_2B_6 является метод CSS [94 - 97]. Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами, такие как: а) высокий темп осаждения, что делает его привлекательным для производственных целей; б) закрытый объем камеры ограничивает выход компонентов соединения из зоны термодинамического процесса; в) малый объем закрытой камеры обеспечивает высокую плотность пара, улучшая стехиометрию и кристаллическую структуру пленок [96]. Технология CSS является наиболее эффективным методом эпитаксии полупроводниковых слоев и пленочных структур [96]. Рабочая камера установки для получения пленок в квазизамкнутом объеме (Рис.2.1) состоит из графитовых блоков: блок подложки и блок испарителя, спиральных нагревателей (температура контролируется платино-платинородиевыми термопарами T_1, T_2). Блок источника испарителя выполняет функции разогрева исходного материала (CdS, CdTe) и в него вставлен кварцевый стаканчик, на котором располагается подложка. Кварцевый стаканчик образует вместе с плотно прилегающей подложкой квазизамкнутый объем. За счет хорошей теплопроводности графита стенки стаканчика разогреваются по всей его высоте с вертикальным перепадом температур внутри блока 20 - 30 ºС. Плоскость верхнего среза стаканчика на 0.3 – 0.4 мм выступает над графитом. Это позволяет улучшить термическую изоляцию подложки и в широких пределах управлять температурой эпитаксии. Благодаря этому достигается высокое давление испаряемого материала, что позволяет в широком диапазоне варьировать скорость конденсации, включая и большие скорости при высоких температурах эпитаксии. Горячие стенки камеры не "отсасывают" пары, поэтому молекулы испаряемого материала, претерпевая множество столкновений с горячими стенками, не охлаждаются ниже температуры подложки. Кроме того, небольшой

зазор между поверхностью испарения и подложки обеспечивает минимальный перепад температур $T=T_и - T_п$ = 5-20 ºС. Эти обстоятельства позволяют выращивать пленки в условиях, близких к равновесным, и добиваться высокой степени их кристалличности.

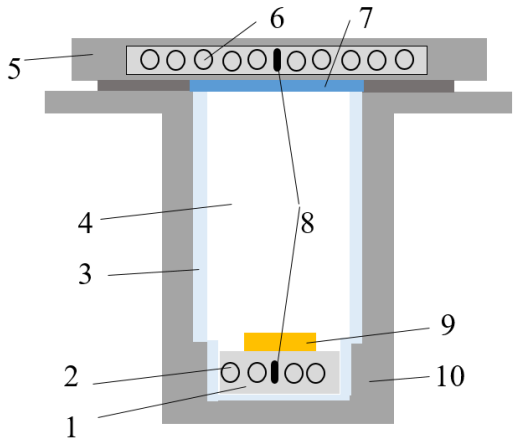


Рис.2.1. Модифицированная система метода CSS для изготовления тонких пленок CdS и CdTe. 1- блок источника; 2 - нагреватель источника; 3 - кварцевая труба; 4 - замкнутый объем; 5 - блок подложки; 6 - нагреватель подложки; 7 – подложка; 8 - термопары, 9 - CdS или CdTe; 10- графитовый стакан

Свойства пленок полупроводниковых соединений, и, в частности, соединений группы A_2B_6, зависят от тепловых условий квазизамкнутого объема. Это связано с активационным характером протекания на подложках процессов адсорбции и химических реакций. Соединения A_2B_6 при испарении диссоциируют согласно уравнению:

$$AB_{(S)} \leftrightarrows A_{(g)} + \frac{1}{2}B_{2(g)} \qquad (2.1)$$

2.1.2. Магнетронный способ получения тонких слоев

Магнетронное распылительное устройство (МРУ) содержит планарный магнетрон с набором технических приспособлений. Схема МРУ представлена на Рис.2.2.

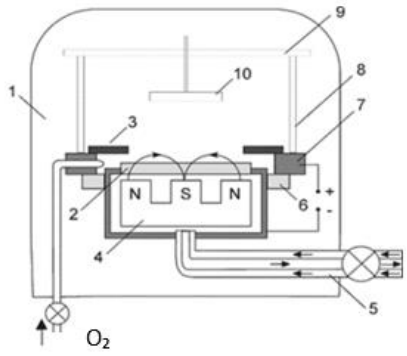


Рис.2.2. Блок схема магнетронного распылительного устройства МРУ. (1)корпус, (2)катод-мишень, (3)анод, (4)магнитная система, (5)система откачки,(6) прокладки, (7) рабочий столик,(8)камера из кварцевого стекла ,(9)крышка,(10) подложка

Основными элементами МРУ являются катод-мишень, анод и магнитная система. Магнитная система состоит из самарий-кобальтовых центрального и кольцевого магнитов. Магниты обратными полюсами, но строго симметрично, установлены на магнитопроводе, выполненном из [98] магнитомягкого материала. Магнетрон помещен в водоохлаждаемый корпус, состоящий из нержавеющего основания и медного цилиндра. К катодному узлу через фторопластовые прокладки крепится рабочий столик, где располагается квазизамкнутая камера из кварцевого стекла. К столику подведен положительный потенциал. Рабочий газ непосредственно к мишени подается по специальным каналам в корпусе столика. За счет малого проходного сечения щелей у основания и верхней части кварцевого стакана создается перепад давлений между внутренним и внешним объемами стакана. Это обстоятельство позволяет отказаться от дросселирования диффузионного насоса при напылении, а также препятствует проникновению в камеру загрязнений из внешнего объема и паров масла из насоса. Для получения слоев используется мишень из необходимого материала (в нашем случае - кадмиевая мишень). Характер и форма разряда в магнетронной системе, в основном, определяется геометрией и индукцией магнитного поля

2.2. Методика измерения морфологии поверхности с помощью атомно-силового микроскопа и растровой электронной микроскопии

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) – один из видов оптических микроскопов, который используется для исследования рельефа поверхности слоев. Метод АСМ основывается на регистрации притяжения или отталкивания атомов образца и зонда. Анализ показывает, что упругие контактные силы могут быть количественно измерены с помощью динамической силовой спектроскопии, открывающей новый и прямой путь для

проверки контактных механических моделей наношероховатостей. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером (Рис.2.3.).

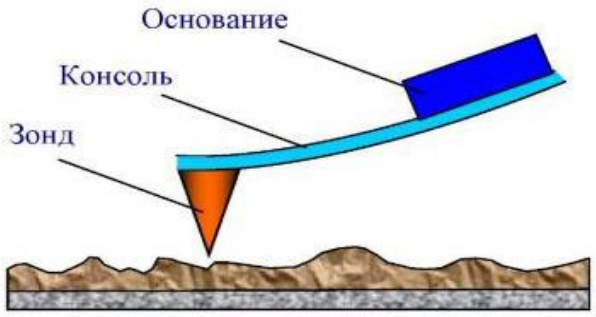


Рис. 2.3. Схематическое изображение зондового датчика АСМ [99].

На кончик балки, несущей кантилевер, направлен луч лазера, отражающийся от поверхности и поступающий в центр регистрирующего устройства, разбитого на четыре сектора. В зависимости от изменения силы взаимодействия кантилевер—поверхность, происходит изгиб балки, несущей зонд, и луч лазера отклоняется от центральной позиции в один из секторов детектора (рис.2.4.).

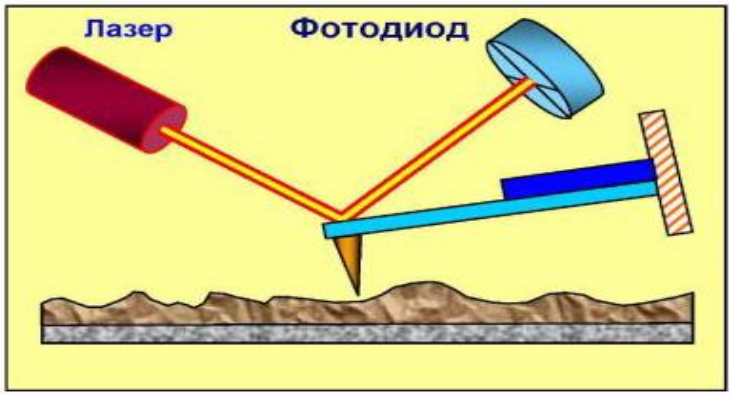


Рис. 2.4. Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ [99]

Система обратной связи изменяет положение кантилевера, возвращая его (и лазер тоже) в «нулевое» центральное положение [99]. Таким образом, регистрируя сдвиг кантилевера, необходимый для возврата лазера в «нулевую» точку, система измеряет топологию поверхности. АСМ позволяет определять размеры кристаллитов, шероховатость и топологию различных наноструктур.

В идеальных экспериментальных условиях (например, в условиях сверхвысокого вакуума), когда кантилевер приближается к поверхности образца, на него начинают воздействовать сила Ван-дер-Вальса. Они распространяются достаточно далеко и ощутимы

уже на расстояниях в несколько десятков ангстрем. Затем на расстояниях в несколько ангстрем начинают действовать силы отталкивания.

Для исследования морфологии поверхности слоев также используется сканирующий электронный микроскоп (SEM). Общая схема сканирующего электронного микроскопа представлена на Рис.2.5. [100, 101]. Электронная пушка имеет высокий отрицательный потенциал и является катодом, который эмитирует электроны.

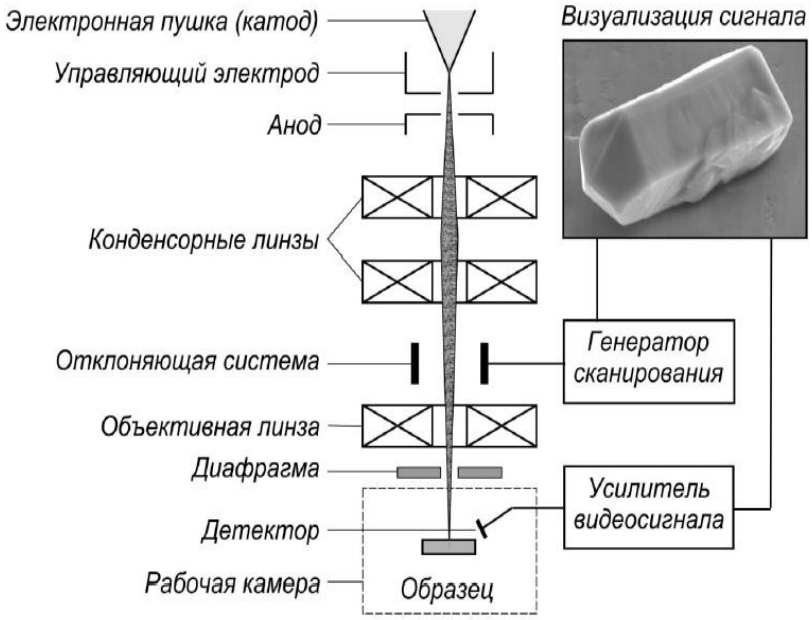


Рис. 2.5. Общая функциональная схема сканирующего электронного микроскопа [100].

Принцип работы этого прибора заключается в том, что электронный пучок направляется на анализируемый образец. В результате взаимодействия между электронным зондом и образцом генерируются низкоэнергетичные вторичные электроны, которые собираются детектором вторичных электронов. Интенсивность электрического сигнала детектора зависит как от природы образца (в меньшей степени), так и от топографии (в большей степени) образца в области взаимодействия. Таким образом, сканируя электронным пучком поверхность объекта, можно получить карту рельефа проанализированной зоны.

Тонкий электронный зонд генерируется электронной пушкой, которая играет роль источника электронов, и фокусируется электронными линзами, обычно электромагнитными, иногда электростатическими. Сканирующие катушки отклоняют зонд в двух взаимоперпендикулярных направлениях, сканируя поверхность образца зондом, подобно сканированию электронным пучком экрана электронно-лучевой трубки

телевизора. Источник электронов, электронные линзы, обычно тороидальные магнитные и отклоняющие катушки образуют систему, называемую электронной колонной.
Микроскоп оснащен энерго-дисперсионным спектрометром, который позволяет проводить элементный анализ.

2.3. Рентгеноструктурный анализ.

Рентгеноструктурный анализ (XRD) – один из методов исследования структуры вещества. В основе XRD лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей. Рассеяние рентгеновских лучей кристаллами, при котором из начального пучка лучей возникают вторичные отклонённые пучки той же длины волны, появившиеся в результате взаимодействия первичных рентгеновских лучей с электронами вещества. Направление и интенсивность вторичных пучков зависят от структуры рассеивающего объекта. Дифракционная картина определяется длиной волны используемых рентгеновских лучей и строением объекта. Для исследования атомной структуры применяют излучение с длиной волны ~1Å, т. е. порядка размеров атомов. В 1913 было установлено независимо друг от друга английским учёным У. Л. Брэггом и русским учёным Г. В. Вульфом, условие определяющее положение интерференционных максимумов рентгеновских лучей, рассеянных кристаллом. Согласно теории Брэгга — Вульфа, максимумы возникают при отражении рентгеновских лучей от системы параллельных кристаллографических плоскостей, когда лучи, отражённые разными плоскостями этой системы, имеют разность хода, равную целому числу длин волн. Условие Брега-Вульфа можно записать в следующем виде:

$$2dsin\theta = n\lambda \qquad (2.2)$$

где d - межплоскостное расстояние, θ - угол скольжения, т. е. угол между отражающей плоскостью и падающим лучом, λ - длина волны рентгеновского излучения и n - так называемый, дифракционный порядок отражения.

2.4. Оптическая спектроскопия.

Спектроскопия — это исследование взаимодействия света с веществом. У этого взаимодействия есть два различных аспекта, которые могут быть использованы для изучения атомов и молекул. Во-первых, можно определять длины волн, которые взаимодействуют с атомами и молекулами (качественный анализ). Во-вторых, можно измерять количество света, поглощенного или излученного на какой-либо определенной длине волны (количественный анализ). В обоих случаях требуется выделять из излучения

источника отдельные длины волн, поэтому главным этапом любого спектроскопического измерения является разложение света в спектр. В каждом из двух случаев есть два пути проведения наблюдений: можно регистрировать свет, который поглощается атомами и молекулами, или свет, который испускается.

Спектрофотометры измеряют количество света, прошедшего через образец, а затем преобразуют эту величину в более удобные для расчета величины. Одной из них является коэффициент пропускания, т.е. отношение прошедшего света (I) к падающему (I_0),обычно выражается в процентах и обозначается T:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\propto d} \tag{2.3}$$

где α – оптический коэффициент поглощения, d – толщина пленки.

Расчет коэффициента поглощения α и толщины пленки d по измеренной спектральной зависимости пропускания T(λ) проводился с использованием программного обеспечения. Для определения оптической ширины запрещенной зоны E_g по спектрам поглощения были построены зависимости $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, на которой выделялся линейный участок, затем он экстраполировался до пересечения с осью абсцисс; точка пересечения прямой с осью $\hbar\omega$ соответствует E_g. Определение оптических констант (коэффициент экстинкции k и показатель преломления n проводилось методом спектральной эллипсометрии.

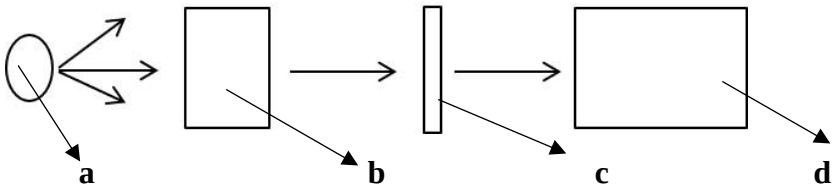


Рис.2.6. Общая функциональная схема спектрофотометра.

На рис. 2.6 показаны основные части спектрофотометра. Он состоит из четырех основных компонентов: (a) источник света, который производит требуемую область спектра, (b) монохроматор, который выделает свет определенной длины вольны, (c) камера для образца, и (d) детектор.

2.5. Методика измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) и вольтфарадных характеристик (ВФХ) гетеропереходов.

Знание зависимости прохождения электрического тока через гетеропереход от приложенного внешнего напряжения (ВАХ) и от температуры окружающей среды, зависимости емкости от приложенного смещения (ВФХ) и от частоты, позволяют

построить зонную диаграмму ГП и определить физические процессы, происходящие в нем. Измерение ВАХ и ВФХ изготовленных структур CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe проводилось с помощью компьютеризированного комплекса в составе мультиметра KEITHLEY 4200-SCS. Для измерения ВАХ интервал изменения токов составляет (1.10^{-16}-1) А при напряжениях (1.10^{-6}-200) V. Измерения ВФХ проводился в диапазоне (1-10000) kHz. Эффективное время измерения составляет 10 нс.

Измерение ВАХ и ВФХ при различных температурах проводилось в термостате для $T_{изм}$> 300 К и в стеклянном криостате при $T_{изм}$ <300К. Температура поддерживалась с точностью ± 0.5 º.

Изучение взаимодействия падающего излучения с компонентами ГП CdS/CdTe или CdS/CdO/CdTe позволяет судить о характере процессов генерации и рекомбинации неравновесных носителей заряда в данных компонентах. Спектральная фоточуствительность ГП исследовались с использованием монохроматора МДР-23 с разрешающей способностью 2.6 нм/мм. Все спектры нормировались на единицу падающей энергии.

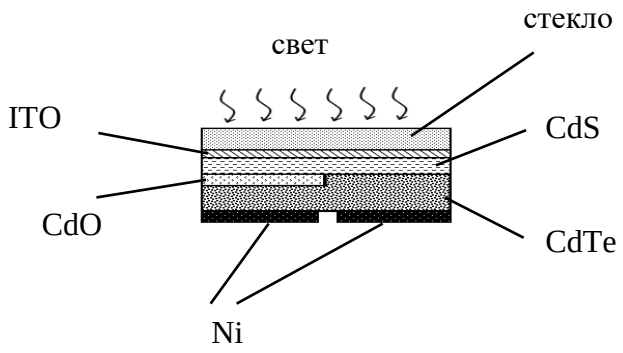


Рис. 2.7. Схематическое изображение СЭ CdS/CdTe с буфферным слоем CdO.

2.6. Адмиттансная спектроскопия

ГП CdS/CdTe или CdS/CdO/CdTe исследовались спектроскопией адмиттанса, которая является совокупным названием нескольких экспериментальных методов исследования, объединяемых, в первую очередь, измерительным прибором - измерителем RLC (сопротивление-индуктивность-емкость). RLC измерители регистрируют отклик – адмиттанс или обратный ему импеданс – образца на любой частоте из набора возможных. Адмиттанс – это комплексная проводимость образца, которая векторно складывается из активной и реактивной составляющих [102]:

$$Y = \frac{1}{Z} = G + iB \tag{2.4}$$

$$G = \frac{1}{R}; B = \omega C \tag{2.5}$$

где G – проводимость (активная часть адмиттанса), B – реактивная часть адмиттанса, R – сопротивление, ω – циклическая частота, C – ёмкость. Изменяя температуру образца и прикладывая к нему, помимо переменного тестового сигнала, еще и постоянное смещение, можно получить набор зависимостей измеряемых параметров полупроводника от воздействующих факторов, которые определяют набор методов адмиттансной спектроскопии. Для реализации измерений по описанной выше схеме использовался автоматизированный комплекс спектроскопии адмиттанса [103, 104]. В его состав входят криогенная зондовая станция Janis CCR-10, контроллеры температуры LakeShore 336 и LakeShore 331, LCR-метра Agilent E4980A, вакуумный пост Pfeiffer D35614 Asslar. Программное обеспечение сбора и первичной обработки данных разработано с использованием среды программирования LabVIEW [105, 106]. Оно представляет собой систему драйверов измерительных приборов и систему вложенных циклов для управления параметрами экспериментов и математической обработки полученных данных. Для проведения измерений камера зондовой станции вакуумировалась до $1 \cdot 10^{-6}$ мбар, что позволяло снизить температуру внутри до 20 К. Комплекс позволяет проводить измерения в широком температурном и частотном диапазоне; получаемые характеристики - температурные и частотные спектры емкости и проводимости.

Для исследуемых структур строились температурные спектры проводимости G-T при разных частотах вынуждающего сигнала. Обработка температурных спектров дала семейства графиков Аррениуса для нахождения энергии активации эмиссионного процесса. В точках максимумов температурных спектров проводимости выполняется условие $\omega = e_p$, где $\omega = 2\pi f$ – круговая частота тестового сигнала, e_p – скорость эмиссии носителей. Построением графика Аррениуса в координатах $\omega = f(1/T)$ для положений температурных максимумов T_{max} спектров проводимости определяется энергия активации, характеризующая положение уровней энергии.

Выводы ко второй главе

1. Разработаны оптимальные режимы получения тонких пленок CdS, CdTe методом квазизамкнутого объема (CSS), что позволило выращивать пленки в условиях, близких к равновесным, и добиться высокой степени их кристалличности. Модифицированный метод CSS является более экономичным и воспроизводимым в сравнении с другими методами получения пленок.
2. Метод магнетронного напыления адаптирован для получения пленок CdO в нанометрическом диапазоне толщин. Основными параметрами процесса магнетронного напыления пленок являются температура подложки, расстояние мишень-подложка и соотношение напряжения разряда и давления распыляющего газа U/P. При заданном токе разряда скорость роста пленок существенно коррелирует с напряжением, которое в свою очередь определяется концентрацией кислорода в поверхностном слое мишени.
3. Для определения электрофизических свойств полученных слоев и структур применялись различные методы и приборы. Атомно-силовой микроскоп и сканирующий электронный микроскоп использовались для исследования морфологии поверхности слоев. Рентгеноструктурный анализ необходим для изучения структуры вещества. Оптическая спектроскопия применялась для исследования внутренней структуры атомов и молекул получаемых веществ.
4. Измерение вольтамперных характеристик ВАХ в темноте и при освещении и вольтфарадных характеристик (ВФХ) являются основными приемами для изучения электрических свойств ГП. Из анализа этих характеристик можно оценить пригодность ГП для создания высокоэффективных солнечных элементов.
5. Спектроскопия адмиттанса, включает стационарное вольт-фарадное профилирование и температурные спектры проводимости и является эффективным методом характеризации гетероструктур. Эта методика позволяет с высокой точностью определять все основные параметры гетероструктур: разрыв энергетических зон, энергетические уровни электронов, концентрацию носителей заряда, профиль дна зоны проводимости и валентной зоны.

III. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЕВ CdS, CdO, CdTe И ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Помимо необходимых электрофизических параметров тонких пленок, составляющих СЭ, от них требуется хорошая адгезия к подложке, на которую наносится пленка, что определяется технологией получения пленок. В случае соединений A_2B_6 наиболее подходящими являются методы вакуумной и газовой эпитаксией. Эпитаксия в квазизамкнутом объеме, позволяет получать наиболее совершенные по структуре слои.

3.1. Получение тонких пленок CdS, CdTe эпитаксией в квазизамкнутом объеме

Осаждение пленок CdS производилось на коммерческие стеклянные пластины (2см x 2см), от Solaronix, Swiss. Стеклянная пластина помещается на 12 часов в раствор "Хромпик", состоящий из серной кислоты H_2SO_4 (100 ml), дистиллированной воды H_2O (100 ml) и бихромата калия $K_2Cr_2O_7$, после чего пластина вынимается из раствора, очищается водой, затем высушивалась продувкой сухим воздухом. Тонкие пленки CdS были нанесены на коммерческие стеклянные подложки размерами 2 см x 2 см. Температура подложки составляла (310-340) °C, а температура источника (590 - 630) °C. В зависимости от времени осаждения были получены образцы с разными толщинами. В качестве источника CdS использовался порошок CdS чистотой 5N. На рис. 3.1 показан общий вид слоёв CdS на стеклянных подложках.

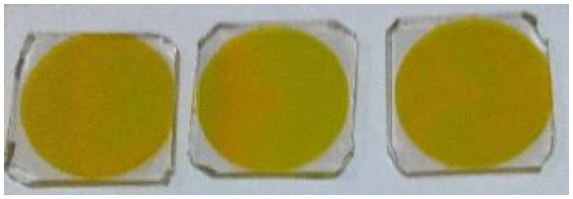


Рис. 3.1. Общий вид слоёв CdS на стеклянных подложках.

Спектры пропускания приведены на Рис. 3.2 и имеют характерные интерференционные максимумы, которые позволяют определить толщину пленок. Толщина пленки определялась по формуле:

$$d = \frac{1}{2n}\frac{\lambda_1\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \qquad (3.1)$$

где λ_1 и λ_2 длины волн соседних максимумов, и n показатель преломления слоев CdS.

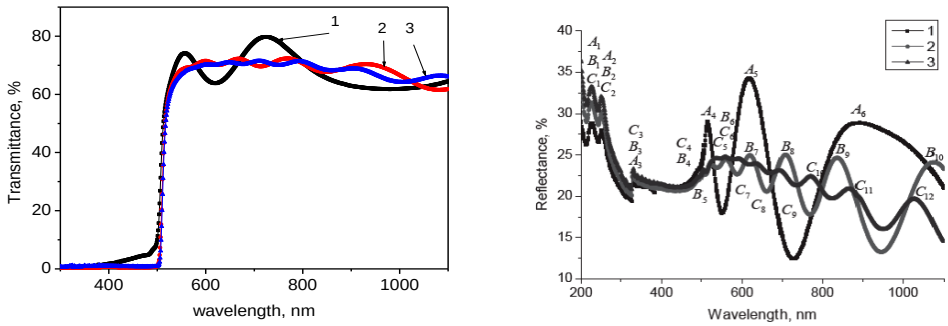


Рис. 3.2 Спектры пропускания слоев CdS с разными толщинами, *d*, мкм:1-0,48; 2-1,04; 3-1,37 (слева) и спектры отражения (справа), (1-максимум *A*, 2-максимум *B*, 3-максимум *C*).

Из этих графиков видно, что пропускание слоев колеблется между 60%-80%. Максимальное пропускание T=80% достигается для слоя CdS толщиной 0.48 мкм. С увеличением толщины от 0.48 мкм до 1.37 мкм спектры показывают снижение пропускания вблизи края фундаментального поглощения, которое определяет ширину запрещенной зоны полученных слоев CdS. При увеличении толщины, минимумы и максимумы интерференции становятся менее выраженными и менее глубокими. Спектры отражения, измеренные при комнатной температуре, приведены на рис.3.2. (справа). Энергии пиков отражения A, B, C соответствуют максимумам, наблюдаемым в объемных кристаллах CdS гексагональной и кубической структуры [107]. Положение пиков, наблюдаемых в спектрах отражения при комнатной температуре приведены в Таблице 3.1.

Табл. 3.1. Максимумы в спектрах отражения (Рис.3.2.), при комнатной температуре

d_1, мкм 0,48		A1	A2	A3	A4	A5	A6						
	λ, нм	226	250	329	513	618	890						
	E, эВ	5,50	4,97	3,77	2,42	2,01	1,39						
d_2, мкм 1,04		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10		
	λ, нм	226	250	329	510	522	559	619	708	835	1080		
	E, эВ	5,50	4,97	3,77	2,43	2,38	2,22	2,00	1,75	1,48	1,15		
d_3, мкм 1,37		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
	λ, нм	226	250	329	510	531	559	589	645	704	769	869	1028

	E, эВ	5,50	4,97	3,77	2,43	2,34	2,22	2,11	1,92	1,76	1,61	1,43	1,21

Следует отметить, что длины волн, соответствующие минимумам и максимумам, зависят от толщины пленок CdS. Зная коэффициент отражения *R*, толщину *d* образцов CdS, можно определить коэффициент поглощения α [108]:

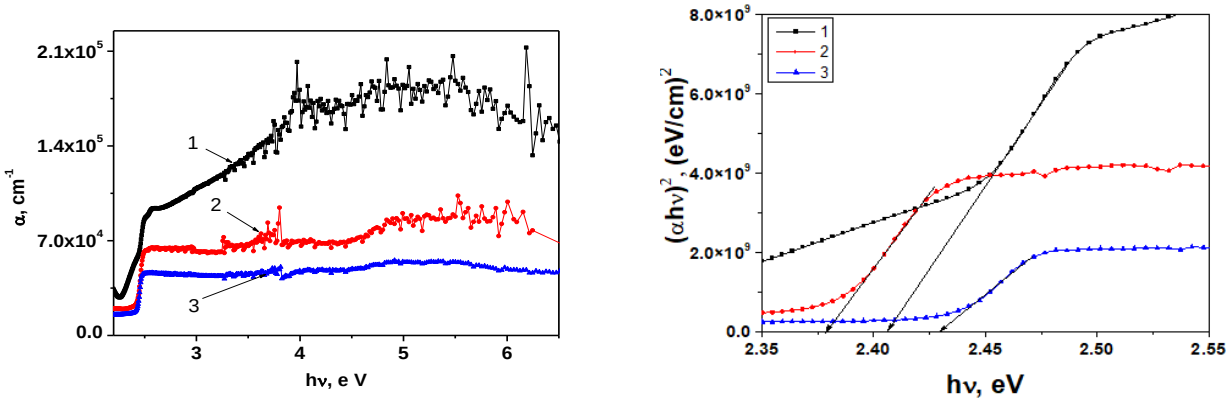
$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \qquad (3.2)$$

Если $\alpha \cdot d \sim 1$, то вторым членом в знаменателе в уравнении (3.2) можно пренебречь. После математических преобразований, учитывая $R \cdot e^{(-2ad)} \ll 1$, получим

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha d} \qquad (3.3)$$

где *d* - толщина пленки.

Зависимости коэффициента поглощения, при использовании уравнения (3.3.) представлены на Рис. 3.3.



а б

Рис. 3.3. Спектры коэффициента поглощения (а) для слоев CdS с разными толщинами,1-0.48; 2-1.04; 3- 1.37 мкм (а) и (б) спектральная зависимость в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ (б).

Слои, полученные в одинаковых условиях, имеют низкое поглощение в видимом диапазоне от 500 нм до 1100 нм. Край полосы фундаментального поглощения слоев CdS (кривые 2 и 3) практически одинаков, коэффициенты поглощения в пределах от $3{,}5\times10^4$ см$^{-1}$ до 4×10^4 см$^{-1}$. Из уравнения Урбаха, коэффициент поглощения равен:

$$\alpha = \frac{A\left(h\nu - E_g\right)^p}{h\nu} \qquad (3.4)$$

где: *A*-константа; E_g – ширина запрещенной зоны; *ν* – частота; *h* – постоянная планка; *p*-числовой коэффициент, принимающий значения 1/2, 2, 3/2 и 3, которые соответствуют

прямым разрешенным оптическим переходам, непрямым разрешенным, прямым запрещенным и непрямым разрешенным переходам, соответственно.

Рисунок 3.3 б показывает спектральную зависимость поглощения в координатах $(\alpha h\nu)^2=f(\nu)$ для слоев CdS с разными толщинами, где p = 0.5. Спектральная зависимость поглощения пленок CdS в координатах $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$ демонстрирует наличие края фундаментального поглощения. Линейный характер зависимостей $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ в интервале 2.35−2.45 эВ указывает на формирование края поглощения прямыми разрешенными межзонными оптическими переходами. Наличие единственного наклона кривых позволяет предположить, что происходящие переходы допускают прямой переход электронов из валентной зоны в зону проводимости.

