

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Юрченко Григорій Васильович

УДК 621.383:537.221

**ШИРОКОЗОННІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ ШАРИ
ZnO:Al, ITO ТА CdS В ПЛІВКОВИХ ФОТОЕЛЕКТРИЧНО АКТИВНИХ
ГЕТЕРОСИСТЕМАХ**

01.04.07 - фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми - 2003

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України, м. Харків.

Науковий керівник - Заслужений діяч науки та техніки України, доктор фізико-математичних наук, професор,

Бойко Борис Тимофійович,

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, завідуючий кафедрою фізичного матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,

Бєлов Олександр Григорович,

Харківський фізико-технічний інститут низьких температур ім. В.І.Веркіна НАН України,
старший науковий співробітник;

кандидат фізико-математичних наук, доцент,

Лопаткін Юрій Михайлович,

Сумський державний університет,
доцент кафедри загальної та експериментальної фізики.

Провідна установа - Харківський національний університет

ім. В.Н.Каразіна, кафедра фізики твердого тіла, Міністерства освіти і науки України.

Захист відбудеться “17” квітня 2003 року о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 55.051.02 при Сумському державному університеті за адресою 40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2, ауд.216, корпус ЕТ.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету.

Автореферат розісланий “15” березня 2003 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

А.С.Опанасюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Для вирішення енергетичних та екологічних проблем людства за собівартістю та енерговитратами на їх виробництво перспективними є плівкові фотоелектричні перетворювачі (ФЕП) сонячної енергії на основі шарів CuInSe_2 , CdTe і CuGaSe_2 . Тому зараз йде інтенсивний пошук шляхів збільшення їх ефективності. Величина коефіцієнта корисної дії (к.к.д.) ФЕП визначається ефективністю фотоелектричних процесів: генерацією, дифузією, дрейфом, поділом та збиранням генерованих під дією світла нерівноважних носіїв заряду. В усіх сучасних плівкових ФЕП для інтенсифікації фотоелектричних процесів використовується ефект широкозонного "вікна", який полягає у віддаленні області генерації нерівноважних носіїв заряду від поверхні, що освітлюється сонцем. Цей ефект реалізується шляхом використання в конструкції сонячного елемента шарів широкозонних напівпровідникових матеріалів. За широкозонний напівпровідниковий шар ФЕП із базовими шарами CuInSe_2 і CuGaSe_2 найчастіше використовуються одержані магнетронним розпиленням плівки ZnO:Al , а для ФЕП на основі CdTe - $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ІТО). На сьогоднішній день реалізовані вимоги до оптичних та електричних параметрів таких шарів на скляних підкладках: плівки ІТО та ZnO:Al повинні мати коефіцієнт прозорості (T) не менше ніж 86% і поверхневий електроопір (R_{\square}) не більше ніж 12 Ом/□.

Реалізація вищезазначених вимог при одержанні широкозонних шарів на скляних підкладках ще не може забезпечити оптимальність цих шарів для високоефективних ФЕП. Для конструкції "substrate" ФЕП (в яких базовий шар наноситься на непрозору підкладку) формування широкозонного напівпровідникового шару є однією з останніх технологічних операцій, а для "superstrate" ФЕП (в яких базовий шар наноситься на прозору підкладку, скрізь яку здійснюється освітлення базового шару) - однією з перших. Очевидно, для "substrate" ФЕП процес формування широкозонного шару за рахунок міжфазної взаємодії, що при цьому виникає в отриманих раніше сполучених шарах та дифузії, може негативно впливати на фотоелектричні властивості. Для "superstrate" ФЕП у процесі його подальшого формування можуть погіршуватися оптичні і електричні властивості плівкового широкозонного шару. Таким чином, розроблення широкозонних шарів для плівкових ФЕП являє собою фізичну проблему оптимізації властивостей фотоелектрично активної багатошарової плівкової гетеросистеми в умовах інтенсивної міжфазної та дифузійної взаємодій сполучених шарів. На сьогоднішній день систематичні експериментальні дослідження в цьому напрямку фізики твердого тіла не проводились. Поряд із прозорими та електропровідними шарами ІТО та ZnO:Al в плівкових ФЕП використовується широкозонний напівпровідниковий шар нелегованого сульфїду кадмію (CdS), фізична роль якого в конструкції ФЕП на сьогодні однозначно не визначена.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалася на кафедрі фізичного матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики відповідно до планових завдань науково-дослідного відділу Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" та у рамках міжнародних проектів:

1. "Розробити сонячні модулі на основі плівкових та гібридних ФЕП з к.к.д. до 10% для використання в ролі відновлюваних джерел енергії (1994-1996 р., ДРН 0195U014005).
2. "Фізичні основи одержання металевих та напівпровідникових плівкових матеріалів для електроніки та геліоенергетики" (1997-1999 р., ДРН 0197U001907).
3. "Highly Efficient Thin Film Solar Cells Based on Chalcogenide Semiconductors" (1995-1996, Contract INTAS-94-3998).
4. "Thin Film Solar Cells of Compound Semiconductors" (1997-1998, Contract 7IP050129 of Swiss National Science Foundation).
5. "Preparation of Chalcopyrite Thin Film and Solar Cells by Activated Deposition Method" (1997-1999, Contract INTAS-96-0206).

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи було розроблення фізичних основ матеріалознавчої оптимізації технології одержання широкозонних напівпровідникових шарів для плівкових фотоелектрично активних гетеросистем.

Для досягнення поставленої мети в роботі вирішувалися такі задачі:

1. Визначити фізичні закономірності впливу технологічних режимів неактивного магнетронного розпилення плівок ZnO:Al і ITO на їх фазовий склад і параметри кристалічної структури, оптичні та електричні властивості.
2. Визначити фізичні механізми впливу технологічних режимів формування шарів ZnO:Al з оптимальними оптичними та електричними властивостями на ефективність фотоелектричних процесів у "substrate" плівкових гетеросистемах на основі CuInSe₂.
3. Ідентифікувати фізичні механізми еволюції оптичних і електричних властивостей широкозонних напівпровідникових шарів у процесі формування фотоелектрично активних плівкових "superstrate" гетеросистем на основі CuGaSe₂ і CdTe.
4. Встановити фізичну роль широкозонного напівпровідникового шару CdS у "superstrate" плівкових фотоелектричних гетеросистемах на основі CdTe.
5. Провести матеріалознавчу оптимізацію умов одержання широкозонних напівпровідникових шарів для плівкових фотоелектрично активних "substrate" гетеросистем на основі CuInSe₂ і "superstrate" гетеросистем на основі CuGaSe₂ і CdTe.

Відповідно до мети *об'єктом дослідження* є фізичні процеси впливу технологічних рішень широкозонних напівпровідникових шарів на ефективність фотоелектрично активних плівкових багат шарових гетеросистем.

Предметом дослідження є установлення фізичного зв'язку умов магнетронного розпилення і режимів термічної обробки з кристалічною структурою, оптичними та електричними властивостями широкозонних шарів ZnO:Al, ITO, CdS, а також з ефективністю фотоелектричних процесів у плівкових гетеросистемах, в яких досліджуються ці шари.