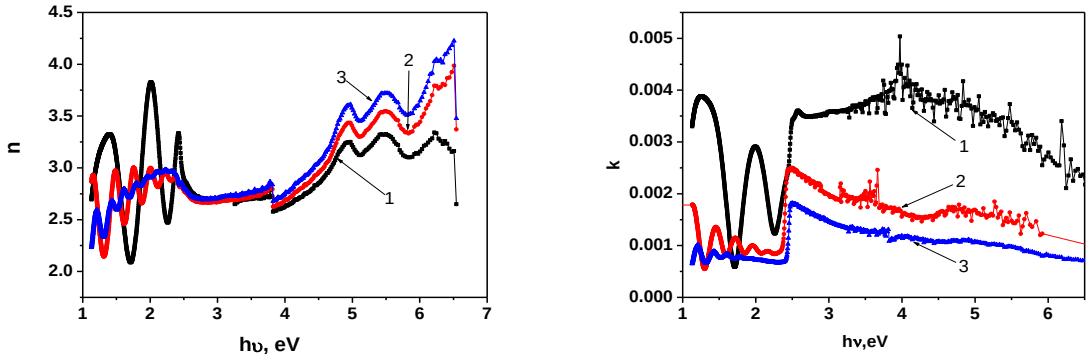
Изучив приведенные выше зависимости, мы обнаружили, что толстые пленки имеют более низкое значение α в области края фундаментального поглощения, чем тонкие пленки CdS (рис. 3.3 а). Второе различие между толстыми и тонкими пленками состоит в том, что более тонкие пленки имеют более высокое значение α в области межзонного поглощения. Детальное исследование экситонных полос в спектрах отражения (рис. 3.2, справа) показывает, что центр экситонной полосы смещается в сторону больших энергий с увеличением толщины. Это позволяет предположить, что при осаждении, слои CdS были загрязнены кислородом, и поэтому ширина запрещенной зоны изменялась от 2,43эВ до 2,38 эВ при точности измерений 0.1%. Согласно работе [107] кислород в конденсированной системе Cd–S–O связан только с серой и покидает кристаллическую решетку вместе с серой в виде летучего SO_2. Ограниченная растворимость (порядка ~1%) примесей указывает на то, что оставшаяся после удаления кислорода, сера может связываться с кадмием в виде островковых кластеров (чистых нанокристаллов CdS) или примесь O_2 в CdS дает переход к твердым растворам сильно разнородных сплавов (highly mismatched alloys (HMA)), предопределенное теорией антипересекающихся зон для материалов типа (HMA).

Из спектральной зависимости отражения определялся показатель преломления *n* из соотношения:

$$n = \frac{1 + R^{1/2}}{1 - R^{1/2}} \tag{3.5}$$

Также коэффициент экстинкции k можно оценить по формуле:

$$k = \frac{\alpha \cdot \lambda}{4\pi} \tag{3.6}$$



а б

Рис. 3.4. Зависимости показателя преломления (а) и коэффициента экстинкции (б) для слоев CdS с разными толщинами:1-0.48; 2-1.04; 3- 1.37 мкм.

Коэффициент поглощения α (Рис. 3.3.а) и коэффициент экстинкции κ (Рис. 3.4.б) уменьшаются с увеличением толщины, что указывает на усовершенствование структуры слоев CdS, позволяющее его использовать в качестве оптического фронтального элемента при производстве СЭ на основе ГП CdS/CdTe. Показатель преломления n (Рис. 3.4.а) уменьшается в области края фундаментального поглощения с увеличением толщины.

Оптическую проводимость δ_{op} можно рассчитать из соотношения [108]:

$$\delta = \frac{\alpha n c}{4\pi} \tag{3.7}$$

где (c) - скорость света.

Рис. 3.5 показывает изменение оптической проводимости в зависимости от энергии фотонов для тонких пленок CdS различной толщины. Повышение оптической проводимости при высоких энергиях фотонов обусловлено высокой степенью поглощения тонких пленок CdS в этой области.

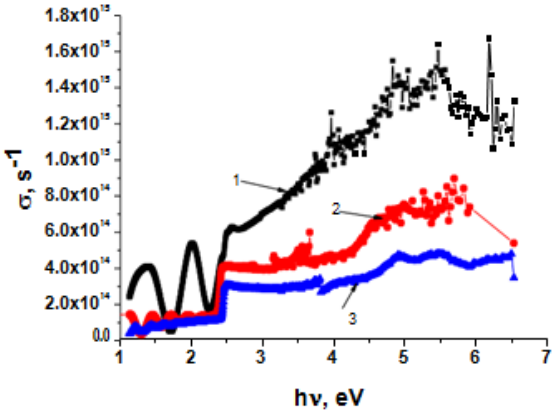


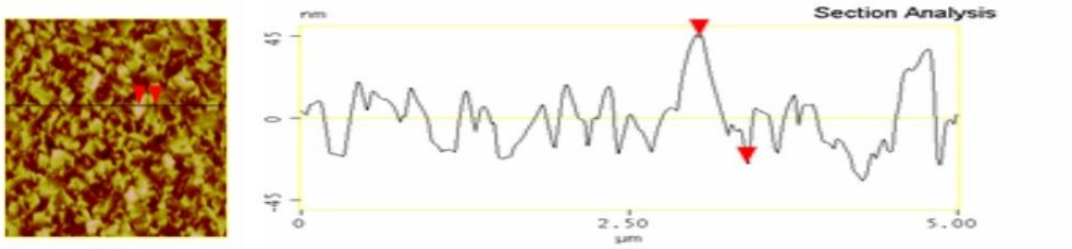
Рис. 3.5. Зависимость оптической проводимости от энергии падающего фотона для слоев CdS с разными толщинами, 1-0.48 μm; 2-1.04 μm; 3-1.37 μm.

Если за период световой волны в условиях зеркального отражения электрон успевает многократно отразиться от поверхности частицы, резко возрастает коэффициент поглощения в далекой ИК-области спектра (при $\omega \to 0$). В этом случае оптическая проводимость не описывается „классической“ формулой Друде:

$$\sigma(\omega) \sim 1/\omega^2 \qquad (3.8)$$

На кривой 1 (Рис. 3.5) в интервале 0-2.5 eV появляется аномалия в виде максимумов, положение которых определяется соотношением между величинами a - размер частицы, l - длина свободного пробега электронов проводимости и ω - частота.

На стеклянные пластины покрытые проводящим и прозрачным (~90%) слоем ITO (SnO_2 + In_2O_3) наносились слои CdS методом квазизамкнутого объема. Толщина слоя ITO составляет 200-300 нм и его удельное сопротивление около 10^{-3} Ω·см [109]. Полученные слои CdS имели толщину 0.3–0.5 мкм с концентрации электронов (1.6-2.3)·10^{18} $см^{-3}$ [110, 111]. На Рис. 3.6 показаны изображения поверхности слоя CdS, снимаемого с помощью атомно-силового микроскопа, и зависимость поверхности слоя от его толщины. Как видно из Рис. 3.6 максимальная вариация толщины вдоль CdS слоя составляет 70 нм.



(a) (b)

Surface distance	373,56 нм	Horizon distance (L)	361,33 нм
Vert distance	69,931 нм	Angle	10,954º

Рис.3.6. Изображение поверхности слоя CdS, снимаемого с помощью АСМ (a) и (b) - профиль поверхности плѐнки с выделением кривой, соответствующей шероховатости.

3.2.Структура и оптические свойства тонких слоев CdTe

Исследование стадий роста пленок CdS и CdTe находятся в качественном согласии с современными теориями зародышеобразования и конденсации соединений A_2B_6 в квазизамкнутом объеме. Установленные закономерности во многом характерны для обоих бинарных соединений. При интерпретации полученных результатов основной акцент нами сделан на теллуриде кадмия. Определены оптимальные технологические режимы, обеспечивающие воспроизводимое выращивание качественных пленок на стекле. Для этого были исследованы две серии образцов: а) – изучено влияние температуры испарителя на

морфологию образцов при сохранении температуры подложки, б) – влияние температуры подложки при сохранении температуры испарителя. На рисунках 3.7. и 3.8 представлены морфология пленок CdTe, выращенных при разных температурах источника и подложки, соответственно. На рис.3.7 изображена морфология пленок, выращенных при температуре подложки 320 ºС и разных температурах источника. На рис. 3.8 – морфология пленок при температуре источника на уровне 590 ºС и разных температурах подложки. Видно, что все пленки CdTe состоят из кристаллитов разных размеров. Рисунок 3.7 демонстрирует постепенный рост размеров кристаллитов с увеличением температуры источника. Кроме того, скорость осаждения слоя CdTe увеличивается с ростом температуры источника. Таким образом, повышение температуры источника выгодно как с точки зрения размеров кристаллитов, так и скорости осаждения. Однако повышение температуры источника может привести к более высокому загрязнению пленки CdTe примесями из источника. (Например, мы наблюдали высокую степень загрязнения Cu при температуре источника выше 590ºС.) Поэтому температура источника 580 - 590ºС является оптимальной с точки зрения размеров кристаллитов, скорости осаждения и чистоты пленок.

Анализ морфологии пленок, выращенных при разных температурах подложки (рис.3.8), показывает, что размеры кристаллитов увеличиваются с увеличением температуры. Связано это с увеличением скорости миграции атомов по поверхности подложки, из-за чего уменьшается количество активных центров кристаллизации (центров зародышеобразования), что, в свою очередь, приводит к увеличению размеров зерна. Дальнейшее повышение температуры подложки приводит к увеличению размеров кристаллитов с толщиной пленки, а начиная с температур 360 ^{0}C и выше наблюдается рост островковой структуры пленок. Оптимальной является температура подложки 340 $\pm$5 ℃. Несколько других авторов, занимающихся технологий CSS, также сообщили о подобных результатах [112 - 114].

Из литературы известны два метода нанесения слоя $CdCl_2$ на поверхность пленки CdTe [115-118]. В первом методе на поверхность пленки CdTe наносится метанол, содержащий растворенный $CdCl_2$. После испарения метанола, пленка CdTe, с оставшимся на ее поверхности слоем $CdCl_2$ подвергается термообработке. Во втором методе на поверхность пленки CdTe осаждается нанометрический слой $CdCl_2$ методом вакуумного термического испарения. После этого, также, как и в первом методе, пленка CdTe со слоем $CdCl_2$ 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, сколько от температуры и времени

термоотжига. Многие исследователи показали, что обработка слоев CdTe в растворах соли $CdCl_2$ способствует рекристаллизации пленок CdTe и приводит к значительному увеличению размера кристаллитов, и связанному с этим увеличением эффективности фотоэлектрического преобразователя примерно на порядок [119, 120]. Чтобы найти наилучшие условия обработки в $CdCl_2$ мы варьировали температуру и продолжительность отжига. $CdCl_2$ был нанесён на поверхность CdTe путем погружения в раствор $CdCl_2$ в метаноле.

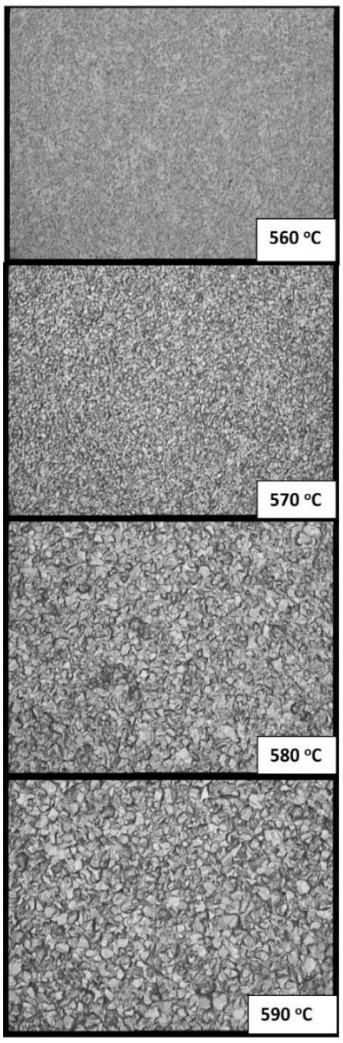


Рис. 3.7. Морфология пленок CdTe, выращенных при разных температурах источника. Размер микрофотографии составляет 250 × 200 мкм^2

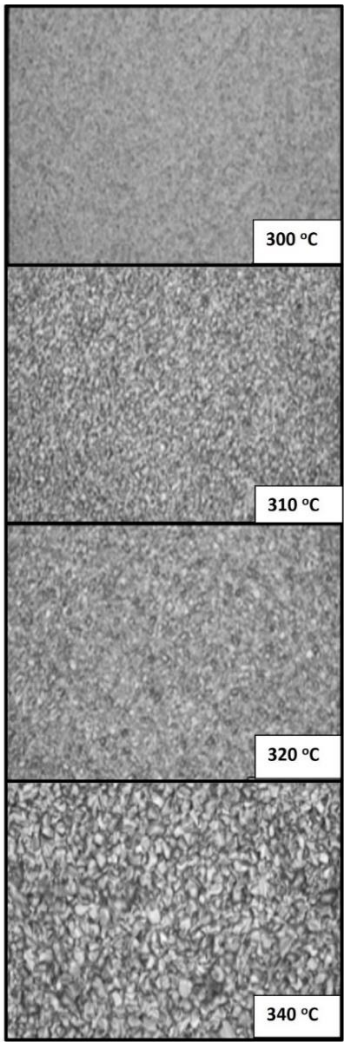


Рис. 3.8. Морфология пленок CdTe, выращенных при разных температурах подложки. Размер микрофотографии 250 × 200 мкм^2

Удельное сопротивление полученных тонких пленок CdTe изначально превышает 10^9 Ω·см. Исследование удельного сопротивления пленок при обработке в растворах с разной концентрацией $CdCl_2$ (Рис.3.9) показывает, что наименьшее удельное сопротивление CdTe

может быть достигнуто при концентрации $CdCl_2$ 15-30 Wt.% Снижение удельного сопротивления вызвано увеличением размера кристаллитов наряду с увеличением температуры отжига, что подтверждается рентгеноструктурным анализом.

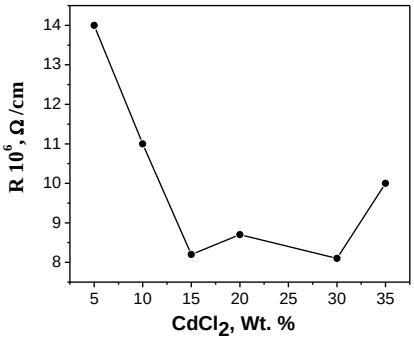


Рис. 3.9. Сопротивление тонкой пленки CdTe толщиной 8 мкм, выращенной на CdS/SnO_2 - стекло в зависимости от концентрации $CdCl_2$

Исследование зависимости темнового сопротивления R_{dark} и сопротивления при освещении R_{light} от температуры отжига слоя CdTe, выращенного на стеклянной подложке, показало, что сопротивление R_{dark} увеличивается с увеличением температуры отжига, но сопротивление R_{light} уменьшается. Как видно из рис. 3.10, относительная светочувствительность R_{dark}/R_{light} увеличивается с температурой отжига до 400 °C, а затем становится почти постоянной. Было установлено, что относительная светочувствительность наиболее высока, когда слой CdTe активируется в течение 35 минут при 390–420 ºC (Рис. 3.11).

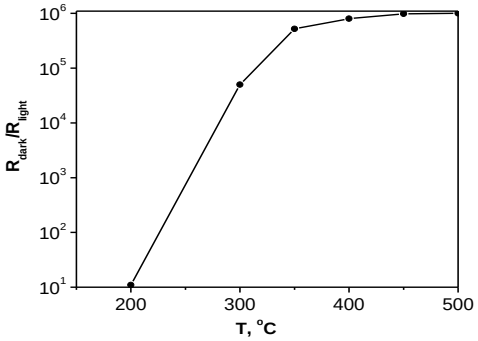


Рис. 3.10. Зависимость R_{dark}/R_{light} фоточувствительности слоя CdTe от температуры отжига.

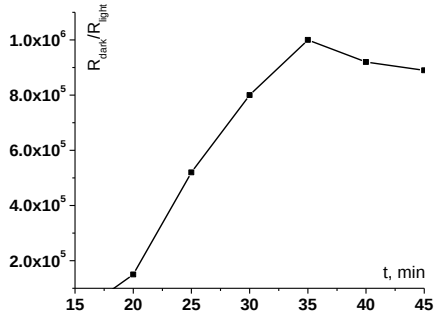


Рис. 3.11. Зависимость R_{dark}/R_{light} фоточувствительности слоя CdTe от времени отжига.

На рисунках 3.12 и 3.13 сравниваются морфология и состав пленок CdTe, выращенных на стекле до и после активации $CdCl_2$, соответственно. Видно, что пленки CdTe состоят из кристаллитов разных размеров. Для выращенного CdTe на стеклянных

подложках (Рис. 3.12) размер зерна варьируется в пределах 1.5-5 мкм до активации и становится 2-10 мкм после активации $CdCl_2$. Исследование химического состава до активации в $CdCl_2$ выявил присутствие только Cd и Te.

После $CdCl_2$ активации, CdTe содержит примесь кислорода на уровне чувствительности системы EDX, как показано на Рис. 3.12. Кроме того, пленки CdTe до и после отжига $CdCl_2$ содержат избыток Te.

Мы предполагаем, что, поскольку коэффициент диффузии Cl в CdTe мал (7.6×10^{-14} $см^2/с$), можно достичь баланса между замещением Cl и концентрациями собственных дефектов в CdTe и связать почти весь хлор с мелкими акцепторными комплексами, например $[(V_{Cd}^{-2}\ Cl_{Te}^{+})^{-}]$. Кроме того, известно, что химическая связь между Cl и Te является сильной, но химическая связь между Cl и S является слабой. Следовательно, другой подобный мелкий акцепторный комплекс $(Te_i^{2-} - Cl_{Te}^{+})^{-}$ может быть образован в CdTe. Поэтому $(V_{Cd}^{2-} - Cl_{Te}^{+})^{-}$ или/и $(Te_i^{2-} - Cl_{Te}^{+})^{-}$ мелкий акцепторный комплекс, как полагают, ответственен за высокую проводимость *p*-типа в слоях CdTe, образованных в процессе $CdCl_2$ активации [121]. Из приведенного выше анализа следует, что уменьшение удельного сопротивления в воздушной атмосфере связано не с легированием кислородом, а с уменьшением содержания Cd [122, 123].

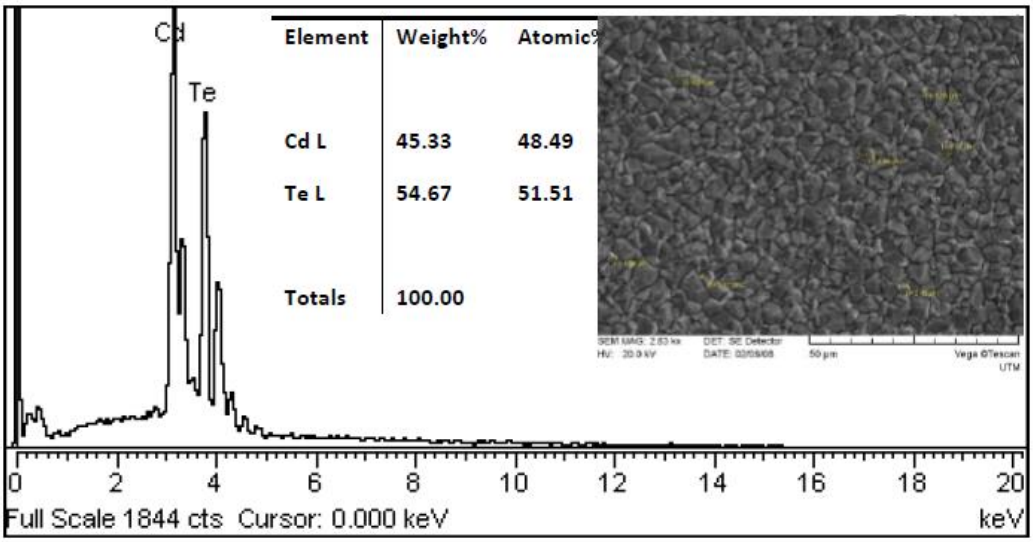


Рис. 3.12. Морфология и состав пленок CdTe, выращенных на стекле до активации $CdCl_2$ и термической обработки.

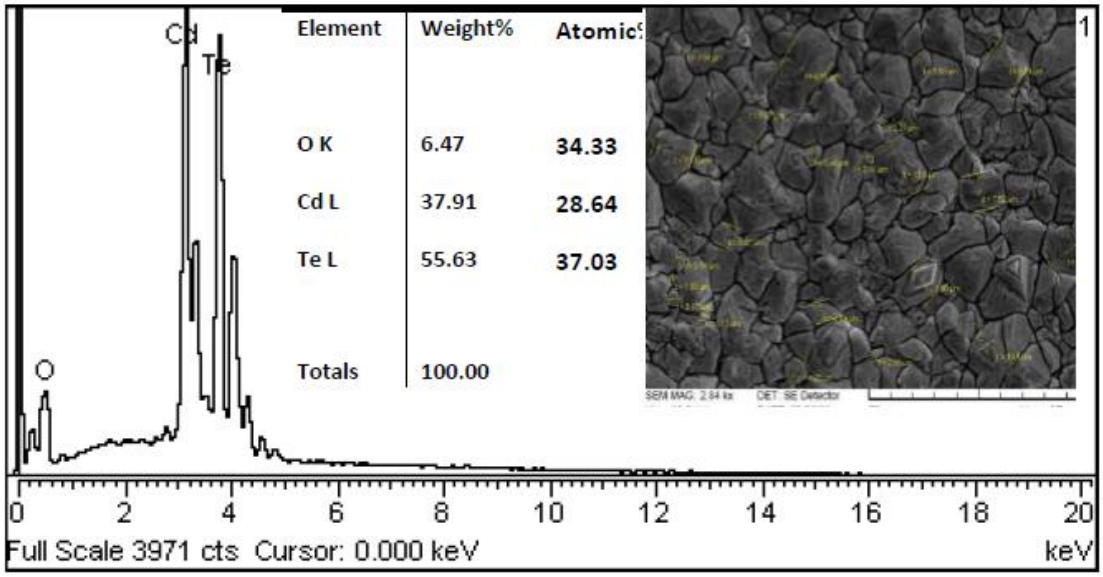


Рис. 3.13. Морфология и состав пленок CdTe, выращенных на стекле после активации $CdCl_2$ и термической обработки при 390 ºC.

Определение фазового состава и оценку размера областей когерентного рассеяния (минимальный размер частицы вещества) полученных слоев проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре высокого разрешения Rigaku "Ultima IV" (CuKα излучение, длина волны 1.5418 Å, номинальный режим работы источника рентгеновского излучения – 40 кВ/30 мА). Минимальный размер частицы вещества оценен из уширений рефлексов на дифрактограммах по формуле Шерера (1.2).

На рисунках 3.14. и 3.15. показаны дифрактограммы тонких пленок CdTe, отожженных в присутствии $CdCl_2$ при различных температурах, а также рентгенограммы порошка CdTe и выращенных тонких пленок CdTe. Наблюдается, что все тонкие пленки имеют поликристаллическую природу и обладают кубической решеткой, с преимущественной ориентацией (111). Другие пики, показанные на Рис. 3.14 без индексов Миллера, соответствуют дифракции от слоев SnO_2 и CdS. Структурные параметры для тонких пленок CdTe, такие как постоянная решетки «*a*», размер кристаллитов и деформация (ε), обобщены в таблице 3.2.

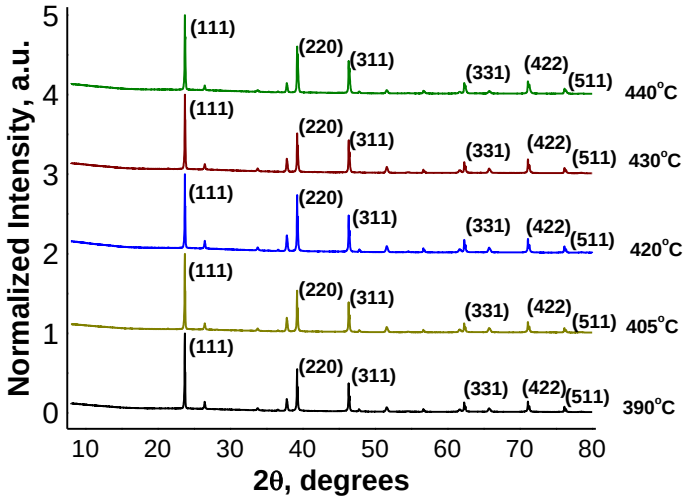


Рис. 3.14. Дифрактограммы CdTe, нанесенного на CdS /ITO/стекло после отжига в течение 30 мин на воздухе при различных температурах.

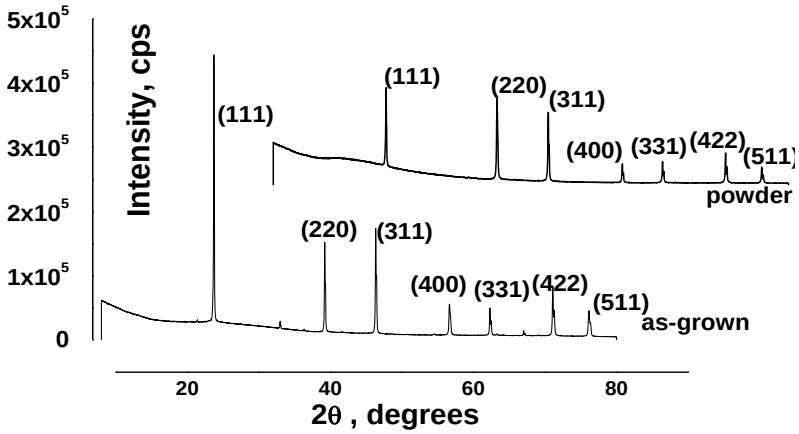


Рис. 3.15. Дифрактограммы порошка CdTe и выращенных тонких пленок CdTe.

Таблица 3.2. Микроструктурные параметры тонких пленок CdTe, нанесенных на CdS/TCO до и после отжига в течение 30 мин на воздухе при различных температурах

$T_{отжига}$ (C°)	*a* (Å)	*D* (Å)	Деформация кристаллической решетки (ε)
выращенных, без отжига	6.4905	319.9	
390	6.4890	1230.1	0.073(10)
405	6.4892	1086.6	0.070(7)
420	6.4876	1156.7	0.073(7)
430	6.4871	1042.7	0.078(9)
440	6.4869	1149.2	0.118(9)

Формулы для определения параметров микроструктуры (*a* и *D)* тонких пленок CdTe представлены в главе 1. Во всех отожжённых образцах наблюдается небольшое уменьшение параметров решетки по сравнению с выращенными пленками. Было установлено, что для всех условий обработки, параметры решетки выше, чем для порошкового образца CdTe (6.4810 Å) (Рис. 3.15.). Для выращенных пленок CdTe мы замечаем, что постоянная решетки *a*=6.4905 Å больше, чем для порошкового образца (6.4810 Å), что свидетельствует о том, что пленка подвергается сжимающему напряжению в плоскости, параллельной поверхности подложки. Это напряжение наблюдалось ранее [124] и вызвано рассогласованием решетки и/или различиями в коэффициентах теплового расширения между CdTe и подстилающей пленкой.

Снижение значения постоянной решетки в обработанных слоях обусловлено деформацией решетки (*D*). Из таблицы видно, что деформация увеличивается с температурой отжига, достигая максимума при 440 °C. Средние размеры кристаллитов увеличиваются по сравнению с изначально осажденными. Таким образом, $CdCl_2$ активация улучшает размер кристаллитов CdTe. Этот положительный эффект активации хлорида на тонких пленках CdTe, представленный в этом исследовании, хорошо согласуется с более ранними сообщениями [125].

Чтобы определить ширину запрещенной зоны пленок CdTe, были использованы значения α для соответствия следующему уравнению $(\alpha h\nu) = A\cdot(h\nu - E_g)^{1/2}$ для прямой запрещенной зоны, где E_g, ширина запрещенной зоны пленок CdTe, α - коэффициент поглощения, A - постоянная, $h\nu$ - энергия фотона.

График зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от $(h\nu)$ (Рис. 3.16.) для пленок CdTe до (1) и после (2) $CdCl_2$ активации показывает участки прямой линии, которые при экстраполяции к оси «x», дают оценку значения ширины запрещенной зоны.

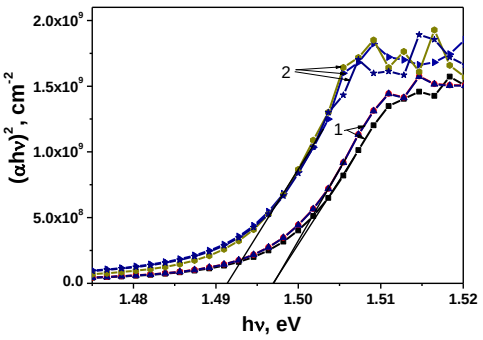
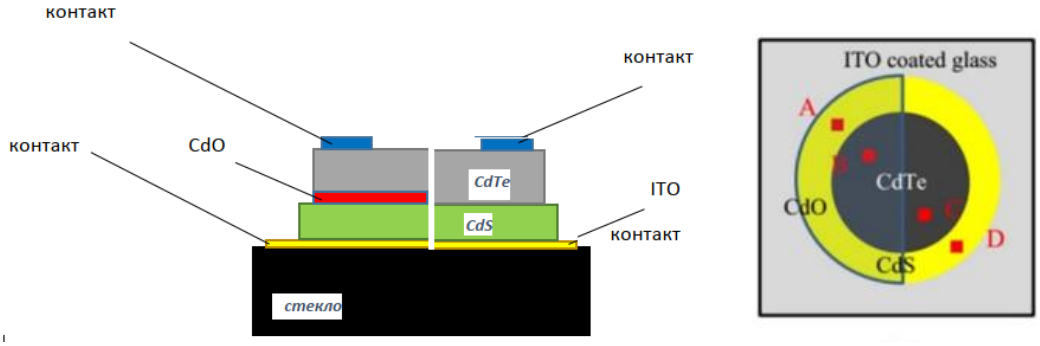


Рис. 3.16. Спектральная зависимость поглощения $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для CdTe до (1) и после (2) $CdCl_2$ активации.

Очевидно, что кривые для обоих образцов имеют прямолинейные участки в области высоких энергий, что подтверждает характер прямой запрещенной зоны для пленок CdTe. Для тонких пленок CdTe до активации (кривые 1) и после $CdCl_2$ активации (кривые 2) наблюдается небольшое изменение E_g от 1,497±0,001 эВ до 1,491±0,001 эВ, что, вероятно, определяется деформацией решетки цинковой обманки.

3.3.Технология получения гетеропереходов CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe

Формирование гетеропереходов CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe начинается с осаждения слоя TCO, который служит в качестве фронтального контакта (Рис. 3.17). Слой TCO обычно осаждают методом магнетронного распыления. На стеклянные пластины, покрытые проводящим (8 Ω·см) и прозрачным (~90%) TCO (ITO, In_2O_3, SnO_2) и полученные методом магнетронного распыления или приобретенные от Solaronix (Swiss), наносились слои CdS методом CSS, толщиной 0.3–0.5 мкм и концентрацией электронов $1.6\text{-}2.3\cdot10^{18}$ $см^{-3}$. Для получения гетероперехода CdS/CdTe сразу осаждался слой CdTe толщиной 8-10 мкм. Для повышения фоточувствительности слоев CdTe, полученные гетеропереходы CdS/CdTe подвергались хлоридной обработке [126]. Структуры обрабатывались в растворе $CdCl_2$: метанол в течение 3-5 часов, затем проводилась термическая обработка при 390 °C в течение 30 min. В качестве омических контактов к слою CdTe использовались слои Te/Ni. Также к слоям CdTe применялись комплексные контакты, состоящие из двух слоев Sb_2Te_3/Ni. Диаметр контакта составлял 10 mm. Такие же процедуры применяются и для ГП CdS/CdO/CdTe, за исключением того, что на границе между CdS и CdTe осаждается диэлектрический слой CdO методом магнетронного распыления. Прежде чем наносить поглощающий слой CdTe, который играет ключевую роль в обеспечении высокой эффективности гетероструктуры CdS/CdTe, тонкий слой CdO толщиной 8–10 нм напыляется на половину поверхности слоя CdS (Рис. 3.17 a, b).



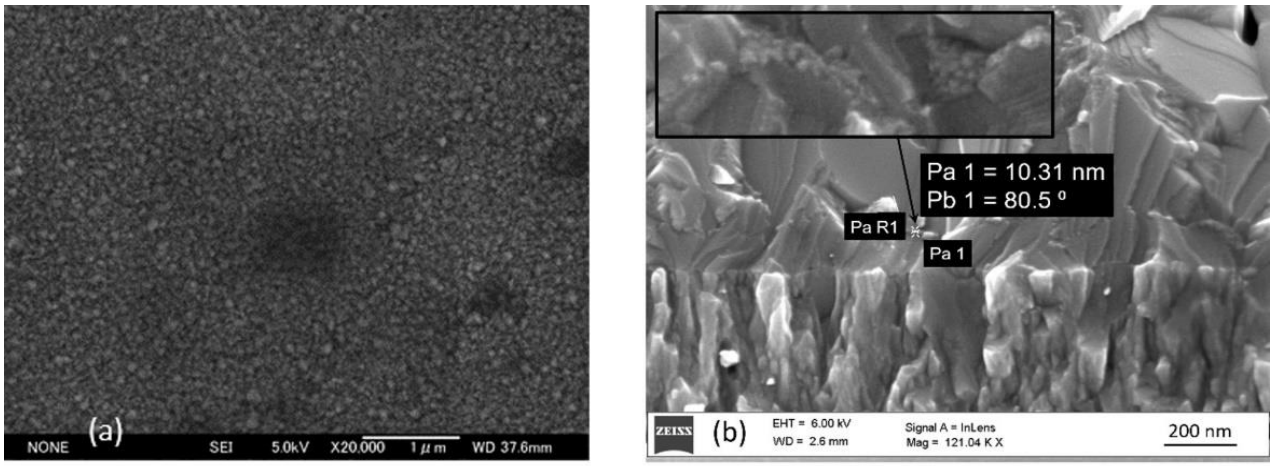
a b

Рис. 3.17 (a) Схематическое изображение гетероперехода CdS/CdTe, (b) вид сверху гетероструктуры A(CdS/CdO), B(CdS/CdO/CdTe), C(CdS/CdTe) and D(CdS).

Важно отметить, что контакт к CdTe не сплошной, а разделен на две равные части по границе, разделяющей половины CdS/CdO/CdTe и CdS/CdTe. Доказательством работы слоя CdO является то, что характеристики и фотовольтаические параметры части ГП CdS/CdO/CdTe были выше, чем характеристики и параметры части ГП CdS/CdTe.

На Рис. 3.18 (a) представлено SEM изображение, показывающее морфологию CdO на поверхности CdS (a) и поперечное сечение гетероструктуры CdS/CdO/CdTe (б).

После нанесения на CdS тонкой пленки CdO толщиной около 8-10 нм поверхность становилась более однородной. Осажденный слой CdO покрывает поверхность слоя CdS, сглаживает рельеф поверхности и помогает блокировать диффузию примесей из CdS в слой CdTe. SEM-изображение поперечного сечения гетероструктуры CdS/CdO/CdTe (Рис. 3.18 (b)) показывает крупные кристаллиты CdTe, которые неплотно упакованы.



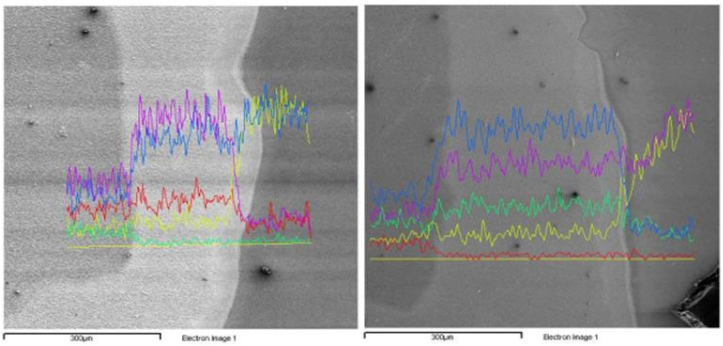
(a) (b)

Рис. 3.18 SEM-изображение CdO, нанесенного на тонкую пленку CdS (a), и изображение поперечного сечения структуры TCO/CdS/CdO/CdTe (б). На вставке изображение поперечного сечения гетероструктуры CdS/CdO/CdTe показано неравномерное накопление CdO на границе раздела.

На изображении поперечного сечения гетероструктуры CdS/CdO/CdTe наблюдается неравномерность толщины пленок CdS и CdTe на границе раздела. Вставка поперечного сечения подтверждает неравномерное накопление CdO на границе раздела CdS/CdTe. Наличие пустот на внутренней поверхности CdS указывает на то, что CdO проникает внутрь пустот и уменьшает дефекты на его поверхности. Эволюция распределения элементов по глубине ГП CdS/CdTe и ГП CdS/CdO/CdTe показана на рисунке 3.19. Профили распределения элементов (EDX) в обоих гетероструктурах показывают линии Cd-L, Te-L, S-K и O-K. Наблюдались сигналы EDX Cd (Lα1) и S (Kα1) при 3,1 эВ и 2,3 эВ. Кроме того, профиль распределения элементов в CdS/CdO/CdTe показывает линию кислорода O-K

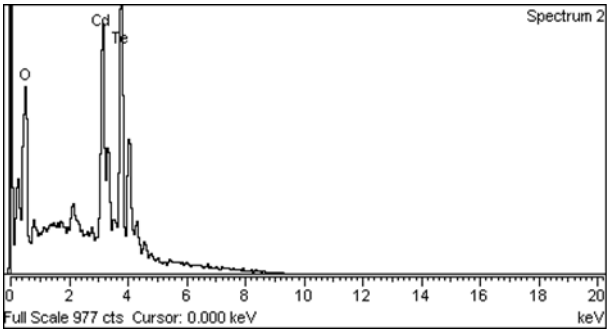
(желтая) при 0,5 эВ. Результаты EDX-сканирования поперечного сечения CdS/CdO/CdTe показывают разное неравномерное распределение линий Cd-L (синяя) и Te-L (фиолетовая) в элементном профиле по сравнению с гетероструктурой CdS/CdTe. Процентное содержание кислорода в осаждаемом ГП CdS/CdO/CdTe возрастало от 13.01 at. % до 37.89 at. %.

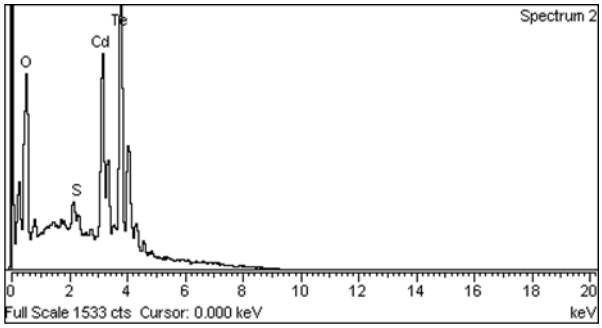
CdS/CdTe CdS/CdO/CdTe



CdK- синий; TeL - фиолетовый; OK- красный; SK- желтый; NiK- зеленый

CdK- синий; TeL-фиолетовый; OK- зеленный; SK- желтый; InL-красный.





Element	Weight%	Atomic%
O K	3.15	13.01
Ni L	49.19	56.60
Cd L	22.72	17.48
Te L	24.94	12.91
Totals	100.00	

Element	Weight%	Atomic%
O K	9.85	37.89
S K	9.63	18.49
Cd L	37.84	20.73
In L	42.68	22.89
Totals	100.00	

Рис. 3.19. EDX распределение химических элементов в направлении от поверхности вглубь гетероструктур CdS/CdTe (слева) и CdS/CdO/CdTe (справа).

Следует при этом подчеркнуть, что наличие пленки CdO на слое CdS подавляет взаимную диффузию серы из CdS в пленку CdTe и предотвращает образование твердого раствора с меньшей шириной запрещенной зоны, что приводит к ухудшению квантовой эффективности.

3.4.Технология получения диэлектрического нанослоя CdO

Слои CdO были получены методом магнетронного распыления пластины кадмия в атмосфере кислорода на постоянном токе [111]. Параметры осаждения тонких пленок CdO представленны в Таблице 3.3.

Таблица 3.3 Параметры осаждения тонких пленок CdO

Расстояние мишень-подложка	30-35 мм
Давление распыления	Давление рабочего газа в раб. камере (3-4) $x10^{-3}$ мм рт. ст.
Газовая смесь	O_2
Ток распыления	10-15 мА/$см^2$
Катодный потенциал	100-150 В
Температура подложки	100° С
Время распыления	10-20 с

В качестве подложек использовано стекло и стекло/ITO/CdS размерами 2смх2см. Предварительно стеклянные подложки очищались и обезжиривались путем обработки в нагретом ацетоне в ультразвуковой ванне, обрабатывались в водном растворе аммиака и перекиси водорода, тщательно промывались в деионизованной воде и высушивались в сушильном шкафу. Распыление мишени оксида кадмия проводилось в вакууме порядка (3-4)$\times10^{-3}$ мм. рт. ст. В процессе напыления наблюдалась равномерная плазма. В дальнейшем для достижения большей однородности пленок увеличивалось расстояние от мишени до подложки. Согласно нашим исследованиям, растворимость кислорода в CdS возможна только в пределах единиц мол%, вследствие кристаллохимического несоответствия S/O – эффекта HMAs (highly mismatched alloys). Обнаружено, что при введении извне концентраций кислорода до уровня ~ $4\cdot10^{20}$ $см^{-3}$ был зарегистрирован резкий длинноволновый сдвиг, “band gap bowing эффект”, соответствующий теории антипересекающихся зон, то есть при введении кислорода, резко уменьшается ширина запрещенной зоны, что позволяет отнести систему CdS(O) к материалам типа HMAs – highly mismatched alloys. Значительное изменение ширины запрещенной зоны не понятно при столь малых концентрациях кислорода. Теория антипересекающихся зон (band anticrossing – BAC) рассматривает воздействие сильно локализованных состояний на зонную структуру кристалла с sp3 связями. Согласно теоретическим и имеющимся у нас экспериментальным данным [126-128], не наблюдались твердые растворы CdS(O) при концентрациях кислорода в испарительной камере больше 1 мол %. Для предотвращения образования твердых растворов CdS(O), при осаждении CdO, все время в испарительную камеру вводились концентрации кислорода >10 мол%. Толщина слоя CdO

контролировалась временем распыления и рассчитывалась с помощью градуированной кривой зависимости толщины слоя от времени распыления. Для этого на стеклянные подложки наносился CdO магнетронным распылением кадмиевой мишени в атмосфере кислорода различной толщины и измерялись оптическое пропускание (Рис. 3.20) и поглощение (Рис. 3.21), из которых можно четко увидеть, что полученные слои прозрачны в области от 330 нм вплоть до 1000 нм, ширина запрещенной зоны не меняется со временем распыления, и составляет 3.75 эВ. На Рис 3.20 приведены спектры пропускания слоев CdO разной толщины. Для слоя 1 пропускание составляет 94%, увеличение толщины слоя CdO до 1,05 мкм (4) приводит к уменьшению пропускания до 60-50 % в области края фундаментального поглощения.

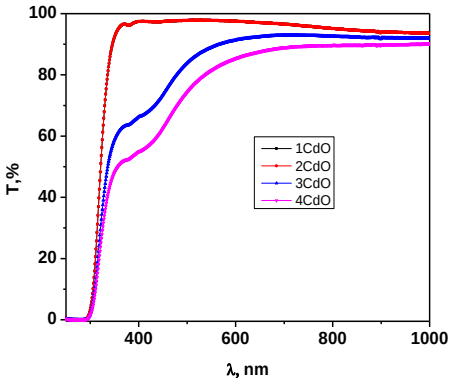


Рис. 3.20. Зависимость пропускания T=f(λ) слоев CdO для различных времен распыления.

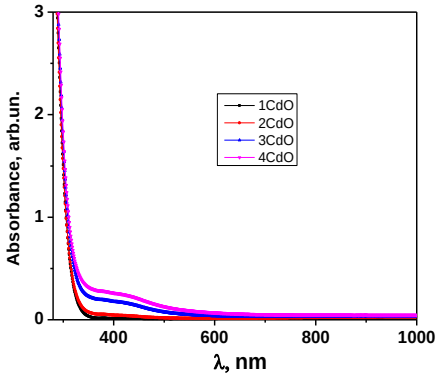


Рис. 3.21 Зависимость поглощения α=f(λ) для слоев CdO для различных времен распыления.

Следует отметить, что все кривые сходятся в одной точке, что позволяет считать CdO с шириной запрещенной зоны E_g (CdO)=3,75 eV и пропусканием в видимой области спектра (500-1000) нм>85 %. Поглощение CdO в интервале длин волн >500 нм пренебрежимо мало (на уровне 0,1%). Рассчитанная эмпирически скорость нанесения пленки CdO составляла 5 Å/s [127]. На Рис. 3.22 приведены спектры пропускания слоя CdO осажденного на стекло (E_g=2.75 eV) и на поверхности слоя CdS (E_g=2.42 eV) для сравнения края фундаментального поглощения тонких пленок CdO. На рис. 3.23 представлены дифрактограммы тонких пленок CdO, для различных времен распыления, где с увеличением времени распыления, более острые дифракционные пики, указывают на присутствие более совершенной кристаллической структуры. Тонкая пленка CdO, осажденная в течение 10 сек, показывает дифракционные пики при 33.06° и 69.35°, соответствующие (111) и (222) дифракционным плоскостям слоя CdO, соответственно. По

мере увеличения времени распыления полуширина более интенсивного дифракционного максимума (111) уменьшилась и появились новые дифракционные пики при 38.2° и 66°.02, что соответствует кристаллическим плоскостям (200) и (311) слоя CdO, соответственно (рис.3.23.).

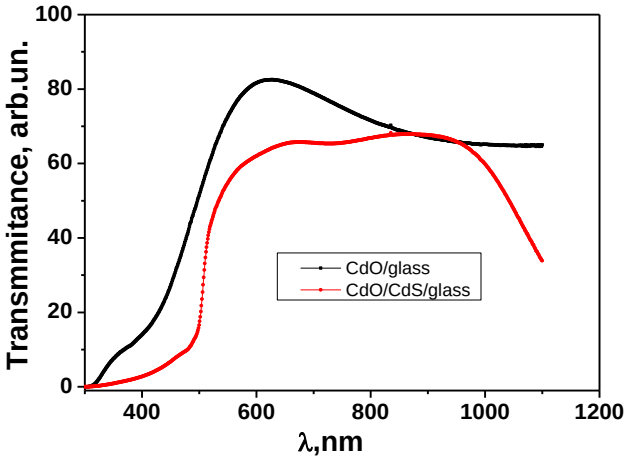


Рис. 3.22 Пропускание слоя CdO на стекле и CdS/ITO/стекло.

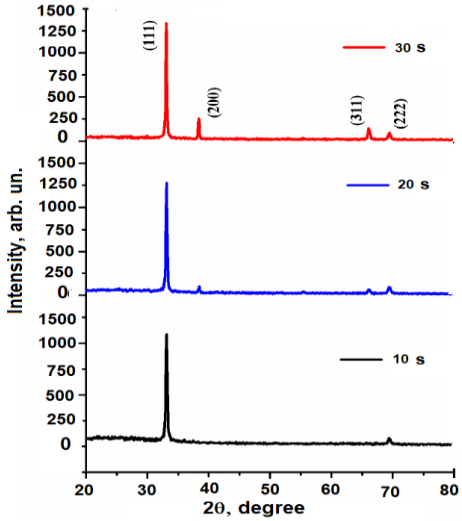


Рис. 3.23 Дифрактограммы тонких слоев CdO для различных времен распыления.

На дифрактограмме видно, что полуширина пика дифракционной плоскости (111) уменьшается с увеличением времени распыления, что свидетельствует об улучшении качества слоев CdO и преимущественном росте в направлении (111). Рентгеноструктурный анализ слоя CdO нанесенного на стекло и CdS/ITO/стекло, указывает на наличие дифракционной плоскости (200) как в одном, так и в другом случае, доказывая наличие слоя CdO на CdS/ITO/стекло подложке (Рис. 3.24).

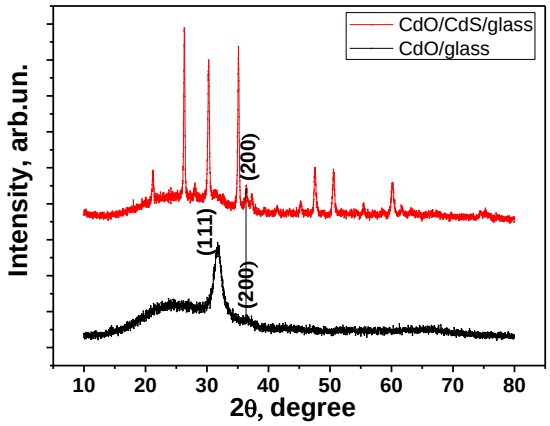


Рис. 3.24 Дифрактограмма слоя CdO нанесеного на стекло и нанесеного на CdS/ITO/стекло подложках.

На рис. 3.25 показана микрофотография поперечного скола слоя CdO, нанесеного на стекло, осажденного в течение времени распыления 20 сек.

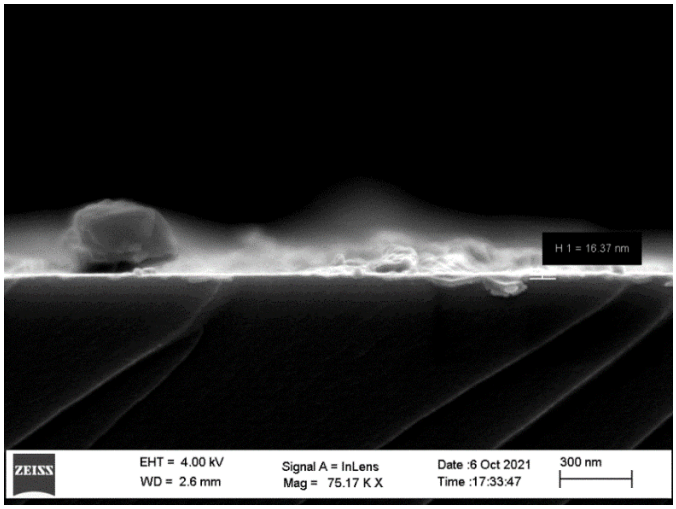


Рис.3.25 Микрофотография поперечного скола нанослоя CdO, полученная при продолжительности магнетронного распыления 20 сек.

Из результатов, представленных на рисунках 3.23, 3.24 и 3.25 можно сделать вывод, что продолжительность магнетронного распыления нанослоя CdO должна быть больше, чем 20 сек, для того, чтобы интенсивность пика дифракционной плоскости на дифрактограмме (рис. 3.24) была разрешима.

3.5. Технология омических контактов к слою CdTe

Стадией завершения технологии получения СЭ CdS/CdTe является изготовление омических контактов к слою CdTe. Для изготовления омических контактов к слоям CdTe необходимо использовать металлы с работой выхода больше 5,7 эВ [129].В природе таких материалов нет. В Таблице 3.4. приведены значения работы выхода некоторых металлов и значение их электроотрицательности.

Таблица 3.4 Работа выхода металлов с разной электроотрицательностью [12]

Металл	Работа выхода, эВ	Электроотрицательность, эВ
Pb	4,20	-
Al	4,20	1,5
Ag	4,31	1,9
Cu	4,52	1,9
Au	4,70	2,4
Ni	4.91	-

Наилучшими контактами для CdTe, как видно из данной таблицы, это Cu, Au и Ni. Но Au-это очень дорого для контактов. Тогда в качестве омического контакта для данных СЭ можно использовать Cu и Ni. Использование Cu приводит к существенной деградации основных энергетических параметров СЭ, поэтому в качестве омических контактов к слою CdTe использовались слои Te/Ni. Также к слоям CdTe применялись комплексные контакты, состоящие из Sb_2Te_3/Ni. Диаметр контакта составлял 10 мм.

Было исследовано много образцов с различными контактами Sb_2Te_3/Ni на слое CdTe. В Таблице 3.5 представлены фотоэлектрические параметры ГП CdS/CdTe с различными омическими контактами к CdTe. Исследования показали, что использование контакта Sb_2Te_3/Ni (К5/418, К174, К172) увеличивает основные энергетические параметры СЭ, такие как U_{xx} и $I_{кз}$, причем коэффициент заполнения ВАХ растет до величин FF= 0,52-0,575. При интегральном освещения 100 мВт/см^2 для самого хорошего СЭ были получены параметры: U_{xx}=0,807 В, $I_{кз}$=24,1 мА/см^2, FF=0,52, η=10,08%.

Таблица 3.5 Фотовольтаические параметры СЭ CdS/CdO/CdTe

$N_{обр}$	S, см^2	$I_{кз}$, мА/см^2	U_{XX}, мВ	FF	η, %	Контакт
К155	0,4	21,2	730	0,51	7.98	Ni
К159	0,5	20,4	729	0,489	7.28	Ni
К5/418	0,5	24,1	807	0,52	10.08	Sb_2Te_3+Ni
К174	0,5	22,1	798	0,57	10.00	Sb_2Te_3+Ni
К418	0,5	20,1	786	0,521	8.24	Ni
К172	0,5	21,1	796	0,575	9.68	Sb_2Te_3+Ni

Выводы к главе 3

Изложенное выше позволяет сделать следующие основные выводы:

1. Исследование влияния температуры источника и подложки на электрофизические свойства позволило определить оптимальные технологнические режимы для слоёв CdS и CdTe, для CdS $T_{ист}$= 630 °C, $T_{под}$=340 °C, для CdTe, $T_{ист}$=580 °C, $T_{под}$=340 °C.
2. Результаты оптических измерений (спектров пропускания и отражения) показали, что с изменением времени напыления 30 с., 70 с. и 100 с. при оптимальных $T_{ист}$ =630 °C, $T_{под}$=340 °C, толщина слоев изменяется соответственно, 0.48 мкм, 1.04 мкм, 1.37 мкм. Значения ширины запрещенной зоны пленок CdS изменяются с толщиной в диапазоне 2,38 эВ -2,43 эВ.
3. Результаты АСМ показали, что вариации шероховатости поверхности вдоль слоя CdS составляют 70 нм.

4. Результаты рентгеноструктурного анализа 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).

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

6. Для CdTe, выращенного на стеклянных подложках, размер зерен составляет 1.5-5 мкм до хлоридной активации и увеличивается до 2-10 мкм после обработки $CdCl_2$. Методом EDX определен элементный состав пленок CdTe, который до активации в $CdCl_2$ выявил присутствие только Cd и Te, а после $CdCl_2$ активации CdTe содержит ещё и примесь кислорода на уровне чувствительности системы EDX.

7. Исследование спектров пропускания и отражения тонких пленок CdTe до и после активации $CdCl_2$ показывает изменение E_g от 1,497±0,001 эВ до 1,491±0,001 эВ, что, вероятно, определяется деформацией решетки цинковой обманки.

8. Отработана методика получения пленок CdO методом магнетронного распыления по постоянному току из мишени Cd в атмосфере чистого кислорода. Оптимальный режим нанесения пленки CdO составляет: скорость=5Å/s, $I_{разряд}$=10 мА, давление кислорода в камере 10^{-3} мбар, время 20 с.

9. На основе рентгеноструктурных, оптических, морфологических, электрофизических исследований определены оптимальные режимы (температура подложки, термоотжига и испарителя) методом CSS для получения пленок CdS и CdTe с высоким качеством кристаллической структуры разработан технологический маршрут поэтапного изготовления СЭ с тыльной конфигурацией на основе структуры стекло/ITO/*n*-CdS/CdO/*p*-CdTe/ Sb_2Te_3/Ni.

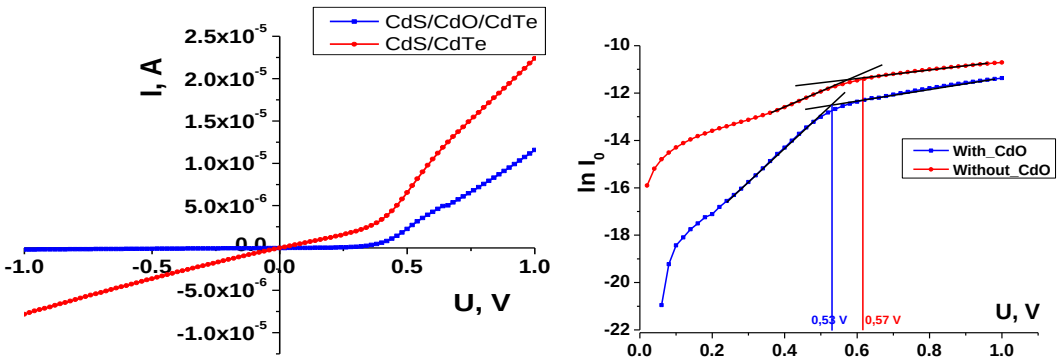
IV. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe

Поскольку приборные характеристики ГП в основном определяются механизмами токопрохождения, то изучение вольтамперной и вольт-емкостной характеристик гетеропереходных структур являются одной из актуальных задач. Также в этом разделе представлены результаты исследований частотных зависимостей адмиттанса двух различных ГП-ов CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe. Для проведения исследований гетероструктуры были изготовлены по технологии, описанной во второй главе. В качестве фронтального контакта использовалась пленка ТСО. Тыльный контакт изготавливался из никеля (Ni) и Sb_2Te_3/Ni. Базовым материалом для гетероструктуры служили пленки p-CdTe с удельным сопротивлением $\rho \approx 10^3 - 10^4$ Ом·см, толщина составляла ~ 20 мкм. Размеры зерен находятся в пределах от 10 до 15 мкм, так что зерна охватывают всю толщину пленки. Площадь металлического электрода к пленке CdTe составила 0.1 $см^2$

4.1.Вольтамперные характеристики гетеропереходов

Исследовались темновые вольтамперные характеристики (ВАХ) структур CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe при комнатной температуре, графики которых приведены на Рис. 4.1 (а).

Как видно, гетероструктура обладает ярко выраженными выпрямляющими свойствами (прямой ток при 1 В превышает обратный на 3 порядка для CdS/CdO/CdTe, а для CdS/CdTe – на 2 порядка



a b

Рис.4.1 Вольтамперные характеристики I = f (U) (a) и ln(I) = f (U) (b) для CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe гетероструктур, при 300 К.

Путем экстраполяции линейных участков ВАХ в координатах ln(I) = f (U) до пересечения с осью напряжений определены значения высоты потенциального барьера (φ_0) ГП при разных температурах ($\varphi_0 = qV_{bi}$, где V_{bi} — контактная разность потенциалов). На Рис. 4.1 (б) представлены ВАХ I(U) гетероструктур в полулогарифмическом масштабе при 300 К. Обращает на себя внимание тот факт, что на прямой ветви имеется протяженный участок, где зависимость тока от напряжения близка к *exp(−V/2kT).* Такая зависимость характерна для механизма генерации–рекомбинации Саа–Нойса–Шокли в области пространственного заряда (ОПЗ) диодной структуры, согласно которой прямой ток определяется рекомбинацией через уровни примесей (дефектов). Результаты исследования электрофизических свойств гетероструктур представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1. Электрофизические параметры ГП CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe, 300 K

Образцы	**K, 1 В**	**U_D, В**	**R_d, Ω**	**τ_{st}, s**	**n_1**	**n_2**
CdS/CdTe	10^2	0,57	$1{,}2\ 10^5$	$3{,}35 \cdot 10^{-6}$	1,1	1,9
CdS/CdO/CdTe	10^3	0,53	$8{,}9\ 10^4$	$1{,}25 \cdot 10^{-6}$	0,9	1,8

Определены значения коэффициента неидеальности из соотношения:

$$\Delta ln\, I/\Delta V = e/nKT \qquad (4.1)$$

где n — коэффициент неидеальности, k — постоянная Больцмана) для обоих участков напряжений, они составляют n=1,9 (0 <V < 0,55 В), n = 2,0 (0,5 < V < 0,6 В) для CdS/CdTe и n = 1,8 для CdS/CdO/CdTe (Табл. 4.1). Это говорит о том, что токи, протекающие через ГП, определяются, главным образом, процессами генерации и рекомбинации носителей в ОПЗ. Экспоненциальное увеличение прямого тока с напряжением $I \sim exp(qV/nkT)$ на участке U = 0,1–0,5 В является наиболее характерным для исследуемых образцов (q - заряд электрона). Использование модели генерации–рекомбинации Саа–Нойса–Шокли в ОПЗ хорошо объясняет наблюдаемые ВАХ обеих гетероструктур. Обычно генерационно-рекомбинационные процессы объясняются на основе модели Саа–Нойса–Шокли, описываемым соотношением:

$$I_{gr} = I_{gr}^0 \left[exp\left(\frac{eV}{nKT}\right) - 1 \right] \qquad (4.2)$$

где I^0_{gr} — генерационно-рекомбинационный ток насыщения при напряжении U = 0.

$$I_{gr}^0 = \frac{q\alpha n_i}{\tau_{0t}} \qquad (4.3)$$

где n_i — собственная концентрация носителей заряда в CdTe ($n_i = 1{,}2 \cdot 10^{12} c\,м^{-3}$ при T= 300 K) [128]), $\alpha = kT/qE$ - эффективная ширина области рекомбинации, E - напряженность электрического поля в n-p переходе. Высота потенциального барьера φ_0, измеренная в рабочем режиме гетероструктур, составляет для CdS/CdO/CdTe – 0,53 В, а для CdS/CdTe – 0,57 В. Основная составляющая последовательного сопротивления R_d структуры, определенного по наклону прямолинейных участков ВАХ, обусловлена сопротивлением CdTe. Последовательное (дифференциальное) сопротивление R_d для ГП CdS/CdO/CdTe на порядок меньше в сравнении с R_d для ГП CdS/CdTe. Экстраполяцией прямолинейных участков до пересечения с осью токов определен ток насыщения, который при 303 К составляет $1{,}5 \cdot 10^{-10}$ А для CdS/CdTe и $1{,}35 \cdot 10^{-10}$ А для CdS/CdO/CdTe.

Рассчитанные по формуле (4.3) значения времени жизни (τ_{st}) неравновесных носителей для CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe структур представлены в Таблице 4.1 при выполнении условия одинаковой температурной зависимости I_0, которая определяется шириной запрещенной зоны и температурной зависимостью сечений захвата рекомбинационных центров в гетероструктурах. Отметим, время жизни при введении нанослоя i-CdO существенно не меняется, что свидетельствует о том, что все физические процессы переноса тока происходят в слое CdTe, а тонкий слой CdO является как бы стабилизатором потерь неосновных носителей тока.

Статические ВАХ гетероструктур исследовались при различных температурных режимах: от температуры жидкого азота до комнатной температуры, и от комнатной до 80 ºС. На Рис. 4.2 приведены прямые ветви ВАХ $lnI=f(U)$ гетеропереходов CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe, измеренные в интервале температур T = 298 - 333 K. При прямых смещениях ВАХ CdS/CdTe в области больших токов искажена из-за падения напряжения на последовательном сопротивлении R_d, всегда присутствующем в диодной структуре. Из ВАХ измерений показано, что введение слоя CdO не меняет форму ВАХ в гетероструктуре CdS/CdTe, оно влияет только на значения тока и напряжения.

Анализ прямых ветвей ВАХ структур в полулогарифмическом масштабе (Рис. 4.2 a, b) показывает, что зависимость $ln\ I = f\ (U)$ состоит из двух прямолинейных участков для CdS/CdTe, а для CdS/CdO/CdTe из одного участка, что свидетельствует об экспоненциальной зависимости тока от напряжения. Определенный из этих зависимостей коэффициент неидеальности n при прямых смещениях до 0,1 В стремится к единице. Отметим, что коэффициент неидеальности n при прямых смещениях> 0,1 В, как для CdS/CdTe, так для и CdS/CdO/CdTe не остается равным 2 во всем исследуемом температурном диапазоне, а изменяется в интервале 1,8 – 2,1 и 1,7 – 1,9, соответственно.

Это свидетельствует об ощутимой концентрации центров захвата в ОПЗ диодной структуры [130].

На рис.4.3 представлены ВАХ в координатах *ln(I) = f (U)* для этих же структур в интервале низких температур Т = 298 К-173 К.

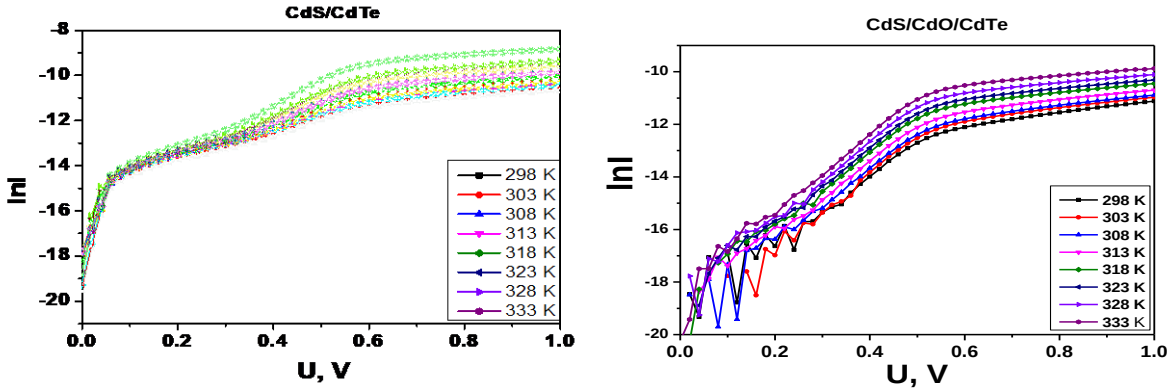


Рис. 4.2. ВАХ для CdS/CdTe (слева) и CdS/CdO/CdTe гетероструктур (справа) в интервале температур Т = 298-333 К.

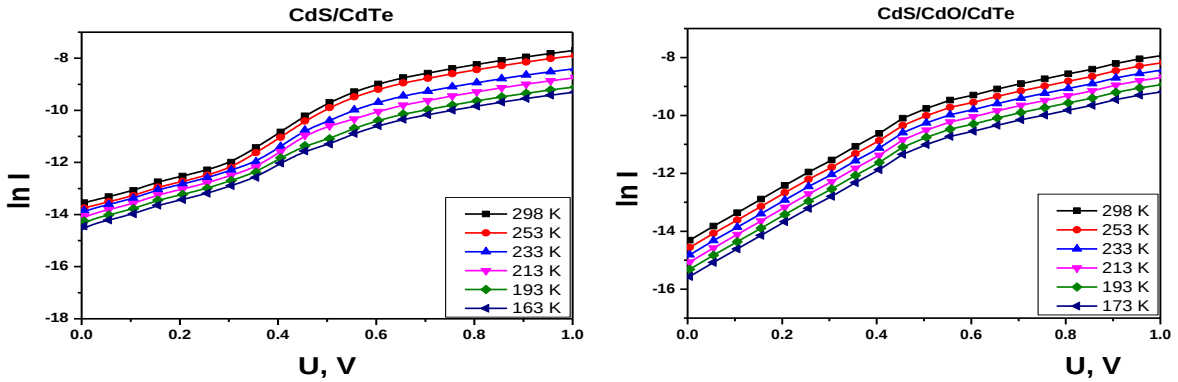


Рис. 4.3. ВАХ для CdS/CdTe (слева) и CdS/CdO/CdTe (спрва)гетероструктур в интервале температур Т = 298-173 К.

Установлено, что температурная зависимость высоты потенциального барьера гетеропереходов CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe хорошо описывается уравнением:

$$\varphi_0(T) = \alpha_0(0) - \alpha_\varphi T \qquad (4.4)$$

где α_0 = 3,92 · 10^{-3} эВ · $К^{-1}$ и α_ϕ = 3,44 · 10^{-3} эВ · $К^{-1}$ - температурные коэффициенты. Стоит заметить, что большие значения α_ϕ и $\alpha_0(0)$ обусловлены высокой концентрацией поверхностных состояний (N_{ss}) на границе раздела гетероперехода. С ростом температуры высота потенциального барьера уменьшается линейно для обеих структур в интервале температур выше комнатной. Температурная зависимость высоты потенциального барьера для CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe гетероструктур в интервале температур Т = 298-333 К приведена на рис. 4.4.

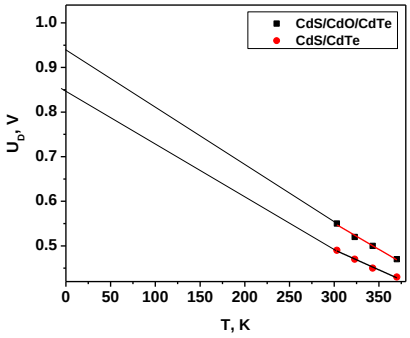


Рис. 4.4. Температурная зависимость высоты потенциального барьера для CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe гетероструктур.

В интервале низких температур наблюдается значительная разница значений высоты потенциального барьера, которая свидетельствует о большой плотности поверхностных состояний на границе раздела гетероперехода CdS/CdTe. Если концентрация поверхностных состояний велика (N_{ss}> 10^{14} см$^{-2}$ эВ$^{-1}$), то в этом случае уровень Ферми фиксируется поверхностными состояниями на энергии, превышающей край валентной зоны. Большие значения концентрации поверхностных состояний вызывают большие значения тока насыщения. Температурная зависимость тока насыщения $lnI_o = f(10^3/T)$ для ГП CdS/CdTe и для CdS/CdO/CdTe приведена на Рис. 4.5. Рассчитанная из данной температурной зависимости глубина расположения энергетических уровней соответствует энергиям активации 0,45 эВ и 0,27 эВ для CdS/CdTe и 0,25 эВ для CdS/CdO/CdTe.

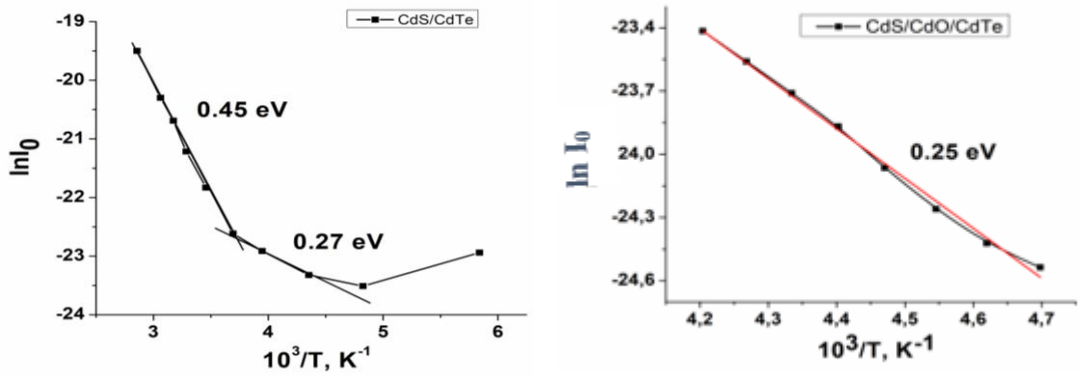


Рис.4.5. Температурная зависимость тока насыщения $lnI_o = f(10^3/T)$ для ГП CdS/CdTe и для CdS/CdO/CdTe

Из анализа температурных зависимостей ВАХ в полулогарифмических координатах гетероструктур CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe установлено, что имеют место два механизма

переноса заряда, смена которых происходит при напряжении 0,57 В и 0,53 В, соответственно. Первым механизмом является генерационно-рекомбинационный, а при прямых напряжениях U> 0,5 В и U> 0,55 В, проявляется закон Ома. Анализ ВАХ в обоих типах структур позволяет предположить существование двухуровневого рекомбинационного центра для CdS/CdTe и о наличии одноуровневого центра для CdS/CdO/CdTe [131].

4.2. Вольтемкостные характеристики гетеропереходов

Значение плотности поверхностного заряда можно измерить емкостными методами. Емкостные измерения применяются для определения: концентрации легирующей примеси в активном слое гетероструктур; высоты потенциального барьера на *p*-*n*-переходе; толщины *p*-*n*-перехода; величины напряженности электрического поля в *p*-*n*-переходе; параметров поверхностных уровней.

Экспериментальная емкость *p*-*n*-перехода представляется как параллельное включение двух элементов - эффективной емкости С и эффективного сопротивления r_D. Измерения производятся на малом сигнале, амплитуда которого меньше теплового напряжения $\kappa T/q$. В режиме малого сигнала гетеропереход описывается эквивалентной схемой, изображенной на Рис. 4.6.

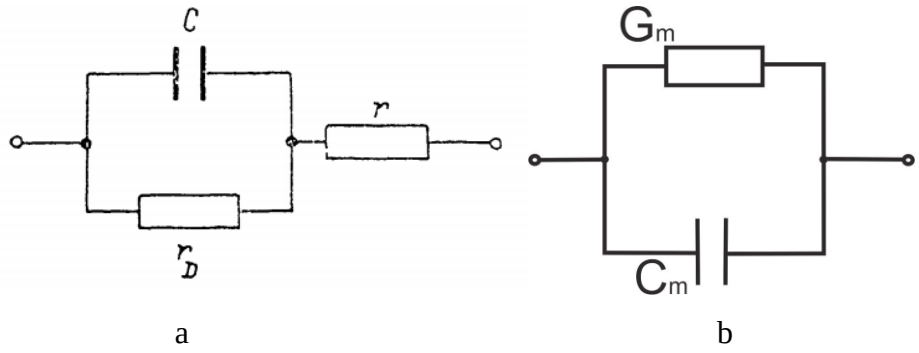


Рис. 4.6. Эквивалентная схема гетероперехода (a) и (b) параллельная схема замещения образца при измерении. C, r_D – емкость и сопротивление ОПЗ, r – объемное сопротивление структуры, C_m, G_m – измеряемые величины емкости и проводимости.

На этой схеме элемент r_D - дифференциальное сопротивление гетероперехода, определяемое по наклону статической ВАХ барьера. Кроме того, эквивалентная схема содержит последовательное сопротивление (сопротивление базовой области) r, равное сумме сопротивлений толщин, контактов и, возможно, некоторого внешнего сопротивления. Сопротивление слоя $R=\rho L/S$, где L – толщина электронейтральной области базы (расстояние между границей положительного заряда и омическим контактом к *n*-области), S – площадь *p*-*n*-перехода. Емкость *p*-*n*-перехода равна сумме так называемых

барьерной и диффузионной емкостей. Величина диффузионной емкости зависит от протекающего через *p-n* переход прямого тока и может составлять сотни и тысячи пикофарад, т.е. она существенно больше барьерной емкости. Таким образом, при прямых напряжениях смещения емкость *p-n*-перехода определяется в основном диффузионной емкостью, а при обратных напряжениях, когда диффузионная емкость равна нулю, — барьерной емкостью. Обычно влиянием последовательного сопротивления *r* пренебрегают, и тогда эффективная емкость структуры будет равна его барьерной емкости, а эффективное сопротивление - его дифференциальному сопротивлению. Для этого емкостное сопротивление диода $1/\omega C$ должно быть значительно больше его последовательного сопротивления, но гораздо меньше его дифференциального сопротивления [132]

$$r \ll 1/\omega C \ll r_D \tag{4.5}$$

Это условие обычно хорошо выполняется при обратном смещении и низкой частоте.

Оказывается, что неравенство $r_D >> r$ должно быть весьма сильным, чтобы эффективная емкость была на самом деле равна барьерной. Для этого дифференциальное сопротивление должно быть больше некоторого критического сопротивления r_m, которое зависит от последовательного сопротивления.

$$r_D > r_m, r_m \approx 4.4r(2.5 + \rho) \tag{4.6}$$

$$\rho = ln\frac{r}{r_{DT}},\ r_{D_T} = \frac{kT}{qI_0},\ I_0 = I_0 exp\left(\frac{qU_D}{kT}\right) \tag{4.7}$$

r_D-предельное значение дифференциального сопротивления барьера, когда $U=U_D$.

$$C_m = \frac{C}{\left(1+\frac{r}{R}\right)^2 + \omega^2 r^2 C^2},\ G_m = \frac{1\left(1+\frac{r}{R}\right)^2 + \omega^2 rRC^2}{R\left(1+\frac{r}{R}\right)^2 + \omega^2 r^2 C^2}, \tag{4.8}$$

ω - частота тестирующего сигнала.

В гетероструктурах помимо емкости обедненной области в полную емкость структуры вносит вклад емкость слоя диэлектрика. Емкость такого слоя не зависит от напряжения и определяется только материалом и толщиной диэлектрика *W*:

$$C_i = \frac{\varepsilon_a S}{W} \tag{4.9}$$

В зависимости от соотношения поверхностного потенциала φ_s, расстояния между уровнем Ферми E_F и серединой запрещенной зоны полупроводника E_i в нейтральном объеме $\varphi_B = E_F - E_i$, выделяют различные состояния поверхности полупроводника [133]:

- $\varphi_s > 0$ – режим аккумуляции электронов (зоны изогнуты вниз), когда поверхностная концентрация основных носителей больше, чем концентрация основных носителей в нейтральном объеме;

- $\varphi s = 0$ – состояние плоских зон;

- $0 < |\varphi_s| < \varphi_B$ – режим обеднения (зоны изогнуты вверх), когда поверхностная концентрация основных носителей меньше, чем концентрация основных носителей в нейтральном объеме, но больше, чем поверхностная концентрация неосновных носителей, $p_s<n_s<n_o$;

- $\varphi_B = \varphi_s$ состояние, при котором концентрации носителей на поверхности равны собственной концентрации $p_s=n_s=n_i$;

- $|\varphi_B| < |\varphi_s| < |2\varphi_B|$ - режим слабой инверсии, когда поверхностная концентрация неосновных носителей больше, чем основных, но меньше, чем концентрация основных носителей в нейтральной области $n_s < p_s < n_i$,;

- $|\varphi_s| > |2\varphi_B|$ - режим сильной инверсии, когда поверхностная концентрация неосновных носителей больше, чем концентрация основных носителей в нейтральном объеме $p_s > n_0$.

Обычно, величина тока насыщения I_0 определяется так называемой рекомбинационной скоростью v_R

$$I_0 = qN_A v_R \qquad (4.10)$$

Рекомбинационная скорость при 300 K для CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe имеет значения $v_R=2{,}8\cdot10^{-5}$ см/с и $v_R=1{,}5\cdot10^{-6}$ см/с, соответственно. Значения предельного дифференциального сопротивления $r_{D_T} = 8{,}1\cdot10^4$ Ом. Если подставить эти значения в критическое сопротивление r_m, то ее значение окажется по крайней мере, в 50 раз больше последовательного сопротивления r. Расчет показал, что ВФХ, линейно убывает с ростом прямого смещения до тех пор, пока $r_D > r_m$, когда же r_D приближается к r_m , этот спад замедляется, и при $r_D=r_m$ зависимость $1/C^2$ от напряжения достигает минимума. При дальнейшем росте прямого смещения эффективная емкость падает. Напряжение, при котором достигается минимум, описывается приближенным выражением

$$V_{min} = U_D - \frac{KT}{q}\left[\rho + 4 - \frac{2}{3} ln\left(\frac{10}{\rho}\right)\right] \text{ (3.9)} \qquad (4.11)$$

Концентрацию легирующей примеси в активном слое находят по зависимости $1/C_\delta^z = f(U)$, где $2 \le Z \le 3$. При этом, если зависимость $1/C^2=f(U)$ близка к прямой линии при $Z = 2$, то считается, что p-n-переход резкий, примесь в менее легированной его части

распределена равномерно, а наклон прямой дает значение концентрации примеси. Если зависимость $1/C^Z = f(U)$ близка к прямой линии при $Z = 3$, то считают, что переход плавный, а по наклону кривой определяют градиент концентрации примеси в менее легированной части *p*-*n*-перехода. Отсечка на оси напряжений, производимая линией зависимости $1/C^Z = f(U)$ дает величину контактной разности потенциалов U_D.

На Рис. 4.7 представлены частотные характеристики ГП CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe при комнатной температуре.

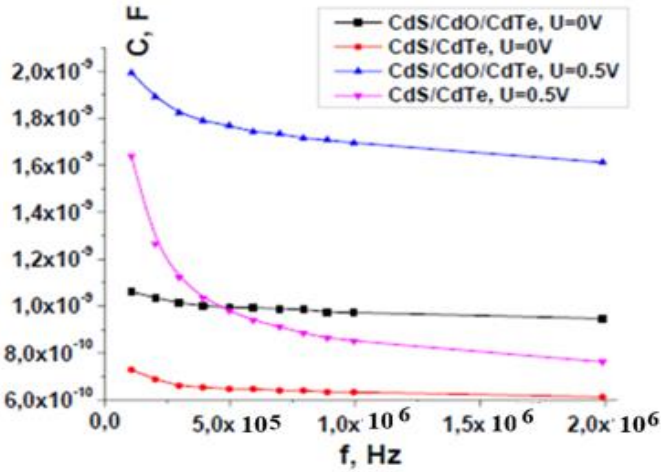


Рис. 4.7. Частотные характеристики ГП CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe при комнатной температуре.

Также были построены зависимости емкости от частоты в темноте, 300 K при напряжении $V = 0$ и $V = 0{,}5$ В (рис. 4.7). Для частот от 100 кГц до 2 МГц емкость практически не зависит от частоты. Следовательно, эффект утечки не влияет на измеряемые емкости в рассматриваемом диапазоне частот. Емкость исследованных гетероструктур при частоте тестового сигнала f >100 kГц перестает зависеть от внешнего приложенного напряжения при положительном потенциале на Ni – контакте и отвечает геометрической ёмкости слоя.

Частотная зависимость вольт-фарадных характеристик при указанных напряжениях в Рис 4.7 свидетельствует о наличии электрически активных поверхностных ловушек на границе раздела исследуемого гетероперехода с разным характеристическим временем перезарядки. Также наблюдается значительная частотная дисперсия с увеличением приложенного напряжения. Емкость гетероперехода CdS/CdO/CdTe, показывает более высокие значения по сравнению с ГП CdS/CdTe. При напряжении 0.5 В, емкость в основном увеличивается на более низких частотах для обоих типов устройств. Уменьшение емкости с частотой указывает на существование поверхностных уровней на границе раздела CdS/CdTe или вблизи нее. На Рис. 4.8 изображены ВФХ характеристики гетеропереходов CdS/CdO/CdTe и CdS/CdTe с учетом последовательного сопротивления *r*, измеренные при

300 K, при частотах возбуждающего сигнала, указанных на рисунке.

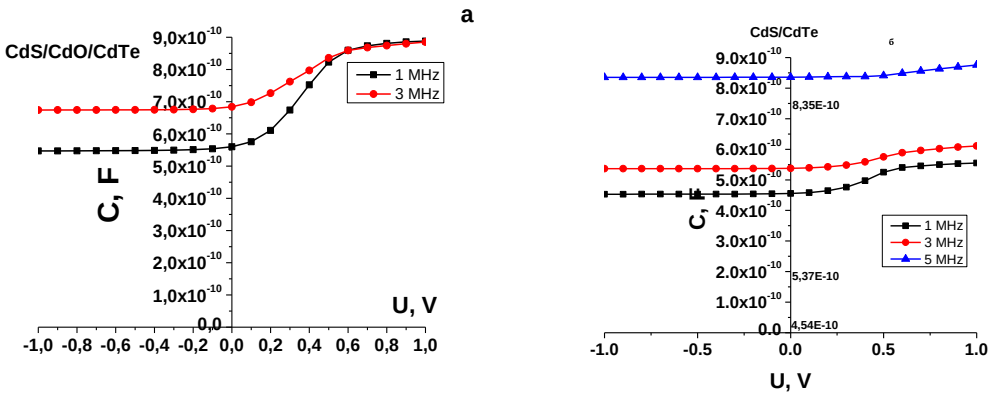


Рис. 4.8. Зависимости C=f(U) для гетеропереходов CdS/CdO/CdTe (a) и CdS/CdTe (б).

ВФХ ГП CdS/CdO/CdTe, показывает более высокие значения емкости по сравнению с ГП CdS/CdTe. Как видно из рисунка при нулевом напряжении на структуре наблюдается область обеднения, которая исчезает для ГП CdS/CdO/CdTe при 0,5 В, а для CdS/CdTe при 0,55 В. На ВФХ наблюдается область насыщения для указанных частот. Для таких структур, из экспериментальной зависимости емкости $C_б$ *p-n*-перехода от напряжения *U* определили толщину *W* ОПР, концентрацию легирующей примеси в активном слое гетероструктур, высоту потенциального барьера на p-n-переходе и представили в Таблице 4.2.

На рис. 4.9 приведены зависимости $1/C^2=f(U)$ для гетеропереходов CdS/CdO/CdTe и CdS/CdTe. На участке малых напряжений оценка концентрации по наклону прямой дает значений концентраций акцепторной примеси, представленой в Таблице 4.2.

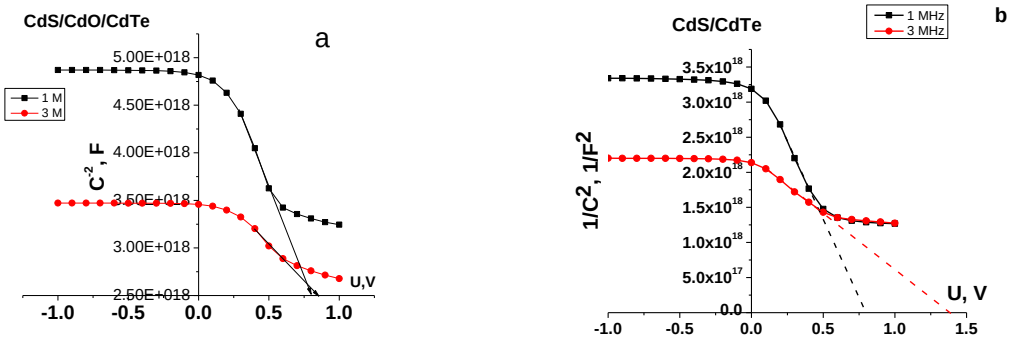


Рис.4.9. Зависимости $1/C^2=f(U)$ для гетеропереходов CdS/CdO/CdTe (a) и CdS/CdTe (b).

Такое поведение ВФХ как на Рис. 4.9 может наблюдаться, согласно публикациям, для структур, где существенную роль играет последовательное сопротивление барьерной структуры. Этот факт свидетельствует о влиянии границы раздела на изменение зарядного состояния структур. Возможная причина - это значительная концентрация поверхностных состояний на границе раздела. Известно, что значение емкости на плато в *C(U)*

характеристике соответствует емкости диэлектрика (окисла). В *C(U)* характеристике исследуемых CdS/CdO/CdTe, снятой при 1 МГц и 3 МГц проявляется плато на оси отрицательного напряжения и на нем емкость $5{,}5\cdot10^{-10}$ Ф и $6{,}8\cdot10^{-10}$ Ф, а на характеристике для CdS/CdTe емкость на плато при 1 МГц, 3 МГц и 5 МГц имеет значения $4{,}6\cdot10^{-10}$ Ф, $5{,}4\cdot10^{-10}$ Ф и $8{,}3\cdot10^{-10}$ Ф, соответственно.

Таблица 4.2 Электрические параметры гетеропереходов CdS/CdO/CdTe и CdS/CdTe при высоких частотах.

CdS/CdTe	U_D, В	N_A, $см^{-3}$	C, F, (U=0 В)	W, мкм	CdS/CdO/CdTe	U_D, В	N_A, $см^{-3}$	C, F, (U=0 В)	W, мкм
1 MHz	0,8	$2{,}3\cdot10^{13}$	$4{,}6\cdot10^{-10}$	7,14	1 MHz	0,84	$2{,}46\cdot10^{13}$	$5{,}83\cdot10^{-10}$	5,63
3 MHz	1,4	$7{,}1\cdot10^{13}$	$5{,}4\cdot10^{-10}$	6,08	3 MHz	0,80	$7{,}3\cdot10^{13}$	$6{,}86\cdot10^{-10}$	4,78
5 MHz			$8{,}4\cdot10^{-10}$	3,9	5 MHz				

Значение высоты потенциального барьера (U_{DC}) для CdS/CdTe структуры растет от 0,8 В при частоте 1 МГц до 1,4 В при 3 МГц, а для CdS/CdO/CdTe изменялась в пределах 0,84 В – 0,80 В. Наблюдаемые значения толщины ОПЗ соответствуют сосредоточению ОПЗ гетеропереходов CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe в полупроводнике CdTe. Значения толщины ОПЗ для CdS/CdTe превышают значения для CdS/CdO/CdTe структуры. Сравнение значений высоты потенциального барьера, полученных расчетным путем и определенных из экспериментальных значений емкости, показывает, что экспериментально получаемые значения высоты потенциального барьера больше, чем расчетные. Это, видимо, связано с влиянием свободных носителей заряда в *p*-*n*-переходе и состояний на границе раздела на экспериментальные значения емкости.

На Рис. 4.10 приведена ВФХ в координатах $1/C^2=f(U)$ для CdS/CdO/CdTe структуры при 100 кГц и 1 МГц частотами. Из этого рисунка, видно, что зависимость $(C^{-2}$ - $U)$ не линейна. Однако каждую кривую можно приближенно аппроксимировать линией, состоящей из одного прямолинейного участка. Наклоны прямых линий увеличиваются с частотой. Пересечение прямых линий с осью напряжения приводит к различным значениям U_{DC}, что указывает на зависимость высоты потенциального барьера от частоты. Аналогичное поведение наблюдается и для CdS/CdTe структуры. В диапазоне обратных напряжений смещения от 0 до 0,8 В, гетеропереходы CdS/CdO/CdTe и CdS/CdTe можно считать несимметричными, а концентрация акцепторной примеси в слое CdTe, толщина которого соответствует ширине ОПЗ при указанном обратном напряжении смещения,

почти постоянна. Электрические параметры для ГП CdS/CdO/CdTe и CdS/CdTe при низкой и высокой частоты представлены в Таблице 4.3.

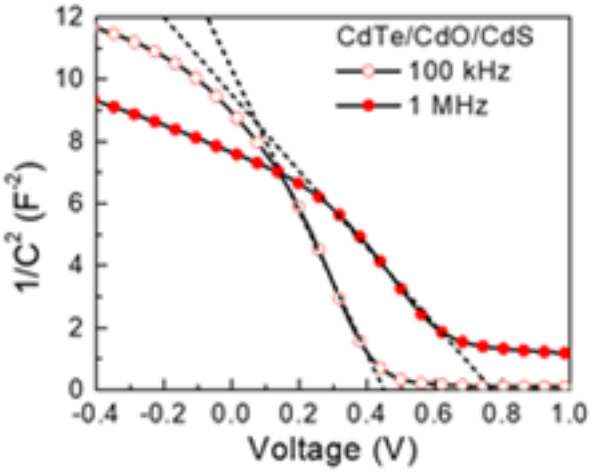


Рис. 4.10. Зависимости $1/C^2=f(U)$ для ГП CdS/CdO/CdTe при 100 кГц и 1 МГц.

Таблица 4.3. Электрические параметры для гетеропереходов CdS/CdO/CdTe и CdS/CdTe при низке и высокой частоте.

0,1 МГц				**1 МГц**		
Образец	**U_{DC}, В**	**N_{cv}, см$^{-3}$**	**W, мкм**	**U_{DC}, В**	**N_{cv}, см$^{-3}$**	**W, мкм**
15G17 CdS/CdTe	0,51	1,1 x 10^{13}	5,3	0,83	4,5 x 10^{13}	5,6
6G87 CdS/CdO/CdTe	0,58	3,8 x 10^{13}	5,0	1,02	5,3 x 10^{13}	4,7
16G87 CdS/CdTe	0,54	2,4 x 10^{13}	5,2	0,87	4,5 x 10^{13}	4,9

Как видно из таблицы, значение емкостной высоты потенциального барьера (U_{DC}) увеличивается при частоте 0,1 МГц на 0,07 В для ГП CdS/CdTe, а при 1 МГц на 0,44 В для ГП CdS/CdO/CdTe. Концентрация некомпенсированной акцепторной примеси в CdS/CdO/CdTe при частоте 0.1 МГц имеет значение 3,8 x 10^{13} см$^{-3}$, а для ГП CdS/CdTe 1,1 x 10^{13} см$^{-3}$. Не были обнаружены существенные различия между значениями концентраций некомпенсированной акцепторной примеси. Эти факты свидетельствуют о значительной концентрации поверхностных состояний на границе раздела ГП.

На рис. 4.11(а, б) и 4.12 (а, б) представлены измерения температурной зависимости низкочастотной ВФХ гетеропереходов CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe в интервале температур 213 – 300 K при частоте 100 кГц.

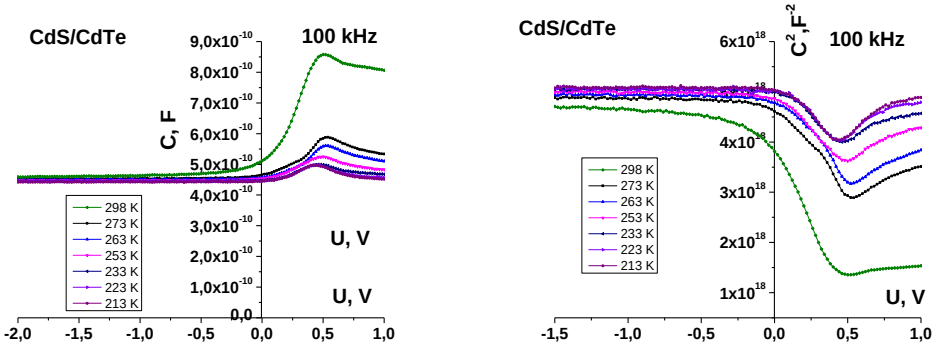


Рис. 4.11. Зависимости C=f(U) (а) и $1/C^2$=f(U) (б) для гетероперехода CdS/CdTe.

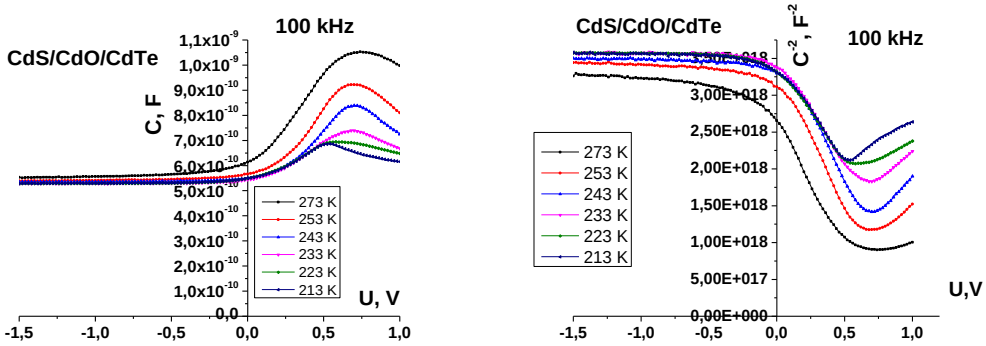


Рис. 4.12. Зависимости *C=f(U)* (а) и *$1/C^2$=f(U)* (б) для гетероперехода CdS/CdO/CdTe.

На кривых *C=f(U)* (а) и *$1/C^2$=f(U)* обеих ГП четко прослеживаются области инверсии и обеднения. Величина U_{DC} уменьшилось с повышением температуры как для CdS/CdTe, так и для CdS/CdO/CdTe. Как видно из рисунков, в области инверсии ВФХ наблюдается плато, характерное для диэлектриков, за которым следует максимум. Для низкочастотной ВФХ в области больших положительных и отрицательных напряжений величина емкости соответствует емкости диэлектрика. Значение максимума уменьшается с уменьшением температуры и наблюдается спад емкости в области обогащения обусловленный тем, что электрические свойства в значительной степени определяются дефектностью кристаллической решетки (для данной пары несоответствие кристаллических решеток составляет 8,6 %), а также наличием поверхностной и межзеренной электропроводностей, обусловливающих прохождение тока через структуры. Установлено [134], что несовпадение решеток поверхности CdS (002) и поверхности CdTe (111) составляет около 3,4 %. Повреждение периодического кристалла на поверхности или границе раздела приводит к соответствующему изменению электронной структуры. Эти результаты

показывают, что для идеальной границы раздела вблизи уровня Ферми появляется лишь несколько поверхностных состояний, которые возникают из-за вклада S-3*s*-орбитали и S-3*p*-орбитали. Для дефектной границы раздела поверхностные состояния вблизи энергетического уровня Ферми в основном состоят из орбиталей Cd-5*s*, орбиталей Te-5*p* и орбиталей S-3*p*. Наконец, эти поверхностные состояния могут действовать как центры рекомбинации SRH для электрических носителей, что оказывает неблагоприятное влияние на транспортировку электрических носителей и на эффективность тонкопленочных солнечных элементов CdTe. По зависимости барьерной емкости от приложенного напряжения можно найти концентрацию примесей и их распределение в *p*-*n*-переходе. Для решения этой задачи находим производную барьерной емкости по напряжению, используя выражение, связывающее $C_б$ и толщину *p*-*n*-перехода (*W*):

$$C_{б} = \frac{\varepsilon_a S}{W} \tag{4.12}$$

$$\frac{\partial C_{б}}{\partial U} = -\frac{\varepsilon_a S}{W^2}\frac{\partial W}{\partial U} = -\frac{C_б^3}{\varepsilon_a S}\frac{\partial W}{\partial Q} \tag{4.13}$$

где *Q*-заряд в области *p*-*n*-перехода; ε_a – абсолютная диэлектрическая проницаемость материала; *S* - площадь *p*-*n*-перехода. Подставляя значение для заряда

$$\partial Q = qS\left|N\left(X_p\right)\partial X_p\right| = qS|N(X_n)\partial X_n| \tag{4.14}$$

в (4.13) и используя соотношение $\partial W=|\partial x_n|+|\partial x_p|$, после преобразований получим

$$\frac{N(x_n)N\left(x_p\right)}{N(x_n)+N\left(x_p\right)} = \frac{2}{q\varepsilon_a S^2}\left|\frac{\partial(C_б^{-2})}{\partial U}\right|^{-1} \tag{4.15}$$

где x_n и x_p – границы *p*-*n*-перехода, соответствующие обратному напряжению *U*.

На Рис. 4.13 представлен профиль распределения концентрации ионизированной примеси в ГП CdS/CdO/CdTe и ГП CdS/CdTe.

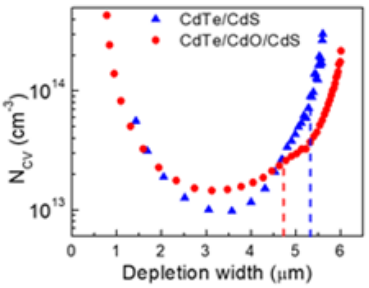


Рис. 4.13. Профили распределения носителей заряда для ГП CdS/CdO/CdTe и CdS/CdTe, полученных из измерений ВФХ при разных температурах на частоте 1 МГц.

Видимое увеличение концентрации в левой части кривой на Рис. 4.13, вызвано электрически активными зарядовыми состояниями, а увеличение концентрации в правой части графика является отражением повышенного легирования вблизи тыльной поверхности слоя CdTe. Последнее вызвано обогащением этой поверхности Te в процессе осаждения буферного слоя Sb_2Te_3 перед нанесением омического контакта. Незначительное увеличение концентрации ионизированного заряда в ГП CdS/CdO/CdTe приписывается понижению плотности состояний на границе раздела благодаря нанесению нано диэлектрического слоя CdO. Плотность электрически активных зарядовых состояний N_{SS} на границе раздела полупроводников, в первом приближении, обратно пропорциональна квадрату расстояния между дислокациями несоответствия d ($N_{SS} \approx d^{-2}$), которое определяется выражением [135].

$$d = a(CdTe)a(CdS)/\big(a(CdTe) - a(CdS)\big) \tag{4.16}$$

где a(CdTe) = 6.480 Å [136], a(CdS) = 4,137 Å, a(CdO) = 4.690 Å [137] — постоянные кристаллических решеток CdTe и CdS, CdO, соответственно. Рассчитанная плотность состояний $N_{SS} = 7.1 \cdot 10^{13}$ см$^{-3}$ находится в хорошем согласии с опубликованными значениями N_{SS} для ГП на основе CdTe [138, 139].

При такой плотности поверхностные состояния могут играть роль центров захвата или рекомбинации и существенно влиять на электрические свойства гетероструктур. Сравнение значений высот потенциального барьера из ВАХ и ВФХ указывает на значительную разницу их значений (ΔU_C = 0,32 В), которая свидетельствует о большой плотности поверхностных состояний на границе раздела ГП CdS/CdTe.

Наличие дополнительных зарядов на границе раздела приводит, в частности, к появлению дополнительного вклада в емкость структур. Полная емкость структуры с учетом емкости диэлектрика равна:

$$C = \frac{C_d C_{ss}}{C_d + C_{ss}}. \tag{4.17}$$

Экспериментально величина емкости диэлектрика *Css* может быть определена в режиме аккумуляции, когда к металлу приложено положительное напряжение. В этом случае емкость ОПЗ C_d становится существенно больше емкости диэлектрика C_{ss}, и, в соответствии с формулой (4.11), полная емкость оказывается близкой к величине емкости C_{ss}.

Для низкочастотной ВФХ, в области больших положительных и отрицательных напряжений величина емкости соответствует емкости диэлектрика [140]. Последнее

связано с тем, что при больших обратных смещениях образуется инверсионный слой, емкость которого существенно превышает емкость ОПЗ. В переходной области имеется провал емкости, образующийся из-за падения емкости на начальном участке обратной ветви ВФХ. Высокочастотная ВФХ, при больших обратных напряжениях имеет минимальное значение емкости *Cmin*, обусловленное возникновением инверсного слоя. В области прямых напряжений с увеличением смещения полная емкость структуры растет и достигает насыщения, соответствующего значению емкости диэлектрического слоя. Дополнительная емкость, связанная с перезарядкой дефектных состояний полупроводника, зависит от частоты тестового сигнала в том случае, если характерные времена перезарядки центров $\tau > 1/2\pi\omega$. Для оценки энергетической плотности поверхностных состояний использовали соотношения, полученные в работах [128,141,142]. Если пренебречь флуктуациями поверхностного потенциала, то элементы эквивалентной схемы имеют следующий смысл:

Дифференциальная емкость, обусловленная перезарядкой поверхностных состояний, энергетические уровни которых совпадают с уровнем Ферми (F_s) на поверхности полупроводника

$$C_{ss}(\Omega) = Se^2 N_{ss}(F_s)\, arctg(\Omega)/\Omega \tag{4.18}$$

Активная проводимость, связанная с перезарядкой поверхностных состояний;

$$G_{ss}(\Omega)/\omega = Se^2 N_{ss}(F_s) ln\,(1+\Omega^2)/2\Omega \tag{4.19}$$

где Ω безразмерная частота, $\Omega = \omega exp\,[e\,|\varphi_s|/KT]/\nu_n \sigma_n n_0$ (4.20)

В формулах (4.18–4.20) $\omega = 2\pi f$ - циклическая частота; σ_n — сечение захвата электрона на акцепторные поверхностные состояния; ν_n - средняя тепловая скорость электрона; $n_s = n_0 exp[e\varphi_s/kT]$ - концентрация электронов в приповерхностной области полупроводника; n_0 - концентрация электронов в объеме полупроводника; φ_s - поверхностный потенциал. На Рис. 4.14. представлены частотно-температурные зависимости емкости для CdS/CdTe (a) и CdS/CdO/CdTe (b) гетеропереходов.

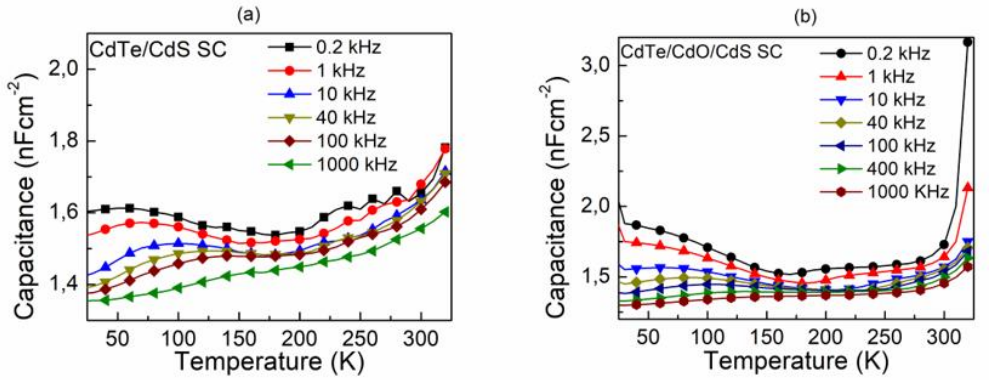


Рис. 4.14. Частотно-температурная зависимость емкости для CdS/CdTe (a) и CdS/CdO/CdTe (b) гетеропереходов.

Необходимо отметить, что ВФХ исследуемых структур имеют особенности, характерные для ГП с наличием значительного электрического заряда на границе раздела полупроводников. Емкость исследуемых ГП зависит от частоты во всем интервале температур. Более слабая зависимость наблюдается в случае ГП CdS/CdO/CdTe. Величины, связанные с перезарядкой поверхностных состояний емкости, выделили из измеряемых полных дифференциальных ёмкостей и использовали для приближенной оценки параметров состояний на границе раздела (N_{ss} и τ). С увеличением положительного напряжения на ГП-ой структуре, при неизменной частоте тестового сигнала, поверхностный потенциал $|\varphi_s|$ уменьшается и в соответствии с выражением (4.20) снижается Ω. Чтобы Ω понизилось на 2 порядка и выполнялось условие $\Omega \ll 1$, необходимо, чтобы модуль поверхностного потенциала φ_s уменьшился на 0,12 эВ (4,65 kT при 300 K).

Предполагая, что электронные состояния на границе раздела, имеющие одну энергию, характеризуются одним временем перезарядки τ, их плотность N_{ss} и величина τ изменяются не сильно при изменении их энергии на величину порядка kT, можно получить в системе СИ следующие выражения для активной и емкостной проводимостей, связанных с перезарядкой этих состояний в структуре:

$$G_{SS} = \frac{q^2 N_{SS}}{2\tau} ln(1 + \omega^2\tau^2) \tag{4.21}$$

$$\omega G_{SS} = \frac{q^2 N_{SS}}{\tau} arctg(\omega\tau) \tag{4.22}$$

где q - заряд электрона, ω - угловая частота переменного напряжения, N_{ss} - энергетическая плотность состояний на границе раздела, τ_{ss} - постоянная времени плотности состояний N_{ss}, которую можно записать как:

$$\tau_{SS} = \frac{1}{V_{th}\sigma N_d} exp\left(\frac{qV_d}{kT}\right) \tag{4.23}$$

где σ -эффективное сечение захвата электрона поверхностными состояниями, V_{th} = 10^7 м/с - тепловая скорость носителянтрация легирующей примеси, N_d – концентрация легирующей примеси V_d – диффузионный потенциал.

Из измерений *C–f(ω)*, на низких частотах, следует что экспериментальная емкость равна сумме емкости пространственного заряда C_d и емкости поверхностных состояний на границе раздела. В случае низких частот $\omega << \omega_t$

$$C_{\text{нч}} = C_d + C_{ss} \text{ (на низких частотах)} \tag{4.24}$$

При высокочастотных измерениях $(\omega >> \omega_t)$

$$C_{\text{вч}} \approx C_d \text{ (на высоких частотах)} \tag{4.25}$$

Подставляя уравнение (4.25) в уравнение (4.24) получается емкость поверхностных состояний на границе раздела

$$C_{ss} = C_{\text{нч}} - C_{\text{вч}} \tag{4.26}$$

Плотность состояний N_{ss} может быть получена из уравнений (4. 24) - (4.26) и имеет вид :

$$N_{ss} = \frac{C_{ss}}{qA} = \frac{C_{\text{нч}} - C_{\text{вч}}}{qA} \tag{4.27}$$

Учитывая выше изложенное, численное решение уравнений (4.24) и (4.26) при экспериментальных значениях G_{ss}, C_{ss} и ω позволяет оценить плотность состояний на границе раздела N_{ss} и время заполнения уровней состояний τ, которые вносят заметный вклад в величины G_{ss}, C_{ss} при заданной частоте напряжения.

С учетом выражений (4.24) и (4.27) и используя измеренные ВФХ в соответствующих координатах, оценили плотность поверхностных состояний: N_{ss} = $3.5 \cdot 10^{14}$ $см^{-2}$ $эВ^{-1}$ для ГП CdS/CdTe и N_{ss} = $9{,}2 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}эВ^{-1}$ для ГП CdS/CdO/CdTe и времени перезарядки τ =3,24 мкс и τ =1,35 мкс, соответственно. Для ГП CdS/CdO/CdTe плотность состояний на границе CdS/CdO и CdO/CdTe снижается за счет насыщения оборванных связей атомов на поверхности атомами кислорода. Определенные величины времени перезарядки из ВФХ, которые находятся в хорошем согласии с полученными из ВАХ (Таблица 3.1.) и из других публикаций.

4.3. Адмиттанс-спектроскопия примесных уровней в ГП CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe

В отличие от вольт-фарадного профилирования, метод температурной и частотной спектроскопии адмиттанса учитывает динамические характеристики примесных уровней. Адмиттанс (полная проводимость) – это комплексная величина, характеризующая способность электрической цепи проводить ток под воздействием приложенного переменного напряжения частоты ω. Эта величина $\hat{Z}(j\omega)$ является обратной относительно импеданса (полного сопротивления) $\hat{Y}(j\omega)$, которая определяется отношением комплексной амплитуды напряжения гармонического сигнала, прикладываемого к двухполюснику, к комплексной амплитуде тока, протекающего через данный двухполюсник [143]

$$\hat{Z}(j\omega) = \frac{\hat{U}(j\omega)}{\hat{I}(j\omega)} = \frac{U(\omega)e^{j\Phi U(\omega)}}{I(\omega)e^{j\Phi i(\omega)}}. \quad (4.28)$$

где j – мнимая единица, $U(\omega)$ и $I(\omega)$ – амплитуды напряжения и тока переменного сигнала на частоте ω, $\phi U(\omega)$и $\phi i(\omega)$-фазы напряжения и тока гармонического сигнала на частоте ω, $U(j\omega)$ и $I(j\omega)$-комплексные амплитуды напряжения и тока гармонического сигнала на частоте ω. Таким образом адмиттанс равен отношению

$$\hat{Y}(j\omega) = \frac{1}{\hat{Z}(j\omega)} = \frac{I(\omega)e^{j\Phi i(\omega)}}{U(\omega)e^{j\Phi U(\omega)}}. \quad (4.29)$$

Адмиттанс структуры зависит от температуры, приложенного напряжения и частоты сигнала. Иными словами, адмиттанс-спектроскопия позволяет учесть эффекты запаздывания отклика по отношению к тестовому сигналу измерительного прибора.

В тривиальном случае, когда речь идет об идеальном *p-n*-переходе, адмиттанс содержит только емкостную часть, а активная часть, возникающая в результате токов утечки, равна нулю. Но, если подать на полупроводник, в котором наблюдается неполная ионизация примеси, переменный тестовый сигнал, то это может привести к периодической ионизации или нейтрализации примесных уровней в точке их пересечения с соответствующим квазиуровнем Ферми. В таком случае, в адмиттансе появится активная составляющая – проводимость. Как известно, переменный сигнал создает локальное изменение зарядовой плотности (δ_ρ) на границе ОПЗ. При этом, δ_ρ будет иметь максимум в каждой точке, где примесной уровень пересекает уровень Ферми, только в том случае, если уровень имеет отклик при данной частоте тестового сигнала. Но, если частота тестового сигнала или температура образца изменятся так, что уровень не будет иметь отклика, то произойдет соответствующее изменение ширины ОПЗ, и, как следствие, изменение

емкости. Если же, температура имеет некоторое промежуточное значение, а изменение зарядовой плотности запаздывает по отношению к сигналу, то будут возникать адмиттансные потери, тем самым генерируя вещественную компоненту проводимости *G*. Проще говоря, при записи спектра проводимости пики будут наблюдаться, при выполнении $\omega\tau = 2\pi f_0\tau = 1$, где τ время перезарядки

$$\tau = \frac{g}{v_t \sigma_d N_c} exp\left(\frac{E_d}{K_B T}\right). \quad (4.30)$$

g – фактор вырождения уровня, N_c – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, v_t – средняя тепловая скорость электронов в зоне проводимости, σ_d – сечение захвата равновесного электрона глубоким примесным центром, E_d – энергия ионизации примесного центра, k_B – постоянная Больцмана. На Рис. 4.15 приведены температурные спектры проводимости ГП CdS/CdO/CdTe.

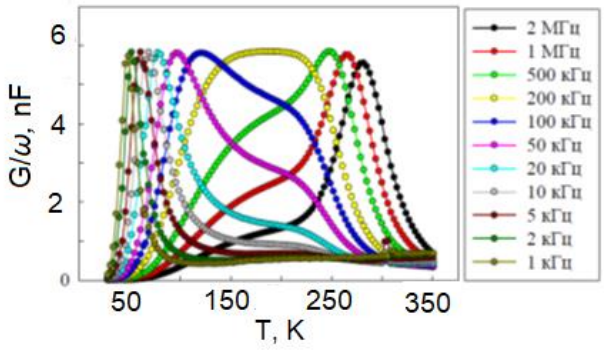


Рис. 4.15. Температурная и частотная зависимость проводимости для ГП CdS/CdO/CdTe.

Появление максимума обусловлено переходом из низкочастотного в высокочастотный режим измерений при достижении граничной частоты. Спектральное положение максимумов на кривых *G(T)* определяется соотношением $2\pi f_0\tau = 1$. Каждый максимум в спектре проводимости, может быть построен на графике Аррениуса в координатах $ln(\omega_0/T^2)$ от $1/T$. Таким образом, можно определить величину энергии термической ионизации примеси (E_a) как коэффициент наклона построенной прямой из температурной зависимости в координатах $ln(\omega_0/T^2) = f(1/T)$. При значениях частоты сигнала, выше граничной, локальные уровни не успевают перезаряжаться, а, следовательно, уменьшается количество заряда в слое поверхностных состояний, что влечет за собой уменьшение емкости, поскольку при высокочастотном режиме емкость определяется процессами перезарядки уровней в ОПЗ *p-n-* перехода.

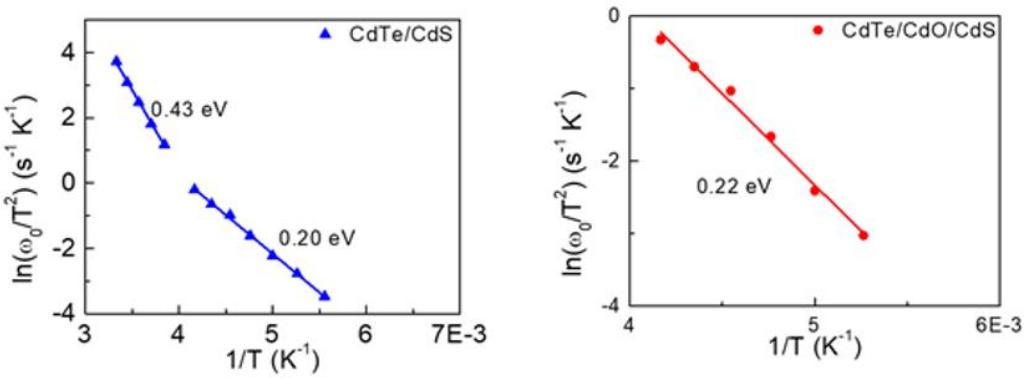
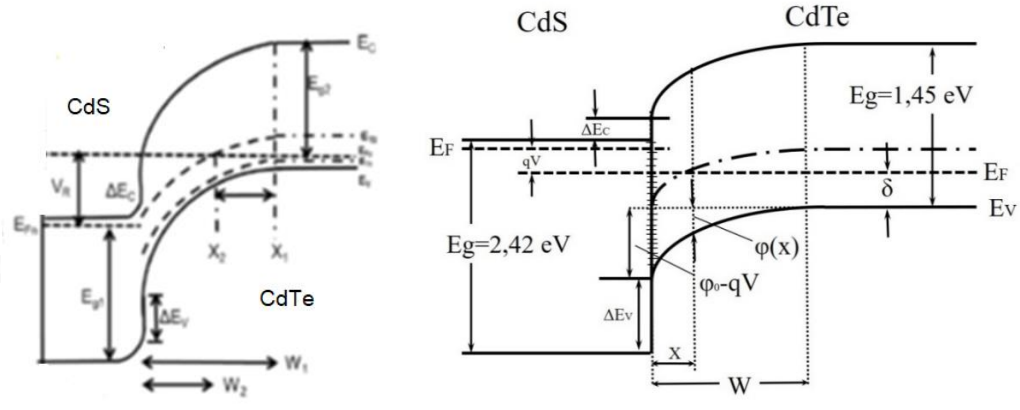


Рис. 4.16. Графики Аррениуса, построенные по температурной зависимости частот $ln(\omega_0/T^2) = f(1/T)$ для ГП CdS/CdTe и ГП CdS/CdO/CdTe

По наклонам графиков Аррениуса представленные на Рисунке 4.16 определили наличии двух уровней дефектов для CdS/CdTe и один дефектный уровень для устройств CdS/CdO/CdTe. Было обнаружено, что в ГП CdS/CdTe имеются два уровня с энергиями ионизации 0,20 эВ и 0,43 эВ, а в ГП CdS/CdO/CdTe наблюдается только дефектный уровень с энергией 0,22 эВ. Таким образом, можно говорить о действии одного механизма проводимости для ГП CdS/CdO/CdTe во всем исследуемом диапазоне температур и частот. Согласно публикации [144] предполагается, что за формирование уровня с энергией ионизации 0,43 эВ в CdS/CdTe ответственна термообработка в $CdCl_2$. С теоретической точки зрения предполагается, что хлор способствует легированию p-CdTe через мелкий донорный дефект ClTe с энергией ионизации ниже зоны проводимости. Мы предполагаем, что уровень с энергией активации 0,43 эВ возникает за счет образования вакансии кадмия V_{Cd} и акцепторных комплексов $V_{Cd–Cl}$, образуя глубокий $(Cl_{Te}–V_{Cd})^{-1}$ АХ-центр непрерывно сдвигающий уровень Ферми в сторону валентной зоны [145, 146]. Этот эффект, вероятно, объясняет уменьшение плотности концентрации N_{CV} в CdS/CdTe, которое непосредственно переведено в уменьшение V_{xx}. В публикациях [147 -153] сообщается о дефектном уровне с энергией 0,43–0,54 эВ выше максимума валентной зоны. Эти экспериментальные значения хорошо согласуются с нашими значениями, полученными из измерений *I-V-T* и адмиттанс-спектроскопии в устройстве CdS/CdTe без разработки интерфейса и относящемся к комплексному центру $(Cl_{Te} – V_{Cd})^{-1}$, состоящего из примесного уровеня Cl_{Te}^{+} и дефекта 2 V_{Cd}^{-}, расположенных ниже акцепторного комплекса $(Cl_{Te} – V_{Cd})^{-1}$ (АХ-центр). Когда на устройство CdS/CdO/CdTe приложено напряжение в обратном направлении, основные носители заряда перестают отталкиваться от границы и на *p-n*-переходе остается меньше ионов. Эта благоприятная ситуация уменьшила доступ V_{Cd} (мелкие акцепторные центры) и плотность легирования CdS увеличивается, что приводит к увеличению U_{xx}. Поскольку

метод *C-V* характеристики дает информацию о кинетике транспорта носителей, то с помощью адмиттанс-спектроскопии, могут быть определены дефекты, которые уменьшают эффективность солнечных элементов и устройств. Если присутствуют более глубокие дефекты носителей заряда, то изгиб зон в ОПЗ приводит к тому, что уровень Ферми E_F пересекает уровень ловушки E_t на некотором расстоянии от границы раздела, в точке пересечения x_t. Авторы работ [154 - 157] обнаружили энергию термической ионизации 0,22 эВ в CdTe, приписываемую вакансий кадмия (V_{Cd}), что хорошо согласуется с тем что в CdTe, вакансии Cd действуют как акцепторы с двумя уровнями энергии ионизации, первое состояние ионизации $V_{Cd}^{(0/1)}$- и второе состояние ионизации $V_{Cd}^{(-1/-2)}$, о чем уже сообщалось [158, 159]. Энергия активации уровня дефекта 0,20 эВ может быть расположена выше максимума валентной зоны для обоих гетеропереходов. Согласно теории, широкозонные полупроводники демонстрируют самокомпенсацию, т.е. спонтанное образование внутренних дефектов акцепторного типа для компенсации или пассивации донорного типа примеси. При наличии более глубоких примесей искривление зон в ОПЗ приводит к тому, что уровень Ферми E_F пересекает уровень примеси на некотором расстоянии от границы раздела, в точке пересечения x_t, показанной на рис. (4.17). Осциллирующее напряжение с частотой ω вызывает электрические накопление примесей вблизи x_t. Захваченный электрический заряд следует за колебаниями приложенного напряжения и вносит вклад в общую емкость, только если их частота не превышает частоту ловушек ω_t. Энергетическая диаграмма исследуемых гетероструктур CdS/CdTe построена на основе экспериментальных и взятых из литературных источников данных [140, 146, 160 - 163] и представлена на Рис. 4.17.



a b

Рис. 4.17. Зонная диаграмма для CdTe/CdS при обратном (a) и прямом (b) смещении. На зонной диаграмме (a), при обратном смещении, точки x_1 и x_2, в которых уровень Ферми E_F пересекает уровни примесей на некотором расстоянии от границы раздела.

Положение уровня Ферми для CdS и CdTe определялось на основе экспериментально полученных значений концентрации носителей заряда в CdS и CdTe. До «приведения в контакт» двух полупроводников потенциальная энергия электронов в них разная из-за разной термодинамической работы выхода. При «соприкосновении» CdS и CdTe, электроны начнут «переходить» из полупроводника с меньшей работой выхода в полупроводник с большей. Это будет происходить до тех пор, пока диффузионный ток не будет скомпенсирован дрейфовым током носителей заряда под воздействием поля, созданного избыточными носителями. При этом возникнет контактная разность потенциалов гетероструктуры CdS/CdTe

$\varphi_0 = \Phi_{CdTe} - \Phi_{CdS}$= 5,7 эВ - 4,9 эВ= 0,8 эВ

Разрыв зоны проводимости: $\Delta E_c = \chi_2 - \chi_1$= 4,5 – 4,28 = 0,23 эВ и разрыв валентной зоны:

$\Delta E_v = E_{g2} - E_{g1} - \Delta E_c$ = (2,42-1,45-0,23) =0,74 эВ.

где E_{gCdS}=2,42 эВ; E_{gCdTe}=1,45 эВ.

Для построения зонной диаграммы необходимо дополнительно учесть следующие величины: работу выхода для Ni (Φ = 4,91 эВ), энергию электронного сродства (χ) для CdTe, а также величину барьера на границе Ni–CdTe (эВ). Последняя величина выбрана нами в соответствии с известной концепцией для контакта металл–полупроводник p-типа проводимости.

Анализ ВФХ и ВАХ характеристик устройств CdS/CdTe при высоких и низких температурах указывает на присутствие дефектных уровней с энергией активации 0,43 эВ и 0,20 эВ, соответственно, и отнесятся к процессу генерации - рекомбинации как доминирующему механизму переноса электрического заряда. Для устройства с изоляционным слоем CdO на границе раздела, был обнаружен только дефект с энергией активации 0,25 эВ, который действует как центр рекомбинации для электронов.

Таким образом, можно предположить, что концентрация свободных носителей заряда определяется вакансиями кадмий-дефектов V_{Cd} с энергиями активации 0,20 эВ (CdS/CdTe) и 0,22 эВ (CdS/CdO/CdTe), которые хорошо согласуются со значениями публикаций [153, 164, 165]. Типичные концентрации легирующих примесей ~10^{13}–10^{14} $см^{-3}$ для поликристаллического CdTe, ограничены количеством V_{Cd}, присутствующим в CdTe [166]. Граница раздела солнечного элемента CdS/CdTe является одной из критических проблем фотоэлектрических устройств на основе CdTe, и его свойства в настоящее время не совсем понятны, а влияние на стабильность устройства до сих пор неизвестна.

Выводы к главе 4

Используя комплексный подход, включающий анализ ВФХ, ВАХ характеристик и адмиттанс-спектроскопии, найдены электрические параметры и уровни легирования функциональных слоёв, влияющие на выходные характеристики исследуемых фотоэлементов.

1. Из исследования ВАХ, в температурном диапазоне (298-173) К, установлено что при прямых смешениях $U < U_D$, для обеих CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe гетероструктур, токоперенос обусловлен генерацией-рекомбинацией носителей заряда в области объемного заряда.
2. Высота потенциального барьера φ_0, измеренная в рабочем режиме составляет для CdS/CdO/CdTe – 0,53 В, а для CdS/CdTe – 0,57 В.
3. Температурная зависимость высоты потенциального барьера ГП CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe хорошо описывается уравнением $\varphi_0(T) = \varphi_0(0) - \alpha_\varphi T$ в интервале температур (298-333) К. Температурные коэффициенты ГП CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe равны $\alpha_\phi = 3{,}92 \cdot 10^{-3}$ эВ $\cdot$ К $^{-1}$ и $\alpha_\phi = 3{,}44 \cdot 10^{-3}$ эВ $\cdot$ К $^{-1}$, соответственно.
4. Коэффициент неидеальности *n* при прямых смещениях, как для CdS/CdTe, так и для CdS/CdO/CdTe не остается постоянным во всем исследуемом температурном диапазоне, а изменяется в интервале 1,8 …2,1 и 1,7…1,9, соответственно. При обратных смешениях в CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe ток обусловлен поверхностными утечками.
5. ВФХ анализ показывает, что емкость гетероперехода CdS/CdO/CdTe, имеет более высокие значения по сравнению с ГП CdS/CdTe. В *C(U)* характеристике исследуемых CdS/CdO/CdTe, снятой при 1 MHz и 3 MHz проявляется плато на оси отрицательного напряжения и на нем емкость $5{,}5 \cdot 10^{-10}$ F и $6{,}8 \cdot 10^{-10}$ F, а на характеристике для CdS/CdTe емкость на плато при 1MHz, 3MHz и 5MHz имеет значения $4{,}6\ 10^{-10}$ F, $5{,}4\ 10^{-10}$ F и $8{,}3\ 10^{-10}$ F, соответственно. Значение емкости на плато в *C(U)* характеристике соответствует емкости диэлектрика.
6. Диффузионный потенциал, определенный из ВФХ несколько выше для обеих структур, чем оцененный из ВАХ, что связано с наличием в области границы раздела поверхностных рекомбинационных центров. Значение высоты потенциального барьера (U_{DC}) для CdS/CdTe, структуры растет от 0,8 В при частоте 1 MHz до 1,4 В при 3 MHz, а для CdS/CdO/ CdTe изменялось в пределах 0,84 В – 0,8 В, а значения толщины ОПЗ ГП CdS/CdTe (5,3 мкм) превышают значения CdS/CdO/CdTe структуры (5,0 мкм).
7. Концентрация некомпенсированной акцепторной примеси в CdS/CdO/CdTe при частоте 0,1 MHz имеет значение $3{,}8 \times 10^{13}$ см$^{-3}$, а для ГП CdS/CdTe $1{,}1 \times 10^{13}$ см$^{-3}$. Плотность

поверхностных состояний: N_{ss} = 3,5x10^{14} см$^{-2}$ эВ$^{-1}$ для ГП CdS/CdTe и N_{ss} = 9,2 x10^{13} см$^{-2}$ эВ$^{-1}$ для ГП CdS/CdO/CdTe.

8. Адмиттанс-спектроскопия выявляет для CdS/CdTe два дефектных уровня с энергиями ионизации 0,20 эВ и 0,43 эВ, связанные с вакансиями кадмий-дефектов *(V_{Cd})*, а для ГП CdS/CdO/CdTe только уровень с 0,22 эВ, что хорошо согласуется с литературными значениями.

V. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe ГЕТЕРОСТРУКТУР

Теллурид кадмия является один из наиболее перспективных материалов для изготовления фотопреоразователей, так как его запрещенная зона соответствует энергии фотонов максимума спектрального излучения солнечной энергии. Следовательно, используя его, можно получить наибольшую эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую.

5.1.Вольтамперные характеристики при интегральном освещении

Вольтамперные характеристики (ВАХ) идеального *p*-*n*-перехода или ГП описывается диффузионной моделью или моделью Андерсона [167, 116-118]. Эта модель пренебрегает присутствием локализованных зарядов на границе раздела полупроводников, обусловленных приповерхностными состояниями. Важной особенностью диффузионной, эмиссионной и генерационно-рекомбинационной моделей является то, что они приводят к одинаковому выражению, описывающему ВАХ ГП. Зависимость тока через *p*-*n*-переход или ГП от приложенного напряжения может быть описана известным [16] выражением:

$$I = I_0\left[e^{\frac{qV}{AkT}} - 1\right] - I_L. \tag{5.1}$$

где I_0 – обратный ток насыщения; A – диодный фактор качества; I_L – вырабатываемый фототок. Основные характеристики, которые играют важную роль для функционирования солнечного фотоэлемента: ток короткого замыкания $I_{кз}$ и напряжение холостого хода V_{xx}. Ток короткого замыкания $I_{кз}$ – это ток, полученный, когда солнечный фотоэлемент коротко замкнут, или другими словами, когда не прикладывается напряжение к фотоэлементу, т.е. ток короткого замыкания равен вырабатываемому фототоку I_L.

$$I_{\text{КЗ}} = -I_L. \tag{5.2}$$

Напряжение холостого хода V_{xx} – это напряжение, полученное, когда ток равен нулю, т.е. это напряжение, при котором к клеммам солнечного фотоэлемента прикладывается бесконечная нагрузка. Напряжение разомкнутой цепи V_{xx} описывается соотношением:

$$V_{XX} = A\left[\frac{KT}{q}\right] ln\left(\frac{I_{\text{КЗ}}}{I_0} + 1\right). \tag{5.3}$$

Коэффициент заполнения FF можно наблюдать тогда, когда V_m и I_m являются максимальным напряжением и максимальным током, которые можно получить. Соответствующая мощность выражается следующим образом:

$$P_m = V_m I_m. \tag{5.4}$$

Отношение предельной выходной мощности ($V_m I_m$) к переменной выходной мощности ($V_{xx} I_{кз}$) называется коэффициентом заполнения FF солнечного фотоэлемента и выражается формулой:

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{XX} I_{кз}}. \tag{5.5}$$

Коэффициент полезного действия (КПД), η, солнечного фотоэлемента определяется как отношение генерируемой выходной мощности к мощности падающего на него светового потока $P_П$.

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{XX} \cdot I_{кз}}{P_П}. \tag{5.6}$$

Исследование выходных параметров и световых характеристик СЭ на основе гетероструктур CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe осуществлялось путем измерения световых ВАХ при 100 мВт/см^2 и комнатной температуре. На рис. 5.1 представлена ВАХ структур CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe, при освещении 100 мВт/см^2, 300 K, а в таблице 5.1 представлены фотовольтаические параметры.

Таблица 5.1. Фотовольтаические параметры структур CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe

Солнечные элементы	$J_{кз}$, мА/см^2	U_{xx}, В	FF	η, %
CdS/CdTe	15.7	0.66	0.37	3.8
CdS/CdO/CdTe	26.5	0.78	0.44	8.9

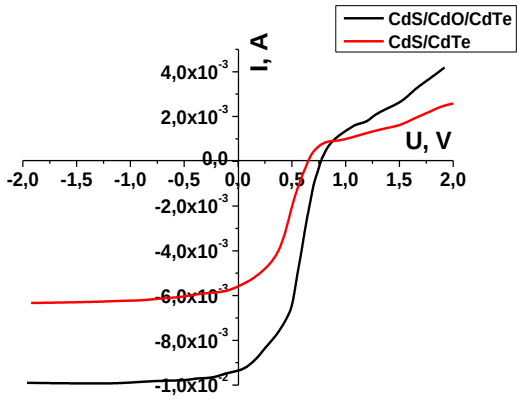


Рис. 5.1. ВАХ структур CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe при освещении 100 мВт/см^2, 300 K, для CdS/CdO/CdTe при толщине CdO d_{CdO}=9 нм.

Кривые *I-U* указывают на неидеальное поведение структур и показывают искажение ВАХ при прямых смещениях чуть больше напряжения холостого хода, которое является

следствием влияния встречного барьерного перехода на тыльном контакте CdTe/Ni. Такие *I-U* искажения для обоих типов СЭ возникают из-за вторичного барьера, который образуется между поглощающим слоем CdTe и металлом Ni. CdTe является полупроводником *p*-типа с высокой работой выхода электронов (Ф = 5.7 эВ), поэтому для создания омического контакта к CdTe требуется металл с высокой работой выхода ($\Phi_м \geq \Phi_{CdTe}$). Однако большинство металлов не имеют достаточно высоких значений работ выхода и поэтому образуют барьер Шоттки с поглощающим слоем CdTe. Для снижения контактного сопротивления путем химического травления и термодиффузии примеси из буферного слоя увеличивают электропроводность поверхности CdTe. На модифицированную таким образом поверхность p^+-CdTe наносят металлы или вырожденные полупроводники *p*+-типа проводимости, в результате чего формируются потенциальные барьеры высотой не более 0.5 эВ. Обычно используют следующие пленочные контакты: Cu/Au [7], Cu/Mo [9], Cu/графит [117], ZnTe:Cu/Au [138]. Основная проблема применения таких слоев в конструкции СЭ на основе CdS/CdTe заключается в том, что в процессе эксплуатации диффузия примесей из контакта в область $p-n$-перехода приводит к деградации выходных характеристик. Для дальнейшего увеличения эффективности СЭ CdS/CdTe является актуальным изучение влияния тыльного контакта на процессы переноса заряда в приборной структуре. Нами проведены сравнительные исследования световых вольтамперных (ВАХ) обеих структур с традиционным тыльным электродом Ni и с низкоомными пленочными слоями Sb_2Te_3/Ni, потому что цель этой работы другая.

Однако коэффициент заполнения (*FF*) невелик даже при использовании тыльного контакта Sb_2Te_3/Ni с низким сопротивлением. Согласно теории, коэффициент заполнения определяется последовательным сопротивлением, темновым током насыщения (I_o) и добротностью цепи СЭ. Как показывает исследование ВАХ, введение тонкого нанослоя диэлектрика CdO между слоями CdS и CdTe приводят как к существенному увеличению тока короткого замыкания, так и напряжения холостого хода и, следовательно, и к увеличению эффективности.

Были опробованы несколько типов диэлектрических слоев в CdS/CdTe и оценены их фотовольтаические параметры. Нанослои диэлектриков, указанных в таблице 5.2 распылялись методом магнетронного распыления на подложку со слоем CdS. После этого, методом CSS наносился слой CdTe в идентичных технологических условиях. В Таблице 5.2 приведены основные фотовольтаические параметры изготовленных СЭ с различными нанослоями диэлектрика.

Таблица 5.2. Фотовольтаические параметры структур CdS/CdTe с несколькими типами диэлектрических слоев на границе раздела

Nr.	диэлектрик	U_{xx}, мВ	$I_{кз}$, мА/см^2	*FF*	η, %
1	CdO	826	24,90	0,65	13,37
2	-	812	24,00	0,51	9,80
3.	Cd_2SnO_2	734	22,40	0,55	9,43
4.	-	667	20,08	0,53	7,10
5.	SiO_x	751	26,90	0,54	10,91
6.	-	646	21,40	0,52	7,20

Следует отметить, что для СЭ как со слоем диэлектрика, так и без него, наблюдаются достаточно высокие фотовольтаические параметры, тем не менее, при введении тонкого диэлектрического слоя для всех образцов наблюдается рост U_{xx}, $I_{кз}$, и, что особенно важно, растет коэффициент заполнения *FF*, что свидетельствует об улучшении условий разделения носителей на границе двух полупроводников, входящих в данный ГП. Тип диэлектрика, как оказалось, не играет существенной роли, хотя для некоторых диэлектриков, в частности SiO_2, наблюдались значительные увеличения фотовольтаических параметров ГП, но нанесение чужеродного окисла добавляет еще одну технологическую операцию и поэтому был избран природный окисел Cd – CdO. С этих позиций была разработана технология получения тонких нанослоев CdO на поверхности слоя CdS (представлена в Гл.2) и доказано, что для разных способов изготовления слоев CdTe наблюдается существенное увеличение основных фотовольтаических параметров СЭ CdS/CdTe. В Таблице 5.3. представлены фотовольтаические параметры ГП CdS/CdO/CdTe при различных толщинах слоя CdO. Как видно из приведенных результатов Таблицы 5.3, введение промежуточного нанослоя CdO действительно приводит к увеличению фотовольтаических параметров СЭ на основе гетероперехода CdS/CdTe. На Рис.5.2 представлены (данные представлены для более частой величины по статистике при получении СЭ CdS/CdO/CdTe) исследования влияния толщины нанослоя CdO на величину напряжения холостого хода V_{xx} и тока короткого замыкания $I_{кз}$.

Таблица 5.3. Фотовольтаические параметры ГП CdS/CdO/CdTe при различных толщинах слоя CdO

Nr. probei	d_{CdO}, нм	Время напыления /ток разряда, мА	$I_{кз}$, мА	U_{xx}, мВ	FF	η, %
K33	4	8/10	21,2	726	0,510	7,75
K54	6	12/10	25,6	764	0,540	10,76
K68	7	14/10	26,1	790	0,570	11,75
K64	8	16/10	26,5	795	0,567	11,98
K49	8	15/10	26,3	795	0,570	11,81
K60	8	16/10	26,3	804	0,575	12,25
K77	9	18/10	25,9	810	0,586	12,3
K79	9	18/10	25,3	815	0,596	12,31
K202	9	18/10	24,9	826	0,650	13,37
K120	10	20/10	26,1	824	0,610	13,21
K96	10	**20/10**	**26,1**	**828**	**0,625**	**13,5**
K127	15	30/10	24,0	812	0,510	9,80
K67	20	40/10	18,8	816	0,495	7,60

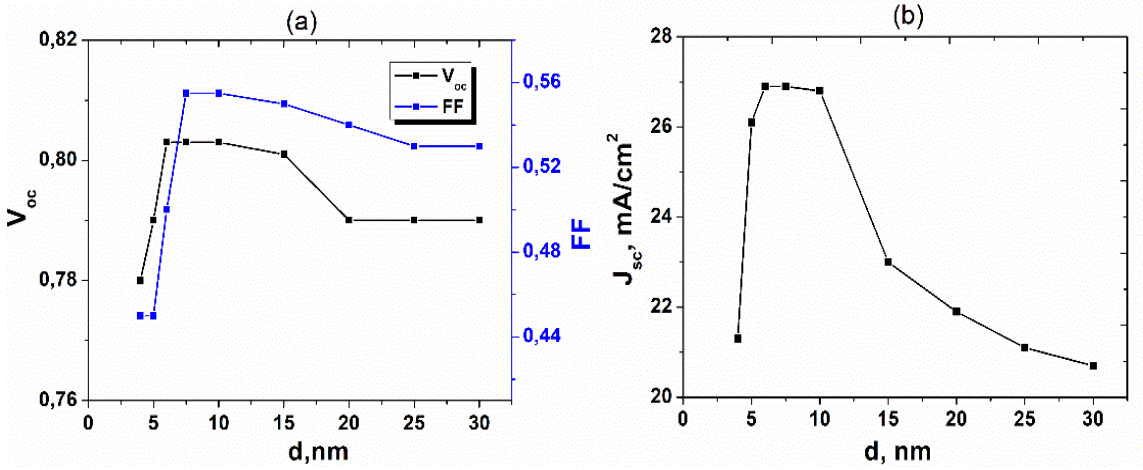


Рис. 5.2. Эмпирическая зависимость U_{xx} (a) и $J_{кз}$, (b) от толщины нанослоя CdO. При токе разряда 10 мА и толщинах 8-12 нм получены СЭ с промежуточным слоем CdO со следующими параметрами: U_{xx} = 0,800-0,824 В, $J_{кз}$ =25-26 мА/см^2, FF=0,490-0,590, η=9,8-13,3 %.

5.2. Вольтёмкостные характеристики CdS/CdO/CdTe структуры при интегральном освещении

На рис. 5.3 представлены вольтёмкостные характеристики (ВФХ) CdS/CdO/CdTe структуры в темноте и при интегральном освещении 100 мВт/см^2 при частоте сигнала 1 МГц (Рис 5.3).

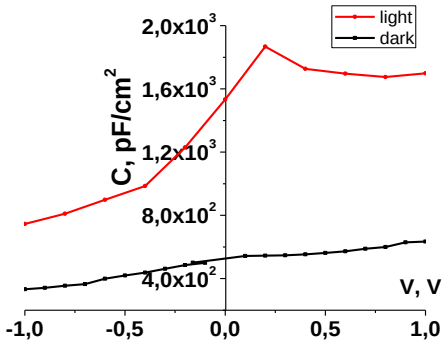


Рис 5.3. ВФХ ГП CdS/CdO/CdTe в темноте и при интегральном освещении 100 мВт/см^2

Из рис.5.3 видно, что при освещении структуры CdS/CdO/CdTe резко возрастает емкость, а затем переходит в насыщение. Увеличении емкости при освещении связано с уменьшением поверхностного потенциала и уменьшении ширины ОПРиз-за увеличения концентрации носителей в инверсионном слое. Данная зависимость определяет процессы, происходящие в области объемного заряда и на границе раздела CdS/CdO/CdTe. Независимость барьерной емкости от приложенного напряжения в области близкой к нулю или при малом значении приложенного напряжения свидетельствует о том, что на границе раздела CdS/CdO/CdTe присутствует слой высокого сопротивления (близкий к диэлектрическому) [168, 169]. Можно рассчитать его эффективную толщину по значению где зависимость *C=f(V)* переходит в насыщение.

$$d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{C} \qquad (5.7)$$

где ε-диэлектрическая постоянная CdS, ε_0-диэлектрическая постоянная вакуума $8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, *S*-площадь образца, *C*-емкость образца.

Расчеты показывают, что толщина в данном случае составляет 19-20 нм. Этот слой расположен в области объемного заряда структуры и характеризует область близкую к поверхности раздела CdS/CdO/CdTe.

Перестроив данную зависимость в координатах $C^{-2}=f(V)$, (Рис. 5.4) мы определили концентрацию носителей тока на границе раздела, а также возможную величину

промежуточного слоя высокого сопротивления (там, где наблюдается участок независимости емкости от приложенного напряжения).

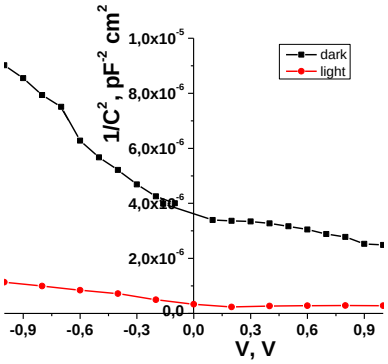


Рис. 5.4. Зависимости $1/C^2=f(V)$ для гетероперехода CdS/CdO/CdTe

Как видно из представленной зависимости $C^{-2}=f(V)$ при обратных смещениях, при освещении, наблюдается линейная область, затем кривая стремится к насыщению при прямых смещениях. Характерно то, что для большинства полученных структур не наблюдается остаточной фотоемкости после выключения фото возбуждения. Этот факт свидетельствует о том, что в данной структуре отсутствуют глубокие уровни, а также центры прилипания, меняющие зарядовое состояние структуры. Наибольшее изменение емкости при освещении образцов, наблюдается при нулевом или очень малом прямом смещении. Такое поведение фотоемкости характерно для поверхностного емкостного эффекта [170]. Таким образом, на поверхности раздела CdS/CdO/CdTe присутствует достаточно высокое содержание поверхностных состояний, которые и приводят к такому эффекту. По величине емкости в области насыщения оценили толщину слоя высокого сопротивления d≈19-20 нм. На факт наличия диэлектрического слоя (играющего роль последовательного сопротивления барьерной структуры) указывает и то, что при прямых смещениях на кривых $C=f(V)$ наблюдается минимум [169] для образцов с промежуточным слоем CdO, что свидетельствует о том, что в данных структурах присутствует область с достаточно высоким сопротивлением [168, 169], относящаяся к ОПРданной барьерной структуры. Величина емкостного диффузионного потенциала в данном случае равна 0,76 эВ (0,4 эВ- световая, 0,6 эВ- темновая),для данного образца U_{XX}=0,806 эВ при освещении W=100 мВт/см^2. Процесс зарядки емкости, следующий: при освещении на барьере структуры, возникает фотоэдс, которая направлена в сторону уменьшения потенциального барьера и максимальное значение фотоэдс будет при спрямлении барьера на границе раздела CdS/CdO/CdTe. Тот факт, что при освещении зависимость $1/C^2=f(V)$ при увеличении уровня освещенности параллельно сдвигается вниз, свидетельствует о том, что

в данной структуре отсутствуют глубокие уровни и изменение емкости связано с перезарядкой поверхностных состояний. Из зависимости $1/C^2$= f(V) (Рис 5.4) можно рассчитать концентрацию носителей заряда в соответствии с выражением:

$$N(W) = -\frac{2}{q\varepsilon A^2}\left[\frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV}\right]^{-1} \quad (5.8)$$

где A-площадь элемента, $\varepsilon=\varepsilon_r\varepsilon_0$-диэлектрическая проницаемость, ε_r(CdTe)=10,6, ε_0= $8{,}85\cdot10^{-14}$ Ф/м, q-заряд электрона.

Получено значение $N(W)$ = (1,07-2,35)10^{13} $см^{-3}$. Это значение концентрации носителей тока в области объемного заряда, но вся область объемного заряда находится в слое CdTe (Глава 4), следовательно, это концентрация в слое CdTe вблизи границы раздела CdS/CdO/CdTe. В СЭ данного типа значительная роль отводится омическим контактам к CdTe. Небольшой барьер, образующийся на контакте CdTe/Ni, включенный навстречу основному переходу искажает и ВАХ, и ВФХ. ВФХ, измеренные при возбуждении светом, несколько уменьшают эффект неомичности контакта. На это также указывали и ВАХ при освещении интегральным светом.

5.3. Влияние освещения на фотоэлектрические параметры CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe структур

Интегральные характеристики выражают зависимость фотоэдс и тока короткого замыкания от освещенности. На Рис. 5.5 представлена зависимость тока короткого замыкания для полученных структур CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe от интенсивности освещения. Из представленного (Рис. 5.5) видно, что при введении слоя CdO наблюдается значительный рост тока короткого замыкания. Возможно, это связано с уменьшением поверхностных состояний на гетерогранице CdS/CdTe, а также дефектов с глубокими энергетическими уровнями в области пространственного заряда гетероперехода. Наблюдается линейная зависимость тока от интенсивности освещения для обеих структур.

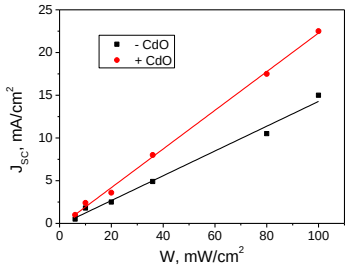


Рис.5.5. Зависимость тока $I_{кз}$ для СЭ CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe структур от интенсивности освещения.

Таким образом, подтверждается факт, что введение нанослоя CdO в CdS/CdTe приводит к улучшению разделения носителей на барьерном переходе. Фототок CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe структур пропорционален уровню освещенности. Другим фактом, определяющим роль введенного слоя CdO, является рост напряжения холостого хода гетероструктуры. При введении промежуточного диэлектрического слоя CdO увеличивается высота потенциального барьера. На Рис. 5.6 представлена зависимость напряжения холостого хода для СЭ CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe структур от интенсивности освещения.

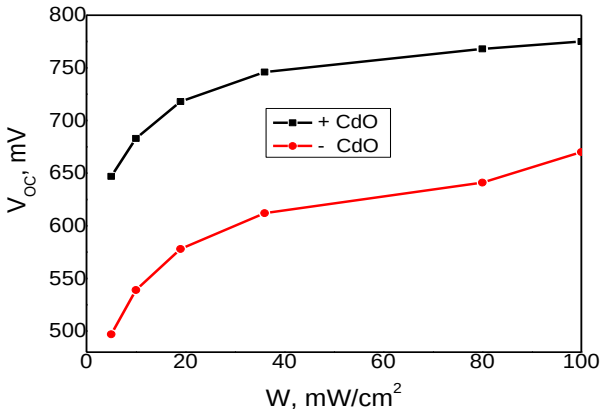


Рис. 5.6. Зависимость напряжения холостого хода для СЭ CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe структур от интенсивности освещения.

Напряжение холостого хода может быть выражено через фототок, если положить I=0 в (4.1):

$$U_{XX} = V_T ln\left(1 + \frac{J_{кз}}{J_0}\right) \tag{5.9}$$

V_T=kT/e - тепловой потенциал.

Из уравнения (5.9), получаем, что I(U=0) = $I_{кз}$ = -I_L. Так как I_L= $I_{кз}$>>I_0, то уравнение (4.9) перепишется

$$U_{XX} = -AK\,T/e \cdot \ln I_L/I_0 \tag{5.10}$$

Однако U_{xx} (при любом J_L) не превышает контактной разности потенциалов p-n перехода, т.к. при полной компенсации электрического поля разделение носителей прекращается. Рост высоты потенциального барьера для полученных структур достаточно велик и составляет (150-190) эВ для разных образцов.

В результате исследования интегральных характеристик, зависимости фотоэдс и тока короткого замыкания от освещенности показало, что с ростом интенсивности падающего света напряжение холостого хода стремится к насыщению, а ток короткого замыкания линейно зависит от интенсивности освещения.

5.4.Исследование фотоэлектрических свойств СЭ CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe при монохроматическом освещении.

Как известно, преимущество солнечных элементов на гетеропереходах по сравнению с гомопереходами заключается в эффекте "окна" - пропускание через широкозонный материал части света активного для узкозонного материала, что приводит к генерации носителей заряда по обеим сторонам гетероперехода. Спектральные характеристики позволяют определить вклад в фототок различных частей гетероструктуры. На Рис 5.7 представлены спектральные зависимости фоточувствительности $I(\lambda)$ CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe структур. Спектральная чувствительность структур простирается на область 0,5-0,86 мкм. Все характеристики рассчитаны на единицу падающей энергии для возможности адекватного сравнения. Из Рис. 5.7 видно, что введение слоя CdO при данном методе получения существенно повышает абсолютную величину фотоответа, слабо меняя области чувствительности СЭ CdS/CdO/CdTe, которая ограничена ширинами запрещенной зоны CdS ΔE=2,44 эВ и шириной запрещенной зоны CdTe ΔE=1,45 эВ.

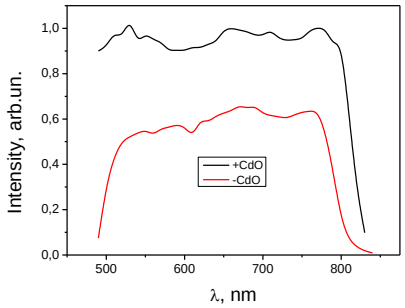


Рис. 5.7. Спектральная зависимость фоточувствительности ГП CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe.

Были проведены исследования зависимости величин энергетических параметров структур CdS/CdO/CdTe при облучении их монохроматическим излучением (лазером) при λ=532 нм. Эта длина волны соответствует ширине запрещенной зоны CdS, который играет роль оптического окна в исследуемой структуре. На Рис 5.8 (a, b) представлена зависимость $I_{кз}=f(W)$ и $V_{xx}=f(W)$ от мощности излучения. Как видно из Рис.5.8, зависимость тока $I_{кз}$ линейна в широком диапазоне излучения, что позволяет использовать данные структуры в

качестве чувствительных фотодетекторов для видимого диапазона спектра излучений. Зависимость ЭДС холостого хода от интенсивности представлена на (Рис.5.8 b)

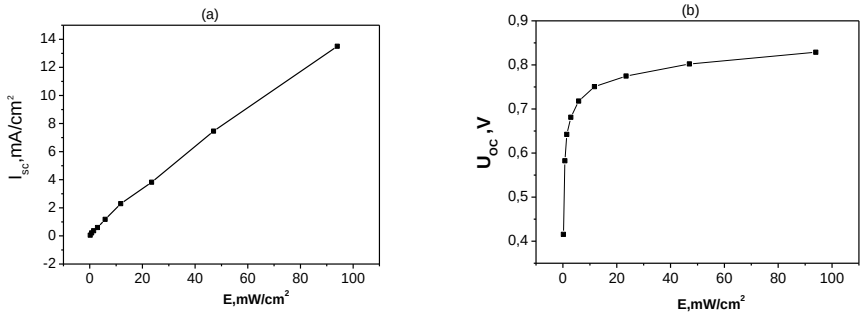


Рис. 5.8. Зависимость $I_{кз}$ (a) и U_{xx} (b) от мощности падающего излучения при λ=532 нм для ГП CdS/CdO/CdTe

Эти измерения дают логарифмическую зависимость V_{XX} согласно классическому выражению (5.9). Был определен квантовый выход для всех полученных структур CdS/CdO/CdTe.

$$QE = \frac{I_{\Phi}}{N_e} \tag{5.11}$$

где I_{ϕ}- количество носителей тока, образующихся в результате облучения фотонами с энергией hv = 2,33 эВ, N_e-число фотонов, падающих на поверхность структуры.

Расчеты коэффициента собирания попадающих на поверхность структуры CdS/CdO/CdTe фотонов показали, что ток короткого замыкания в значительной степени зависит от технологических режимов нанесения слоя CdS и, самое существенное, от толщины данного слоя, так как данный слой является оптическим окном для исследуемой структуры. Оптимальная толщина слоя CdS была определена эмпирически и составляет 0,20-0,23 мкм.

В Таблице 5.4 приведены значения основных энергетических параметров структур CdS/CdO/CdTe при изменении мощности монохроматического излучения с λ=532 нм. Следует отметить, что квантовый выход структуры уменьшается при росте мощности облучения, что может свидетельствовать о некотором росте степени рекомбинации носителей тока при росте мощности облучения, а также небольшом росте температуры самого образца.

Таблица 5.4 Зависимость основных энергетических параметров СЭ CdS/CdO/CdTe от мощности излучения при λ=532 нм

***W*, мВт/см^2**	***$I_{кз}$*, мА/см^2**	***γ*, е/фотон**	***U_{xx}*, мВ**
147	33,40	0,529	834
110	27,50	0,583	820
94	27,10	0,669	818
47	18,40	0,806	798
26	8,44	0,756	768

Но тем не менее величина квантового выхода остается достаточно высокой даже при мощности излучения 147 мВт/см^2.

5.5. Построение энергетической диаграммы солнечного элемента CdS/CdO/CdTe

На основании проведенных исследований гетеропереходов CdS/CdO/CdTe получены параметры ГП, позволяющие построить его энергетическую диаграмму.

Таблица 5.5 Параметры компонент ГП, позволяющие построить зонную диаграмму

Параметры компонент ГП	**CdS**	**CdTe**	**CdO**
Ширина запрещенной зоны. E_g, эВ	2. 44 [129]	1,45 [133]	3,75
Электронное сродство, ξ, эВ	4.5 [133]	4.28 [133]	
Эффективная масса, m^*	0.17 m_0 [12]	0.6 m_0 [12]	
Постоянная решетки, a, Å	4.137	6.477	
Концентрация некомпенсированных доноров, N_d, см$^{-3}$	$2{,}1\cdot10^{18}$		
Концентрация некомпенсированных акцепторов N_a, см$^{-3}$		$3.7\cdot10^{13}$	
Диэлектрическая проницаемость, ε	10 [133]	9.6 [133]	
$\delta_1=E_C-E_f$, эВ	0.12		
$\delta_2=E_F- E_V$, эВ		0.31	
Высота потенциального барьера, Δφ, эВ			0.82

Введение слоя CdO, между слоями CdS и CdTe, как показали исследования SEM, приведенные в главе 3, приводит к тому, что некоторые островковые внедрения слоя CdO наблюдаются в глубине слоев CdS, тем самым как бы сглаживая поверхность слоя CdS

(Рис.3.18). И, как демонстрируют все измерения параметров СЭ CdS/CdO/CdTe, введение слоя CdO действительно приводит к увеличению энергетических параметров. Поэтому можно утверждать, что слой CdO улучшает поверхность, сглаживает шероховатости, тем самым уменьшая вероятность рекомбинации носителей заряда на границе раздела, уменьшая количество оборванных связей. Так как на границе наблюдается наличие области повышенного сопротивления, возможно наличие нарушенного слоя, с образованием достаточно большого количества поверхностных состояний, играющих роль акцепторов.

Для построения энергетической диаграммы нам необходимо рассчитать положение уровня Ферми в получаемых слоях CdS и CdTe. По исследованиям физических свойств этих слоев (глава 3) получено, что концентрация нескомпенсированных доноров в слоях CdS составляет $2{,}1\cdot10^{18}$ см$^{-3}$, а концентрация акцепторов в слоях CdTe составляет $3{,}7\cdot10^{13}$ см$^{-3}$. Исходя из выражения для концентрации [171], после некоторых простых преобразований получим выражение, позволяющее рассчитать положение уровня Ферми в данных компонентах гетероперехода

$$n = 5.45 \cdot 10^{15}\left(m^*_{n,p}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot 0.886\, e^{\hat{\mu}} \qquad (5.12)$$

Из данного выражения определяем $m^*_{n,p}$ – эффективные массы электронов и дырок соответственно в *n*- и *p*-материалах , *T*- температура измерений, $\tilde{\mu}$ -приведенный потенциал уровня Ферми, по которому вычисляется положение уровня Ферми данного слоя

$$\mu = \hat{\mu} \cdot kT \qquad (5.13)$$

Были проведены расчеты и получено для CdS слоев E_C-E_F =0,12 эВ, для слоев CdTe E_F-E_V=0,31 эВ. Все расчетные данные представлены в Таблице 5.5. На Рис 5.9 представлена энергетическая зонная диаграмма ГП CdS/CdO/CdTe, в предположении электрически активных энергетических состояний на границе раздела полупроводников. При ее построении использовали приведенные в литературных источниках значения сродства к электрону χ(CdTe) = 4,29 эВ и χ(CdS) = 4,5 эВ, а также ширины запрещенных зон E_g(CdTe) = 1,45 эВ и E_g(CdS) = 2,44 эВ. Несмотря на существенную зависимость ширины запрещенной зоны пленок CdTe от температуры [29], использованное значение E_g = 1,45 эВ в наибольшей степени соответствует условиям формирования ГП *n*-CdS/*p*-CdTe. Расположение уровня Ферми в запрещенных зонах относительно дна зоны проводимости *n*-CdS (δ_1 = 0,12 эВ) и потолка валентной зоны *p*-CdTe (δ_2 = 0,31 эВ) определялось из выражений для концентрации равновесных носителей заряда невырожденных полупроводников:

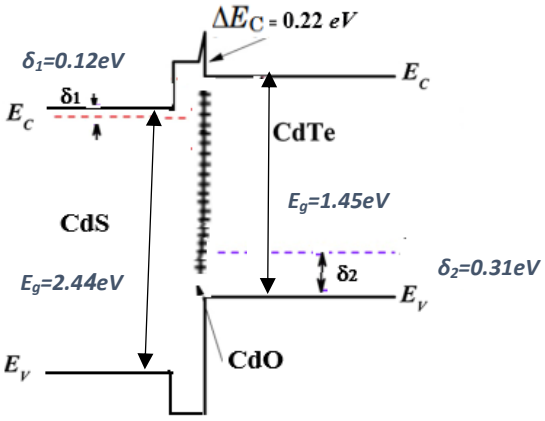


Рис.5.9. Энергетическая диаграмма ГП CdS/CdO/CdTe .

Так как концентрация носителей тока в слое CdS составляет $2{,}1\cdot10^{18}$ см$^{-3}$, что на четыре порядка выше, чем в CdTe, обедненный слой этой структуры практически находится в теллуриде кадмия, искривление зон φ_0 также полностью приходится на CdTe. Большие разрывы зон ΔE_v и барьер на границе ΔE_C позволяют утверждать, что наиболее вероятным механизмом переноса заряда при освещении (что соответствует прямому смещению гетероперехода) является генерация-рекомбинация в обедненном слое при участии центров рекомбинации, расположенных на границе раздела, *i*-CdO-CdS. Роль нанослоя CdO определяется активным сглаживанием поверхности слоя CdS и тем самым уменьшением количества центров активной рекомбинации носителей тока на границе раздела CdS/CdO/CdTe.

Выводы к главе 5

1. Установлено, что введение нанослоя CdO между слоями CdS и CdTe в СЭ *n*-CdS/*p*-CdTe приводит к росту фотовольтаических параметров (в частности тока короткого замыкания и напряжения холостого хода на 25%.) из-за уменьшения плотности поверхностных состояний на границе раздела CdS/CdTe,
2. Исследование ВАХ гетероструктур CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe при различных мощностях светого потока, показали пересечение световых прямых ветвей ВАХ с темновой характеристикой за счет уменьшения последовательного сопротивления изготовленных структур.
3. Исследование интегральных характеристик фоточувствительности ГП CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe показало, что с ростом интенсивности светого потока, ток короткого замыкания увеличивается линейно, а напряжение холостого хода стремится к насыщению.
4. Квантовый выход гетероструктуры CdS/CdO/CdTe составляет 0,82-0,84 в области длин волн 0,52- 0,86 мкм.

5. Получены и исследованы гетероструктуры CdS/CdO/CdTe с промежуточным диэлектрическим слоем со следующими энергетическими параметрами: U_{xx} = 0,800-0,824 В, $J_{кз}$=20-26.5 мА/см^2, FF=0,490-0,590, η=9,8-13,3 %.

6. Предложена энергетическая диаграмма гетероструктуры CdS/CdO/CdTe, которая отражает механизм фотовольтаического эффекта в данном гетеропереходе.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

В ходе проведения данной работы были рассмотрены электрофизические свойства пленок CdS, CdTe, полученные методом квазизамкнутого объёма, и СЭ на их основе с введением на границе раздела CdS/CdTe изолирующего нанослоя *i*-CdO, полученного методом магнетронного распыления, для повышения эффективности СЭ. Основные результаты, полученные в диссертационной работе:

1. На основе рентгеноструктурных, оптических, морфологических, электрофизических исследований определены оптимальные режимы получения пленок CdS и CdTe методом квазизамкнутого обьема, с высоким совершенством кристаллической структуры исследуемых слоев. Оптимальные технологнические режимы для слоёв CdS: $T_{исп}$=630 °C, $T_{под}$=340 °C, а для CdTe, $T_{исп}$=580 °C, $T_{под}$=340 °C.
2. Разработана методика формирования СЭ CdS/CdTe, состоящего из прозрачного токопроводящего слоя на основе оксида индия-олова (ITO), слоя CdS толщиной 200-500 нм, базового активного слоя CdTe толщиной 8-10 мкм и заднего контакта на основе Te/Ni или Sb_2Te_3/Ni.
3. Отработана методика получения диэлектрического нанослоя CdO методом магнетронного распыления на постоянном токе из мишени Cd в атмосфере чистого кислорода. Скорость нанесения пленки CdO равна 5Å/s. Оптимальный режим нанесения пленки CdO составляет $I_{разряд}$=10 мА, давление O_2 в камере 10^{-3} мбар, время нанесения слоя 18-20 с.
4. Разработан технологической маршрут поэтапного изготовления СЭ тыльной конфигурации на основе структуры стекло/ITO/*n*-CdS/CdO/*p*-CdTe/ Ni.
5. Оптимизирован режим “хлоридной” и термической обработки CdTe который позволяет получить пленки кубической структуры цинковой обманки и размером зерен почти на порядок (от несколько десятков до нескольких сотен нанометров) больше, чем без данной обработки. В итоге, процесс хлорирования приводит к увеличению эффективности СЭ.
6. Исследованы темновые вольтамперные характеристики и вольтфарадные характеристики изготовленных СЭ. Емкостной диффузионный потенциал, несколько выше чем токовый как для СЭ CdS/CdTe, так и для СЭ CdS/CdO/CdTe. Показано, что концентрация некомпенсированной акцепторной примеси в CdS/CdO/CdTe при частоте 0.1 MHz имеет значение $3.8 \cdot 10^{13}$ см$^{-3}$, а для ГП CdS/CdTe - $1.1 \cdot 10^{13}$ см$^{-3}$, плотность поверхностных состояний Nss = 3.5 10^{14} см$^{-2}$ для ГП CdS/CdTe и N_{ss} = 9.2 10^{13} см$^{-2}$ для ГП CdS/CdO/CdTe,

7. Механизм токопрохождения при прямых смешениях для ГП CdS/CdTe и CdS/CdO/CdTe обусловлен генерацией-рекомбинацией носителей в области объемного заряда, а при обратных смешениях ток обусловлен поверхностными утечками.

8. Адмиттанс-спектроскопия выявляет для CdS/CdTe два дефектных уровня с энергиями ионизации 0,20 эВ и 0,43 эВ, а в гетероструктуре CdS/CdO/CdTe только уровень с энергией 0,22 эВ.

9. Установлено, что введение нанослоя CdO между слоями CdS и CdTe приводит к росту фотовольтаических параметров (в частности тока короткого замыкания и напряжения холостого хода) на 25-30 % и внешнего квантового выхода в пределах 0,80-0,75 в гетероструктуре CdS/CdO/CdTe.

10. Получены и исследованы гетероструктуры CdS/CdO/CdTe с промежуточным диэлектрическим слоем со следующими энергетическими параметрами: U_{xx}= 0,800-0,824 В, $J_{кз}$=26,5мА/см^2, FF=0,490-0,590, η = 9,8-13,3%.

Учитывая вышеизложенные выводы, можно сделать следующие рекомендации:

Солнечные элементы на базе пленок CdS/CdTe перспективны для широкомасштабного наземного применения благодаря устойчивости этого полупроводникового соединения к разложению, высокой эффективности фотоэлектрического преобразования солнечной энергии, низкой материало- и энергоемкости их промышленного производства. Солнечные панели CdS/CdTe особенно подходят для крупномасштабных солнечных проектов, предлагая убедительное сочетание экономической эффективности, хорошей эффективности, близкой к эффективности продуктов на основе кремния, и более простого производственного процесса, который обеспечивает быстрое массовое производство.

Солнечные панели CdS/CdTe также идеально подходят для работы в условиях высоких температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. CHEN, J., LI, X., JIA, R., TANG, Y., ZHANG, D., GUO, C., ZHU, H., GAO, Z. Sulfonate groups assisted texturing for efficient monocrystalline silicon solar cells. In: Solar *Energy Materials and Solar Cells*. 2023, nr 254, pp. 112250. DOI: 10.1016/j.solmat.2023.112250
2. GALLENI, L., FIRAT, M., RADHAKRISHNAN, H.S., DUERINCKX, F., TOUS, L. AND POORTMANS, J. Mechanisms of charge carrier transport in polycrystalline silicon passivating contacts. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2021, nr 232, pp. 111359.
3. AL-Qassem, Amjad. A comparative analysis of silicon and cadmium telluride based solar cells. In: *Studia Universitatis,* 2016, nr 2(92), pp. 18-21. ISSN 1857-2073, ISSN online 2345-1033,
4. JENNY, D.A., BUBE, R. H. Semiconducting Cadmium Telluride. In: *Physical Review*. 1954, nr 96(5), pp. 1190–1191. DOI:10.1103/physrev.96.1190
5. CUSANO, D.A. CdTe solar cells and photovoltaic heterojunctions in II–VI compounds. In: *Solid-State Electronics*. 1963, nr 6(3), pp. 217–232. DOI:10.1016/0038-1101(63)90078-9
6. ROMEO, A., ARTEGIANI, E. CdTe-Based Thin Film Solar Cells: Past, Present and Future. In: *Energies*. 2021, nr 14(6), pp. 1684. DOI:10.3390/en14061684
7. TYAN, Y.S., PEREZ-ALBURNE, E.A. Efficient thin-film CdS/CdTe solar cells. In: *Conf. Rec. IEEE Photovoltaic Spec. Conf*. 1982, pp. 794.
8. BRITT, J., FEREKIDES, C. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. In: *Applied Physics Letters*. 1993, nr 62(22), pp. 2851–2852. DOI:10.1063/1.109629
9. WU, X., KEANE, J.C., DHERE, R.G., DEHART, C., ALBIN, D.S., DUDA, A., GESSERT, T.A., ASHER, S., LEVI, D.H., SHELDON, P. 16.5%-efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell. In: Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Dover. 2001, pp. 995-999.
10. HE, S., LU, H., LI, B., ZHANG, J., ZENG, G., WU, L., … FENG, L. Study of CdTe/ZnTe composite absorbing layer deposited by pulsed laser deposition for CdS/CdTe solar cell. In: *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2017, nr 67, pp. 41–45. DOI: 10.1016/j.mssp.2017.05.009
11. *The 10 Stories That Defined Energy Storage in 2017*. Disponibil: https://www.greentechmedia.com/articles/read/first-solar-hits-record%2022.1conversion%20efficiency%20for%20CdTe%20solar%20cell
12. SZE, S. *Physics of Semiconductor Devices*. New York: JOHN WILEY & SONS, INC., 1981. 392 p. ISBN 978-0470-53794-7

13. КОСЯЧЕНКО, Л. А., САВЧУК, А.И., ГРУШКО, Е.В. Влияние толщины поглощающего слоя на эффективность солнечного элемента CdS/CdTe. In: *ФТП*. 2009, nr 43(8), pp.1060-1064.
14. MOHAMED, H.A., HADIA, N.M.A. Improvement in the Efficiency of Thin Film CdS/CdTe Solar Cells Using Different TCO Materials. In: *International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM2013)*. 2014, pp. 107–118. DOI: 10.1007/978-3-319-05521-3_14
15. FANG, Z., WANG, X.C., WU, H.C., ZHAO, C.Z. Achievements and Challenges of CdS/CdTe Solar Cells. In: *International Journal of Photoenergy*. 2011, pp. 1–8. DOI: 10.1155/2011/297350
16. Адирович, И., Габов, Ю.М., Ягудаев, Г.П. Фотоэлектрические явления в пленочных диодах с гетеропереходов CdS-CdTe. Физика и техника полупроводников, 1969,т.3, в.1,с.81-85
17. DUROSE, K., EDWARDS, P.R., HALLIDAY, D.P. Materials aspects of CdTe/CdS solar cells. In: *Journal of Crystal Growth*. 1999, nr 197(3), p. 733–742. DOI:10.1016/s0022-0248(98)00962-2
18. *First Solar: First Solar Sets World Record for CdTe Solar PV Efficiency*. © 2023 [citat 26.07.2011]. Disponibil: https://investor.firstsolar.com/news/press-release-details/2011/First-Solar-Sets-World-Record-for-CdTe-Solar-PV-Efficiency/default.aspx
19. GREEN, M. A., DUNLOP, E. D., HOHL-EBINGER, J., YOSHITA, M., KOPIDAKIS, N., & HAO, X. Solar cell efficiency tables (version 56). In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2020, nr 28(7), pp. 629–638. DOI:10.1002/pip.3303
20. *NREL. Best research-cell efficiency chart.* National Renewable Energy Laboratory, Disponibil: https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html
21. *NREL. Champion photovoltaic module efficiency chart*. National Renewable Energy Laboratory, Disponibil: https://www.nrel.gov/pv/module-efficiency.html
22. REESE, M. O., GLYNN, S., KEMPE, M. D., MCGOTT, D. L., DABNEY, M. S., BARNES, T. M., … HAEGEL, N. M. Increasing markets and decreasing package weight for high-specific-power photovoltaics. In: *Nature Energy*. 2018, nr 3(11), pp. 1002–1012. DOI:10.1038/s41560-018-0258-1
23. RAVICHANDRAN, K., PHILOMINATHAN, P. Comparative study on structural and optical properties of CdS films fabricated by three different low-cost techniques. In: *Applied Surface Science*. 2009, nr 255(11), pp. 5736–5741. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.12.076

24. LEE, J. Comparison of CdS films deposited by different techniques: Effects on CdTe solar cell. In: *Applied Surface Science*. 2005, nr 252(5), pp. 1398–1403. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.02.110
25. FEREKIDES, C.S., MARINSKIY, D., VISWANATHAN, V., TETALI, B., PALEKIS, V., SELVARAJ, P., MOREL, D.L., TELALI, B., PALEKIS, V., SELVARAJ, P. High efficiency CSS CdTe solar cells. In: *Thin Solid Films*. 2000, nr 361(262), pp. 520–526.
26. ROMEO, N., BOSIO, A., & ROMEO, A. An innovative process suitable to produce high-efficiency CdTe/CdS thin-film modules. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2010, nr 94(1), pp. 2–7. DOI: 10.1016/j.solmat.2009.06.001
27. ГРИНЬ Г.И., КОЗУБ П.А., ПАНЧЕВА А.М. Особенности создания технологии изготовления фотоэлектрических преобразователей на основе CdS. In: *Восточно – Европейский журнал передовых технологий*. 2008, nr 2(35).
28. OUACHTARI, F., RMILI, A., ELIDRISSI, B., BOUAOUD, A., ERGUIG, H., ELIES, P. Influence of Bath Temperature, Deposition Time and S/Cd Ratio on the Structure, Surface Morphology, Chemical Composition and Optical Properties of CdS Thin Films Elaborated by Chemical Bath Deposition. In: *Journal of Modern Physics*. 2011, nr 02(09), pp. 1073–1082. DOI: 10.4236/jmp.2011.29131
29. CHALIL, F., TAHA, W., KASSEM, S. Preparation and investigation Structural properties of thin layers CdS and CdTe. In: *Basrah University, Basrah journal of science*. 2012, nr 30, pp. 28 – 37.
30. BOSIO, A., ROSA, G., ROMEO, N. Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar cells. In: *Solar Energy*. 2018, pp. 1-13. DOI: 10.1016/j.solener.2018.01.018
31. RUBIO, S., PLAZA, J. L., DIÉGUEZ, E. (2014). Influence of CdS deposition technique for CdS/CdTe solar cells applications. In: *Journal of Crystal Growth*. 2014, nr 401, pp. 550–553. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.03.0
32. ROMEO, A., BÄTZNER, D., ZOGG, H., VIGNALI, C., TIWARI, A. (2001). Influence of CdS growth process on structural and photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2001, nr 67(1-4), pp. 311–321. DOI: 10.1016/s0927-0248(00)00297-x
33. ZAITSEV, R.V., KIRICHENKO, M.V., MIGUSHCHENKO, R.P., VESELOVA, N.V., KHRYPUNOV, G.S., DOBROZHAN, A.I., ZAITSEVAL.V. Structure and Properties of the Cadmium Sulfide Films Received by Magnetron Dispersion Method. In: *Journal of nano- and electronic physics*. 2017. Nr 9(6), pp. 06020-1-06020-5.

34. PERRENOUD, J., KRANZ, L., BUECHELER, S., PIANEZZI, F., & TIWARI, A. N. The use of aluminium doped ZnO as transparent conductive oxide for CdS/CdTe solar cells. In: *Thin Solid Films*. 2011, nr 519(21), pp. 7444–7448. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.12.234
35. RAZYKOV, T. M., FEREKIDES, C. S., MOREL, D., STEFANAKOS, E., ULLAL, H. S., & UPADHYAYA, H. M. Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. In: *Solar Energy*. 2011, nr 85(8), pp. 1580–1608. DOI: 10.1016/j.solener.2010.12.002
36. RAZYKOV, T. M., AMIN, N., ALGHOUL, M. A., ERGASHEV, B., FEREKIDES, C. S., GOSWAMI, Y., … ULLAL, H. S. Effect of the composition on physical properties of CdTe absorber layer fabricated by chemical molecular beam deposition for use in thin film solar cells. In: *Journal of Applied Physics*. 2012, nr 112(2), pp. 023517. DOI: 10.1063/1.4739277
37. ROMEO, N., BOSIO, A., TEDESCHI, R., ROMEO, A., CANEVARI, V. A highly effcient and stable CdTe/CdS thin film solar cell. In: *Sol. Energy Mater. Solar Cells*. 1999, nr 58, pp. 209-218.
38. КОСЯЧЕНКО, Л.А. Проблемы эффективности фотоэлектрического преобразования в тонкопленочных солнечных элементах CdS/CdTe, In: *ФТП*. 2006, nr 6, pp. 730-746.
39. BRUS, V. V. Open-circuit analysis of thin film heterojunction solar cells. In: *Solar Energy*. 2012, nr 86(5), pp. 1600–1604. DOI: 10.1016/j.solener.2012.02.022
40. ХРИПУНОВ, Г.С., ЧЕРНУХ, Е.П., КОВТУН Н.А., БЕЛОНОГОВ, Е.К., Гибкие солнечные модули на основе сульфида и теллурида кадмия. In: *ФТП*. 2009, nr 8(43), pp. 1084.
41. ENRÍQUEZ, J. CdTe/CdS Solar cells on flexible molybdenum substrates. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2004, nr 82(1-2), pp. 307–314. DOI: 10.1016/j.solmat.2004.02.017
42. BRUS, V. V., ILASHCHUK, M. I., KOVALYUK, Z. D., MARYANCHUK, P. D., & ULYANYTSKY, K. S. Electrical and photoelectrical properties of photosensitive heterojunctions n-TiO2/p-CdTe. In: *Semiconductor Science and Technology*. 2011, nr 26(12), pp. 125006. DOI: 10.1088/0268-1242/26/12/125006
43. MANCINI, A. M., PIERINI, P., VALENTINI, A., VASANELLI, L., QUIRINI, A. ZnO/CdTe heterojunctions prepared by r.f. sputtering. In: *Thin Solid Films*. 1985, nr 124(1), pp. 85–92. doi:10.1016/0040-6090(85)90032-x
44. THUTUPALLI, G. K. M., & TOMLIN, S. G. (1976). The optical properties of thin films of cadmium and zinc selenides and tellurides. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1976, nr 9(11), pp. 1639–1646. DOI: 10.1088/0022-3727/9/11/010

45. BARANBO, K.H., ASAAD, I. MAYAAKH, K.H. Optical and Structural Properties of Thermally Evaporated CdTe Thin Layers. In: *Damascus University Journal For Basic Sciences*. 2011, 27(2), pp. 181 – 190.
46. BARBE, DIXMIER, J., COHEN- SOLAL, G., SHELLA, C. MARTIN, J.C., Proc. Workshop on the II-VI Solar Cells and similar Compounds, Montpellier (September 1979).
47. HUBER, W., LOPEZ-OTERO, A. (1979). The electrical properties of CdTe films grown by hot wall epitaxy. In: *Thin Solid Films*. 1979, nr 58(1), pp. 21–27. DOI: 10.1016/0040-6090(79)90201-3
48. GU, H., REN, A., ZHANG, J., LI, K., LI, C., WANG, W., & XU, H. The study of oxygen concentration in the CdTe thin film prepared by vapor transport deposition for CdTe photovoltaic devices. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017, nr pp. 28(13), 9442–9449. DOI: 10.1007/s10854-017-6686-z.
49. DEIVANAYAKI, S., JAYAMURUGAN, P., MARIAPPAN, R., PONNUSWAMY, V. Optical and structural characterization of cdte thin films by chemical bath deposition technique. In: *Chalcogenide Letters*. 2010, nr 7(3), PP. 159-163.
50. Мамед, Г. Исследование процесса трансформации тонких пленок CdS к CdTe, In: *Естественные и математические науки в современном мире*. 2015, nr 9(33).
51. BONNET, D. (1992). The CdTe thin film solar cell - an overview. In: *International Journal of Solar Energy*. 1992, nr 12(1-4), pp. 1–14. DOI: 10.1080/01425919208909746
52. Штольц, А. К., Медведев, А.И., Курбатов, Л.В. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах: учебное электронное текстовое издание /Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 23 с.
53. BONNET, D., HENRICHS, B., RICHTER, H. High rate deposition of high quality CdTe films for high efficiency solar cell. In: *Proceedings of the Twenty Second IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 1991, pp. 1165–1168.
54. BOSIO, A., ROMEO, N., MAZZAMUTO, S., CANEVARI, V. (2006). Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications. In: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2006, nr 52(4), pp. 247–279. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2006.09.001 10
55. POTLOG, T., SPALATU, N., MATICIUC, N., HIIE, J., VALDNA, V., MIKLI, V., & MERE, A. (2011). Structural reproducibility of CdTe thin films deposited on different substrates by close space sublimation method. In: *Physica Status Solidi (a)*. 2011, nr 209(2), pp. 272–276. DOI: 10.1002/pssa.201127123

56. IKEGAMI, S. CdS/CdTe solar cells by the screen-printing-sintering technique: Fabrication, photovoltaic properties and applications. In: *Solar Cells*. 1988, nr 23(1-2), pp. 89–105. DOI: 10.1016/0379-6787(88)90009-9
57. БАРАНЮК, В.Е., МАХНИЙ, В.П. Электрические и фотоэлектрические свойства гетеропереходов сульфид-теллурид кадмия. In: *ФТП*. 1991, nr 25(2), pp. 217-221.
58. КОСЯЧЕНКО, Л.А., MATHEW, Х., МОТУЩУК, В.В., СКЛЯРЧУК, В.М. Генерационно- рекомбинационный механизм переноса заряда в тонкопленочном гетеропереходе CdS/CdTe. In: *ФТП*. 2005, nr 39(5), pp. 569.
59. ИЛЬЧУК, Г.А., КУСЬНЭЖ, В.В., РУДЬ, В.Ю., РУДЬ, Ю.В., О.П. ШАПОВАЛ, О.П., ПЕТРУСЬ, Р.Ю. Фоточувствительность гетеропереходов n-CdS/ p-CdTe, полученных химическим поверхностным осаждением CdS. In: *ФТП*. 2010, nr 44(3), pp.335.
60. MCCANDLESS, B.E., SHAFARMAN, W.N. Chemical Surface Deposition of Ultra-Thin Cadmium Sulfide Films for High Performance and High Cadmium Utilization. In: *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion," 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of*. 2003, pp.562.
61. POTLOG, T., SPALATU, N., FEDOROV, V., MATICIUC, N., ANTONIUC, C., BOTNARIUC, V, VALDNA, V. (2011). The performance of thin film solar cells employing photovoltaic ZnSe/CdTe, CdS/CdTe and ZnTe/CdTe heterojunctions. In: *37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 2011, pp. 001365. DOI: 10.1109/pvsc.2011.6186211
62. VATAVU, S. A., GASIN, P. A., FEREKIDES, C. S., CARAMAN, M. I., (2007). Photocurrent Spectral Distribution and Relaxation in CdS/CdTe Heterojunctions. In: *MRS Proceedings*. 2007, pp. 1012. DOI: 10.1557/proc-1012-y03-31
63. VATAVU, S., ROTARU, C., FEDOROV, V., STEIN, T. A., CARAMAN, M., EVTODIEV, I., RUSU, M. A comparative study of (ZnO, In2O3: SnO2, SnO2)/CdS/CdTe/(Cu/)Ni heterojunctions. In: *Thin Solid Films*. 2013, nr 535, pp. 244–248. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.11.105
64. Al-HAMDANI, KADHIM, A.A., MOHAMED, GHUSON H., AL-MIZBAN, ENAS S.Y. Study the Effect of Thermal Treatment and Variation of CdS Thickness on Structural Properties of CdS/CdTe Heterojunction. In: *J. of university of Anbar for pure science*. 2010, nr 4(1), pp. 1-6.
65. HAN, J., SPANHEIMER, C., HAINDL, G., FU, G., KRISHNAKUMAR, V., SCHAFFNER, J., JAEGERMANN, W. Optimized chemical bath deposited CdS layers for the improvement of CdTe solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011, nr 95(3), pp. 816–820. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.10.027

66. ROSE, D. H., HASOON, F. S., DHERE, R. G., ALBIN, D. S., RIBELN, R. M., LI, X.S., MAHATHONGDY, Y., GESSERT, J. A. SHELDON, P. Fabrication procedures and process sensitivities for CdS/CdTe solar cells. In: *Prog. Photovolt: Research Appl*. 1999, nr 7, pp. 331.
67. AKHLAGHI, M. H., MOHAMMADI, M. R. Dependence of photovoltaic performance of solvothermally prepared CdS/CdTe solar cells on morphology and thickness of window and absorber layers. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2013, nr 24(9), pp. 3564–3574. DOI: 10.1007/s10854-013-1286-z
68. MOUTINHO, H. R., AL-JASSIM, M. M., ABULFOTUH, F. A., LEVI, D. H., DIPPO, P. C., DHERE, R. G., KAZMERSKI, L. L. Studies of recrystallization of CdTe thin films after CdCl/sub 2/ treatment [solar cells]. In: *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 1997. Pp. 1-4. DOI: 10.1109/pvsc.1997.654120
69. RAMI, M., BENAMAR, E., FAHOUME, M., CHRAIBI, F., ENNAOUI, A.M.J. Effect of heat-treatment with CdCl2 on the electrodeposited CdTe/CdS heterojunction. In. *Condens. Matter*. 2000, nr 3, pp. 66–70.
70. SCHAFFNER, J., MOTZKO, M., TUESCHEN, A., SWIRSCHUK, A., SCHIMPER, H.-J., KLEIN, A., … JAEGERMANN, W. 12% efficient CdTe/CdS thin film solar cells deposited by low-temperature close space sublimation. In. *Journal of Applied Physics*. 2011, nr 110(6), pp. 064508. DOI: 10.1063/1.3639291
71. DHARMADASA, I. (2014). Review of the $CdCl_2$ Treatment Used in CdS/CdTe Thin Film Solar Cell Development and New Evidence towards Improved Understanding. In: *Coatings*. 2014, nr 4(2), pp. 282–307. DOI: 10.3390/coatings4020282
72. DHARMADASA, I., ALAM, A.E. Review How to Achieve Efficiencies beyond 22.1% for CdTe-Based Thin-Film Solar Cells. In: *Energies*. 2022, nr15, pp. 9510.
73. BIRKMIRE, R. W., ESER, E. POLYCRYSTALLINE THIN FILM SOLAR CELLS:Present Status and Future Potential. In: *Annual Review of Materials Science*. 1997, nr 27(1), pp. 625–653. DOI: 10.1146/annurev.matsci.27.1.625
74. AGOSTINELLI, G., BÄTZNER, D. L., BURGELMAN, M. (2003). A theoretical model for the front region of cadmium telluride solar cells. In: *Thin Solid Films*. 2003, nr 431-432, pp. 407–413. DOI: 10.1016/s0040-6090(03)00263-3
75. SAH, C., NOYCE, R., SHOCKLEY, W. Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics. In: *Proceedings of the IRE*. 1957, nr 45(9), pp. 1228–1243. DOI: 10.1109/jrproc.1957.278528
76. КОСЯЧЕНКО, Л.А., РАРЕНКО, И.М., ЗАХАРЧУК, З.И., СКЛЯРЧУК, В.М., СКЛЯРЧУК, Е.Ф., СОЛОНЧУК, И.В., КАБАНОВА, И.С., МАСЛЯНЧУК, Е.Л.

Электрические свойства поверхностно-барьерных диодов на основе CdZnTe. In: *ФТП*. 2003, nr 37, pp. 238.

77. МУЗАФАРОВА, С.А., МИРСАГАТОВ, Ш.А., ЖАНОБЕРГАНОВ, Ж. Механизм переноса тока в гетеропереходах nCdS/pCdTe. In: *ФТТ*. 2007, nr 49 (6), pp. 1111-1116.
78. BAYHAN, H., KAVASOĞLU, A. S. Tunnelling enhanced recombination in polycrystalline CdS/CdTe and CdS/Cu(In,Ga)Se2 heterojunction solar cells. In: *Solid-State Electronics*. 2005, nr 49(6), pp. 991–996. DOI: 10.1016/j.sse.2005.03.012
79. OU, S. S., STAFSUDD, O. M., BASOL, B. M. Current transport mechanisms of electrochemically deposited CdS/CdTe heterojunction. In: *Solid-State Electronics*. 1984, nr 27(1), pp. 21–25. DOI: 10.1016/0038-1101(84)90088-1
80. PHILLIPS, J.E., BIRKMIRE, R.W., MCCANDLESS, B.E., MEYERS, P.V., SHAFARMAN, W.N. Polycrystalline heterojunction solar cells: a device perspective. In: *Phys Status Solidi B*. 1996, nr 194, pp. 31–39.
81. ХРИПУНОВ, Г.С., Влияние тыльного контакта на электрические свойства плёночных солнечных элементов на основе CdS/CdTe. In: *ФТП*. 2006, nr 40(1), pp. 117-121.
82. TIWARI, A. N., KHRYPUNOV, G., KURDZESAU, F., BÄTZNER, D. L., ROMEO, A., & ZOGG, H. CdTe solar cell in a novel configuration. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2004, nr 12(1), pp. 33–38. DOI: 10.1002/pip.525
83. REYNOLDS, R. A., BRAU, M.J., KRAUS, H., ET AL, In: *Phys. Chem. Sol. Suppl*. 1971, nr 42, pp. 511.
84. МИЗЕЦКАЯ, Л.Д., БУДЕННАЯ, Н.Д., ОЛЕЙНИК, Н.Д., Физико-химические основы синтеза полупроводниковых монокристаллов. Киев. In: *Наук. Думка*. 1975, pp. 30-40.
85. МУЗАФАРОВА, С.А., МИРСАГАТОВ, Ш.А., ЖАНОБЕРГАНОВ, Ж. Механизм переноса тока в гетеропереходах nCdS/pCdTe. In: *ФТТ*. 2007, nr 49 (6), pp. 1111-1116.
86. POTLOG, T., SPALATU, N., MERE, A., HIIE, J., MIKLI, V. (2011). A Comparative Study of the Thin-Film CdTe Solar Cells with ZnSe/TCO and the CdS/TCO Buffer Layers. In: *MRS Proceedings*. 2011, nr 1324, pp. 51-56. DOI: 10.1557/opl.2011.1345
87. BAYHAN, H., KAVASOĞLU, A. S. Tunnelling enhanced recombination in polycrystalline CdS/CdTe and CdS/Cu(In,Ga)Se2 heterojunction solar cells. In: *Solid-State Electronics*. 2005, nr 49(6), pp. 991–996. DOI: 10.1016/j.sse.2005.03.012
88. OU, S. S., STAFSUDD, O. M., BASOL, B. M. Current transport mechanisms of electrochemically deposited CdS/CdTe heterojunction. In: *Solid-State Electronics*. 1984, nr 27(1), pp. 21–25. DOI: 10.1016/0038-1101(84)90088-1

89. ERCELEBI, C., BRINKMAN, A. W., FURLONG, T. S., WOODS, J. Current transport mechanisms in epitaxial CdS/CdTe heterojunctions. In: *Journal of Crystal Growth*. 1990, nr 101(1-4), pp. 162–166. DOI: 10.1016/0022-0248(90)90957-m
90. PAUDEL, N. R., XIAO, C., YAN, Y. (2014). Close-space sublimation grown CdS window layers for CdS/CdTe thin-film solar cells. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2014, nr 25(4), pp. 1991–1998. DOI: 10.1007/s10854-014-1834-1
91. PAUDEL, N. R., YAN, Y. Fabrication and characterization of high-efficiency CdTe-based thin-film solar cells on commercial SnO_2:F-coated soda-lime glass substrates. In: *Thin Solid Films*. 2013, nr 549, pp. 30–35. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.07.020
92. ALBIN, D. S., YAN, Y., AL-JASSIM, M. M. The effect of oxygen on interface microstructure evolution in CdS/CdTe solar cells. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2002, nr 10(5), pp. 309–322. DOI: 10.1002/pip.426
93. ROMEO, N., BOSIO, A., CANEVARI, V. The role of CdS preparation method in the performance of CdTe/CdS thin film solar cells. In: *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. 2003, nr 1, pp. 469–470.
94. Ferekides, C.S., Marinskiy, D., Viswanathan, V., Tetali, B., Palekis, V., Selvaraj, P., Morel, D.L. High efficiency CSS CdTe solar cell. In: *Thin Solid Films.* 2000, nr 361-362, pp. 520-526.
95. Siepchen, B., Drost, C., Späth, B., Krishnakumar, V., Richter, H., Harr, M., Morgner, H. (2013). Thin film CdTe solar cells by close spaced sublimation: Recent results from pilot line. In: *Thin Solid Films*. 2013, nr 535, pp. 224–228. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.11.083
96. БУБНОВ, Ю., ЛУРЬЕ, М., СТАРОС, Г., ФИЛАРЕТОВ, Г. *Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме*. Москва: Советское радио, 1975, 160 pp.
97. Ferekides, C.S., Marinskiy, D,, Marinskaya. S., Tetali, B., Oman, D., Morel, D.L. CDS films prepared by the close-spaced sublimation and their influence on CdTe/CdS solar cell performance. In: *Conference Record of the Ieee Photovoltaic Specialists Conference*. 1996, pp. 751-756.
98. ДРОЗДОВ, Ю.Р., МАСТЕРОВ, Д.В., ПАВЛОВ, С.А., ПАРАФИН, А.Е., П.А. ЮНИН, П.А. Особенности магнетронного напыления эпитаксиальных пленок YBCO для применений в устройствах сверхпроводниковой электроники. In: *Журнал технической физики*. 2015, nr 85(11), pp. 109-116.
99. МИРОНОВ, В. Л. *Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведени*. Нижний Новгород: Институт физики микроструктур. 2004, 114 pp.

100. ОИКАВА, Т., СИНДО, Д. *Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия*. Москва: Техносфера, 2006, 256 pp. ISBN: 5-94836-064-4

101. Криштал, М.М., Ясников, И.С., Полунин, В.И., Филатов, А.М., Ульяненков, А.Г. *Сканирующая электронная микроскопия ирентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения*. Москва: Техносфера, 2009, 208 pp.

102. ЗУБКОВ, В.И. *Диагностика полупроводниковых наногетероструктур методами спектроскопии адмиттанса.* СПб.: Элмор, 2007, 220 pp.

103. KUCHEROVA, O. V., ZUBKOV, V. I., TSVELEV, E. O., YAKOVLEV, I. N., & SOLOMONOV, A. V. Nondestructive diagnostics of nanoheterostructures with InGaN/GaN multiple quantum wells by thermal admittance spectroscopy. In: *Inorganic Materials*. 2011, nr 47(14), pp. 1574–1578. DOI: 10.1134/s0020168511140111

104. ZUBKOV, V. I., KUCHEROVA, O. V., BOGDANOV, S. A., ZUBKOVA, A. V., BUTLER, J. E., ILYIN, V. A., IKHAREV, A. L. Temperature admittance spectroscopy of boron doped chemical vapor deposition diamond. In: *Journal of Applied Physics*. 2015, nr 118(14), pp. 145703. DOI: 10.1063/1.4932664

105. IVANOVA, Y. V., ZUBKOV, V. I., & DEREVIANKO, O. V. (2018). Admittance Spectroscopy of Nanoheterostructures: Computer-Controlled Data Acquisition and Modeling of Emission Processes. In: *2018 International Multi-Conference on Industrial Engineering and Modern Technologies (FarEastCon)*. 2018, pp. 1-4. DOI: 10.1109/fareastcon.2018.8602897

106. ЗУБКОВ, О.В. КУЧЕРОВА, И.Н. ЯКОВЛЕВ, В.И. *Способ определения параметров полупроводниковых структур*. Рос. Федерация, 2010, brevet № 2437112.

107. CARDONA, M., HARBEKE, G. (1965). Optical Properties and Band Structure of Wurtzite-Type Crystals and Rutile. In: *Physical Review*. 1965, 137(5A), A1467–A1476. DOI: 10.1103/physrev.137.a1467

108. PANKOVE, J.I. *Optical Processes in Semiconductors*. New York: Prentice-Hall, 1971. 422 p.

109. POTLOG T. The production of new types of CdTe photovoltaic devices with high efficiency. In: *Advances in the II-VI Compounds Suitable for Solar Cell Applications*. 2014, pp. 87-122. ISBN 978-81-308-0533-7

110. GASHIN, P., GAGARA, L., INCULETS, I., FEDOROV, V., KETRUSH, P., AL-QASSEM, Amjad. Studies of the intermediate CdO layer influence on solar energy conversion in CdS/CdTe heterojunction. In: *Materials Science and Condensed Matter Physics*. 2014, pp. 273.

111. GASHIN, P., GAGARA, L., KETRUSH, P., INCULETS, I., FIODOROV, V., AL-QASSEM, AMJAD. Photoelectrical parameters of nCdS-pCdTe thin film solar cells with CdO buffer layer. In: *Moldavian Journal of the Physical Sciences*. 2016, nr. 1-2(15), pp. 54-59. ISSN 1810-648X

112. DE MELO, O., SÁNCHEZ, E., RODRÍGUEZ, H., DE ROUX, S., RÁBAGO-BERNAL, F., & RUIZ-GARCÍA, J. Low temperature growth of epitaxial CdSe thin films by an isothermal closed space sublimation technique using two elemental sources. In: *Materials Chemistry and Physics*. 1999, nr 59(2), pp. 120–124. DOI: 10.1016/s0254-0584(98)00243-0

113. CRUZ-CAMPA, J. L., ZUBIA, D. CdTe thin film growth model under CSS conditions. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2009, nr 93(1), pp. 15–18. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.02.012

114. ALAMRI, S. N. The growth of CdTe thin film by close space sublimation system. In: *Physica Status Solidi (a)*. 2003, nr 200(2), pp. 352–360. DOI: 10.1002/pssa.200306691

115. *First Solar: First Solar Sets New World Record for CdTe Solar Cell Efficiency*. © 2023 [citat 26.02.2013]. Disponibil: https://investor.firstsolar.com/news/press-release-details/2013/First-Solar-Sets-New-World-Record-for-CdTe-Solar-Cell-Efficiency/default.aspx

116. LOFERSKI, J. J. Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion. In: *Journal of Applied Physics*. 1956, nr 27(7), pp. 777–784. DOI: 10.1063/1.1722483

117. KURIBAYASHI, K., MATSUMOTO, H., UDA, H., KOMATSU, Y., NAKANO, A., IKEGAMI, S. Preparation of Low Resistance Contact Electrode in Screen Printed CdS/CdTe Solar Cell. In: *Japanese Journal of Applied Physics*. 1983, nr 22(12), pp. 1828–1831. DOI: 10.1143/jjap.22.1828

118. BONNET, D. HARR, M. Manufacturing of CdTe Solar Cells. In: *Proceedings of the 2nd World Conf. and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion*. 1998, nr 1, 397–402.

119. HALLIDAY, D., EGGLESTON, J., DUROSE, K. A study of the depth dependence of photoluminescence from thin film CdS/CdTe solar cells using bevel etched samples. In: *Thin Solid Films*. 1998, nr 322(1-2), pp. 314–318. DOI: 10.1016/s0040-6090(97)00917-6

120. DUROSE, K., EDWARDS, P. R., & HALLIDAY, D. P. Materials aspects of CdTe/CdS solar cells. In: *Journal of Crystal Growth*. 1999, nr 197(3), pp. 733–742. DOI: 10.1016/s0022-0248(98)00962-2

121. VALDNA, V., BUSCHMANN, F., & MELLIKOV, E. Conductivity conversion in CdTe layers. In: *Journal of Crystal Growth*. 1996, nr 161(1-4), pp. 164–167. DOI: 10.1016/0022-0248(95)00628-1

122. KEPHART, J. M., GEISTHARDT, R. M., & SAMPATH, W. S. Optimization of CdTe thin-film solar cell efficiency using a sputtered, oxygenated CdS window layer. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 2015, nr 23(11), pp. 1484–1492. DOI: 10.1002/pip.2578.

123. LORENZ, M. R., SEGALL, B., WOODBURY, H. H. Some Properties of a Double Acceptor Center in CdTe. In: *Physical Review*. 1964, nr 134(3A), pp. A751–A760. DOI: 10.1103/physrev. 134.a751

124. QI, B. Effects of Postdeposition Heat-Treatment on Morphology and Microstructure of CdTe Grown by Electrodeposition. In: *Journal of The Electrochemical Society*. 1996, nr 143(2), pp. 517. DOI: 10.1149/1.1836474

125. KARPOV, V. G., SHVYDKA, D., JAYAMAHA, U., COMPAAN, A. D. Admittance spectroscopy revisited: Single defect admittance and displacement current. In: *Journal of Applied Physics*. 2003, nr 94(9), pp. 5809–5813. DOI: 10.1063/1.1617363

126. AL-QASSEM, AMJAD. Effect of heat treatment in presence of $CdCl_2$ on the physical properties of pCdTe/nCdS heterojunction solar cells. In: *Studia Universitatis Moldaviae (Seria Ştiinţe Exacte şi Economice)*. 2016, nr. 7(97), pp. 166-169. ISSN 1857-2073.

127. ГАГАРА, Л., ГАШИН, П., ИНКУЛЕЦ, И., AL QASSEM, AMJAD, ФЕДОРОВ, В. Фотоэлектрические параметры солнечных элементов CdS – CdTe с нанометрическим слоем CdO. In: *Integrare prin cercetare şi inovare*. 2013, pp. 128-129. ISBN 978-9975-71-417-4

128. SONG, T., KANEVCE, A., SITES, J. R. Emitter/absorber interface of CdTe solar cells. In: *Journal of Applied Physics*. 2016, nr 119(23), pp. 233104. DOI: 10.1063/1.4953820

129. Batzner, D.L., Romeo, A., Zogg, H., Wendt, R., Tiwari, A.N., Development of efficient and stable back contacts on CdTe/CdS solar cells. Thin Solid Films V.387, Iss,2001, Pages 151-154.

130. BONNET, D. THE CdTe THIN FILM SOLAR CELL - AN OVERVIEW. In: *International Journal of Solar Energy*. 1992, nr 12(1-4), pp. 1–14. DOI: 10.1080/01425919208909746

131. РЫВКИН С. М. *Фотоэлектрические явления в полупроводниках*. Москва, 1963. 494

132. Елфимов, Л.Б., Иванов, П.А., ФТП, 28 (1), 161 (1994).

133. KOSYACHENKO, L. A., MATHEW, X., ROSHKO, V. Y., & GRUSHKO, E. V. Optical absorptivity and recombination losses: The limitations imposed by the thickness of absorber

layer in CdS/CdTe solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2013, nr 114, pp. 179–185. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.03.003

134. CAO, A., TAN, T., ZHANG, H., DU, Y., SUN, Y., & ZHA, G. Electronic structures and optical properties of the CdTe/CdS heterojunction interface from the first-principles calculations. In: *Physica B: Condensed Matter*. 2018, nr 545, pp. 323–329. DOI: 10.1016/j.physb.2018.06.035

135. BRUS, V.V. The effect of interface state continuum on the impedance spectroscopy of semiconductor heterojunctions. In: *Semiconductor Science and Technology*. 2013, nr 28(2), pp. 025013. DOI: 10.1088/0268-1242/28/2/025013

136. GURUMURUGAN, K., MANGALARAJ, D., NARAYANDASS, S. K., & NAKANISHI, Y. DC reactive magnetron sputtered CdO thin films. In: *Materials Letters* 1996, nr 28(4-6), pp. 307–312. DOI: 10.1016/0167-577x(96)00074-2

137. POTLOG, T. (2016). Thin-Film Photovoltaic Devices Based on A2B6 Compounds. In: *NanoScience and Technology*. 2016, nr 143–186. DOI: 10.1007/978-3-319-30198-3_5

138. MUNSHI, A. H., KEPHART, J. M., ABBAS, A., SHIMPI, T. M., BARTH, K. L., WALLS, J. M., SAMPATH, W. S. Polycrystalline CdTe photovoltaics with efficiency over 18% through improved absorber passivation and current collection. In*: Solar Energy Materials and Solar Cells*. nr 176, pp. 9–18. DOI: 10.1016/j.solmat.2017.11.031

139. SOLOVAN, M. M., BRUS, V. V., MARYANCHUK, P. D., ILASHCHUK, M. I., RAPPICH, J., NICKEL, N., ABASHIN, S. L. Fabrication and characterization of anisotype heterojunctions n-TiN/p-CdTe. In: *Semiconductor Science and Technology*. 2013, nr 29(1), pp. 015007. DOI: 10.1088/0268-1242/29/1/015007

140. KAVANAGH, S. R., WALSH, A., SCANLON, D. O. Rapid Recombination by Cadmium Vacancies in CdTe. In: *ACS Energy Letters*. pp. 1392–1398. DOI: 10.1021/acsenergylett.1c00380

141. ARTEGIANI, E., LEONCINI, M., BARBATO, M., MENEGHINI, M., MENEGHESSO, G., CAVALLINI, M., ROMEO, A. Analysis of magnesium zinc oxide layers for high efficiency CdTe devices. In: *Thin Solid Films*. nr 672, pp. 22–25. DOI: 10.1016/j.tsf.2019.01.004

142. BURST, J. M., DUENOW, J. N., ALBIN, D. S., COLEGROVE, E., REESE, M. O., AGUIAR, J. A., METZGER, W. K. CdTe solar cells with open-circuit voltage breaking the 1 V barrier. In: *Nature Energy*. nr 1(3), pp. 16015. DOI: 10.1038/nenergy.2016.15

143. ЗУБКОВ, В.И. Спектроскопия Адмиттанса – эффективный метод диагностики полупроводниковых квантоворазмерных структур. In*: Приложение к журналу «Вестник РГРТУ»*. 2009, nr 4.

144. OCHOA-LANDÍN, R., VIGIL-GALAN, O., VOROBIEV, Y. V., & RAMÍREZ-BON, R. Chemically-deposited Te layers improving the parameters of back contacts for CdTe solar cells. In: *Solar Energy*. nr 83(1), pp. 134–138. DOI: 10.1016/j.solener.2008.07.005

145. RAADIK, T., KRUSTOK, J., JOSEPSON, R., HIIE, J., POTLOG, T., & SPALATU, N. Temperature dependent electroreflectance study of CdTe solar cells. In: T*hin Solid Films*. nr 535, pp. 279–282. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.12.083

146. BASTOLA, E., BORDOVALOS, A. V., LEBLANC, E., SHRESTHA, N., REESE, M. O., & ELLINGSON, R. J. Doping of CdTe using CuCl2 Solution for Highly Efficient Photovoltaic Devices. In: *2019 IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. 2019, pp. 1846-1850. DOI: 10.1109/pvsc40753.2019.8980780

147. HERBERHOLZ, R., IGALSON, M., & SCHOCK, H. W. Distinction between bulk and interface states in CuInSe2/CdS/ZnO by space charge spectroscopy. In: *Journal of Applied Physics*. 1998, nr 83(1), pp. 318–325. DOI: 10.1063/1.366686

148. MAJOR, J., AL TURKESTANI, M., BOWEN, L., BROSSARD, M., LI, C., LAGOUDAKIS, P. AND DUROSE, K. A Low-Cost Non-Toxic Post-Growth Activation Step for CdTe Solar Cells. In: *Nature Communications*. 2016, nr 7.

149. CASTALDINI, A., CAVALLINI, A., FRABONI, B., FERNANDEZ, P., & PIQUERAS, J. Comparison of electrical and luminescence data for theAcenter in CdTe. In: *Applied Physics Letters*. 1996, nr 69(23), pp. 3510–3512. DOI: 10.1063/1.117228

150. KREMER, R. E., LEIGH, W. B. Deep levels in CdTe. In: *Journal of Crystal Growth*. 1988, nr 86(1-4), pp. 490–496. DOI: 10.1016/0022-0248(90)90764-c

151. MAGHOULI, M., ESHGHI, H. Studying the effect of deposition time on physical properties of CdTe thin films; Influence of CdTe electrical properties on CdS/CdTe heterojunction rectifying behavior. In: *Optic*. 2020, nr 218, pp. 165132. DOI: 10.1016/j.ijleo.2020.165132

152. SEYMOUR, F. H., KAYDANOV, V., OHNO, T. R., & ALBIN, D. Cu and CdCl2 influence on defects detected in CdTe solar cells with admittance spectroscopy. In: *Applied Physics Letters*. 2005, nr 87(15), pp. 153507. DOI: 10.1063/1.2099515

153. SHEPIDCHENKO, A.S., MIRBT, B., SANYAL, A., HAKANSSON, A. AND KLINTENBERG, M. Small Hole Polaron in CdTe: Cd-Vacancy Revisited. In: *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2013, nr 25.

154. GUL, R., MCCLOY, J.S., MURUGESAN, M., MONTAG, B. AND SINGH, J. Cl-Doped CdTe Crystal Growth for Medical Imaging Applications. In: *Crystals*. 2022, nr 12.

155. REISLOHNER, U., GRILLENBERGER, J. AND WITTHUHN, W. Band-Gap Level of the Cadmium Vacancy in CdTe. In: *Journal of Crystal Growth*. 1998, nr 184-185, pp. 1160-1164.

156. POTTER, M. D. G., HALLIDAY, D. P., COUSINS, M., & DUROSE, K. A study of the effects of varying cadmium chloride treatment on the luminescent properties of CdTe/CdS thin film solar cells. In: *Thin Solid Films*. 2000, nr 361-362, pp. 248–252. DOI: 10.1016/s0040-6090(99)00782-8

157. HOSCHL, P., GRILL, R., FRANC, J., MORAVEC, P. AND BELAS, E. Cl-Doping of Te-Rich CdTe: Complex Formation, Self-Compensation and Self-Purification from First Principle. In: *Materials Science and Engineering B*. 1993, nr 16, pp. 215.

158. POPOVYCH, V. D., VIRT, I. S., SIZOV, F. F., TETYORKIN, V. V., TSYBRII (IVASIV), Z. F., DARCHUK, L. O., ILASHCHUK, M. I. The effect of chlorine doping concentration on the quality of CdTe single crystals grown by the modified physical vapor transport method. In: *Journal of Crystal Growth*. 2007, nr 308(1), pp. 63–70. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.07.041

159. WEI, S.-H., & ZHANG, S. B. Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe. In: *Physical Review B*. 2002, nr 66(15), pp. 155211-1- 155211-10. DOI: 10.1103/physrevb.66.155211

160. LI, C., POPLAWSKY, J., PAUDEL, N., PENNYCOOK, T. J., HAIGH, S. J., AL-JASSIM, M. M., … PENNYCOOK, S. J. S–Te Interdiffusion within Grains and Grain Boundaries in CdTe Solar Cells. In: *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2014, nr 4(6), pp. 1636–1643. DOI: 10.1109/jphotov.2014.2351622

161. TAYLOR, A. A., MAJOR, J. D., KARTOPU, G., LAMB, D., DUENOW, J., DHERE, R. G., … MENDIS, B. G. A comparative study of microstructural stability and sulphur diffusion in CdS/CdTe photovoltaic devices. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015, nr 141, pp. 341–349. DOI: 10.1016/j.solmat.2015.06.010

162. KABIR, M. I., SHAHAHMADI, S. A., LIM, V., ZAIDI, S., SOPIAN, K., & AMIN, N. Amorphous Silicon Single-Junction Thin-Film Solar Cell Exceeding 10%Efficiency by Design Optimization. In: *International Journal of Photoenergy*. 2012, nr 2012, pp. 1–7. DOI: 10.1155/2012/460919

163. HOSSAIN, M. M., UL KARIM, M. M., BANIK, S., JAHAN, N. A., & MATIN, M. A. Design of a high efficiency ultrathin CdTe/CdS p-i-n solar cell with optimized thickness and doping density of different layers. In: *2016 International Conference on Advances in*

Electrical, Electronic and Systems Engineering (ICAEES). 2016. Pp. 305 - 308 DOI: 10.1109/icaees.2016.7888058

164. LINDSTRÖM, A., MIRBT, S., SANYAL, B., & KLINTENBERG, M. High resistivity in undoped CdTe: carrier compensation of Te antisites and Cd vacancies. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2015, nr 49(3), pp. 035101. DOI: 10.1088/0022-3727/49/3/035101
165. SOUNDARARAJAN, R., LYNN, K. G., AWADALLAH, S., SZELES, C., & WEI, S.-H. Study of defect levels in CdTe using thermoelectric effect spectroscopy. In: *Journal of Electronic Materials*. 2006, nr 35(6), pp. 1333–1340. DOI: 10.1007/s11664-006-0264-0
166. BECERRIL, M., ZELAYA-ANGEL, O., VARGAS-GARCÍA, J. R., RAMÍREZ-BON, R., & GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, J. Effects of Cd vacancies on the electrical properties of polycrystalline CdTe sputtered films. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2001, nr 62(6), pp. 1081–1085. DOI: 10.1016/s0022-3697(00)00284-5.
167. АНДРЕЕВ, В.М. Гетероструктурные солнечные элементы. In: *Физика и техника полупроводников*. 1999. nr 33(9), pp. 1035–1038.
168. КОНСТАНТИНОВ, О.В., МЕЗРИН, О.А. Влияние последовательного сопротивления диода Шоттки на его эффективную емкость. In: *Физика и техника полупроводников*. 1983, nr 7(2), pp. 305-311.
169. ГОЛЬДБЕРГ, Н.А., ИВАНОВ, О.В., ЛЬВОВА, Т.В., ЦАРЕНКОВ, В. Влияние последовательного сопротивления на характеристику емкость-напряжение поверхностно барьерной емкости In: *Физика и техника полупроводников*. 1983, nr 17(6), pp. 1068-1072.
170. ЛЕБЕДЕВ, А.А., СОБОЛЕВ, Н.А., ЭККЕ, В. Фотоемкость МДП структуры. In: *Физика и техника полупроводников.* 1981, nr 15(7), pp. 1438-1439.
171. НЕДЕОГЛО, Д.Д., СИМАШКЕВИЧ, А.В. *Электрические и люминесцентные свойства селенида цинка*. Кишинев, Штиинца, 1984, 150 pp.

ДЕКЛАРАЦИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ

Нижеподписавшийся, заявляю под личную ответственность, что материали, представленные в докторской диисертации, являются результатом личных научных исследований и разработок. Осознаю, что в противном случае, буду нести ответственность в соответствии с действующим законодательством.

Аль-Кассем Амджад

Подпись

Число

CURRICULUM VITAE

Фамилия Аль - Кассем
Имя Амджад
Дата рождения 25.04.1965
Место рождения Иордания
Гражданство Израиль, Иордания

ОБРАЗОВАНИЕ

1983 – 1984 Подготовительный факультет города Кишинёва для изучения русского языка

1984 – 1989 Молдавский Государственный Университет, Физический Факультет, Специальность: Физика и физика полупроводников,

2012–2025 Докторантура, Молдавский Государственный Университет,

Специальность: Физика и Инженерия Полупроводников.

ОБЛАСТЬ НАУЧНЫХ ИНТЕРЕСОВ

Исследование электрических и фотоэлектрических свойств полупроводниковых материалов, перспективных для использования в преобразователях солнечной энергетики.

ПРОФЕССИОНАЛЬНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

1989 - 1995 Преподаватель физики в старших школах в Иордании
1998 - 2004 Преподаватель физики в колледже ORANIM в Израили
С 1995 Преподаватель физики в старшой школе ORT OSAFIA в Израили

УЧАСТИЕ В КОНФЕРЕНЦИЯХ

2013 Научная конференция МГУ «Интеграция через исследования и инновации». Кишинев, Молдова, 26-28 сентября 2013 г, 128-129. ISBN 978-9975-71- 417-4

2014 7-я Международная конференция по материаловедению и физике конденсированных сред, MSCMP, Кишинев, Молдова, 16-19 сентября 2014 г.

2019 36th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition Proceedings. 2019, nr 1, pp. 673-677. ISBN: 978-1-7138-0353-9

2019 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering Proceedings. 2019, pp 707-711.

2020 Integrare prin cercetare științovare. SNE. 2020 Кишинев. Республика Молдавии 2020, pp 290-293. ISBN 978-9975-152-50-1

2022 EMRS: 2022 Spring Meeting. https://www.european-mrs.com/thin-film-chalcogenide-photovoltaic-materials-emrs-2

ПУБЛИКАЦИИ

По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, в том числе две статьи в национальных журналах и 4 в сборниках международных конференций

ЗНАНИЕ ЯЗЫКОВ

Арабский – родной, Иврит – очень хорошо, Русский – очень хорошо, Английский – хорошо.

КОНТАКТНЫЕ ДАННЫЕ

Адрес: дом. – Город Нешер, Израиль, улица Дерех ха Технион 32/37
раб. – посёлок Исфайи
Телефон: дом. – (+972) 048202445; моб. – (+972) 0545715618.
Электронный адрес: amjed1@walla.com

Приложение 1

Список опубликованных научных работ

1. **AL-QASSEM, AMJAD,** ГАГАРА, Л., ГАШИН, П., ИНКУЛЕЦ, Й., ФЕДОРОВ, В. Фотоэлектрические параметры солнечных элементов CdS – CdTe с нанометрическим слоем CdO. In: *Integrare prin cercetare şiinovare*. 2013, pp 128-129. ISBN 978-9975-71-417-4
2. **AL-QASSEM, AMJAD,** GASHIN, P., GAGARA, L., INCULETS, I., FEDOROV, V., CHETRUSH, P. Studies Of The Intermediate CdO Layer Influnce On Solar Energy Conversion In CdS/CdTe Heterojunction. In: *Abstracts book of the 7th International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, MSCMP*. 2014, pp. 273.
3. **AL-QASSEM, AMJAD,** GASHIN, P., GAGARA, L., KETRUSH, P., INCULETZ, I., FIODOROV, V. Photoelectrical parametrs of *n*CdS-*p*CdTe thin- film solar cells with a CdO buffer layer. In: *Moldavian Journal of The Physical Sciences*. 2016, nr 15(1-2), pp. 54- 59
4. **AL-QASSEM AMJAD** Effect of heat treatment in presence of $CdCl_2$ on the physical properties of pCdTe –nCdS heterojunction solar cells. In: *Studia Universitatis Moldaviae*. 2016, nr 7(97), pp. 166-169. ISSN 1857-2073, ISSN online 2345-1033
5. **AL-QASSEM, AMJAD**, FEDOROV, V., SUMAN, V., GAGARA, L., POTLOG, T. Improved photovoltaic parameters in CdTe solar cells by insertion of a i-CdO layer. In: *36th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition Proceedings.* 2019, nr 1, pp. 673-677. ISBN: 978-1-7138-0353-9
6. **AL-QASSEM, AMJAD,** GAGARA, L., FEDOROV, V., POTLOG, T. Comparative Study of the p-CdS/n-CdTe Photovoltaic Devices with Depleted Intrinsic Layer. In: *4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering Proceedings*. 2019, pp 707-711.
7. **AL-QASSEM, A.,** GAGARA, L., FEDOROV, V., LUNGU, I., POTLOG, T. The intermediate CdO layer influence on solar energy conversion in CdS/CdTe heterojunctions. In: *Integrare prin cercetare şiinovare*. SNE. 2020 Кишинев. Республика Молдавии 2020, pp 290-293. ISBN 978-9975-152-50-1
8. **AL-QASSEM, AMJAD**, SPALATU, N., FEDOROV, V., GAGARA, L., JOSEPSON, R., POTLOG,T. Sputtered CdO nanolayer as an interface engineering approach to CdTe solar cells. EMRS: 2022 Spring Meeting. https://www.european-mrs.com/thin-film-chalcogenide-photovoltaic-materials-emrs-2

Приложение 2



EU PVSEC 2019 09 - 13 September 2019
36th European PV Solar Energy Conference and Exhibition
Marseille Chanot Convention & Exhibition Centre • Marseille, France

Mr. Amjad Al Qassem
Ministry of education
Ministry of education
street : derech ha technion 32/37
36701 Nesher / H#efa
ISRAEL

Munich, 10/09/2019

Confirmation of Attendance

We hereby confirm that

Mr. Amjad Al Qassem
Ministry of education
Ministry of education
street : derech ha technion 32/37
36701 Nesher / H#efa
ISRAEL

has officially registered for and participated in the 36th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition taking place from 09/09/2019 to 13/09/2019 in Marseille, France.

Sincerely yours,

Susanne Schroll
WIP-Munich
Conference Organisation

ORGANISATION & COORDINATION OF THE EVENT

Address:
WIP Renewable Energies
Sylvensteinstr. 2
D – 81369 Munich, Germany

Tel +49 – 89 – 720 12 735
Fax +49 – 89 – 720 12 791

pv-conference@wip-munich.de
pv-exhibition@wip-munich.de

www.photovoltaic-conference.com
www.photovoltaic-exhibition.com

Приложение 3