Фізично-матеріалознавча оптимізація умов одержання широкозонних шарів плівкових фотоелектрично активних гетеросистем здійснювалася шляхом використання наступних **методів дослідження**: рентгенодифрактометричного аналізу фазового складу та кристалічної структури, оптичної спектроскопії та ідентифікації поверхневого електричного опору шарів, визначення концентрації та рухливості основних носіїв заряду за вимірами е.р.с. Холла, аналітичної обробки світлових вольт-амперних характеристик і спектральних залежностей коефіцієнта квантової ефективності гетеросистем, в яких розроблені широкозонні напівпровідникові шари були апробовані.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Експериментально апробований новий фізичний підхід до оптимізації технології одержання широкозонних напівпровідникових шарів плівкових фотоелектрично активних гетеросистем: умови формування, поряд із забезпеченням високих оптоелектричних параметрів широкозонних шарів у складі багат шарової системи, не повинні негативно впливати на ефективність фотоелектричних процесів у базових шарах.
2. Вперше визначено фізичний механізм впливу температури осадження при нереактивному високочастотному магнетронному розпиленні шарів ZnO:Al з оптимальними оптичними й електричними характеристиками на ефективність фотоелектричних процесів у плівкових “substrate” гетеросистемах на основі базових шарів CuInSe₂.
3. Вперше встановлено структурний механізм деградації електричних властивостей плівок ZnO:Al у процесі високотемпературного осадження базового шару при формуванні плівкових фотоелектрично активних “superstrate” гетеросистем на основі CuGaSe₂.
4. Виявлено фізичні причини деградації електричних властивостей шарів ITO у процесі формування плівкових фотоелектрично активних “superstrate” гетеросистем на основі CdTe.
5. Уточнено фізичну роль широкозонного напівпровідникового шару сульфїду кадмію в конструкції фотоелектрично активних “superstrate” плівкових гетеросистем на основі CdTe.

Практичне значення.

1. Вперше розроблено технологію нереактивного високочастотного магнетронного осадження плівок ZnO:Al без спеціального нагрівання підкладки, що мають оптимальні оптичні та електричні характеристики, для використання таких широкозонних напівпровідникових шарів у високоефективних плівкових “substrate” ФЕП на основі CuInSe₂. Коефіцієнт прозорості у видимій частині спектру таких шарів складає 88%, поверхневий електроопір - 6Ω/□.

2. Розроблено технологію високочастотного нереактивного магнетронного осадження широкозонних напівпровідникових шарів ZnO:Al для плівкових “superstrate” ФЕП на основі CuGaSe₂. Основною особливістю технології є нагрівання підкладки до температури 550°C. У цьому випадку оптимальні електричні та оптичні характеристики таких шарів не зазнають суттєвої деградації при високотемпературному вакуумному формуванні базового шару.
3. Визначені режими магнетронного розпилення плівок ІТО, які забезпечують мінімальний послідовний електроопір “superstrate” ФЕП на основі CdTe.
4. Запропоновано простий оптичний спосіб визначення наявності варизонних прошарків твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} (0 < x < 0,07), що є актуальною проблемою при оптимізації технології одержання високоефективних ФЕП на основі CdS/CdTe.

Особистий внесок здобувача. Автором безпосередньо розроблені і реалізовані технологічні рішення нереактивного магнетронного осадження плівок ZnO:Al та ІТО; виконані дослідження поверхневого та питомого електроопорів цих шарів; визначені концентрація та рухливість основних носіїв заряду в плівках ZnO:Al та ІТО; досліджені спектральні залежності коефіцієнта прозорості широкозонних шарів [1,2, 4-7,9]; визначені ефективність, вихідні та діодні характеристики ФЕП, у конструкції яких були апробовані виготовлені плівки ZnO:Al та ІТО; досліджені спектральні залежності коефіцієнта квантової ефективності у таких ФЕП [2,3,5,8]. Автор брав участь в постановленні задачі, обробці та інтерпретації результатів рентгенодифрактометричних досліджень плівок ZnO:Al та ІТО; у підготовці та оформленні матеріалів до публікації. Зразки плівкових ФЕП на основі Mo/CuInSe₂/CuIn₃Se₅/CdS/ZnO/ZnO:Al, ZnO:Al/ZnO/CuGaSe₂/Au, ІТО/CdS/CdTe/Au/Cu, ІТО/CdTe/Au/Cu, у конструкції яких використовувалися розроблені плівки ZnO:Al та ІТО були виготовлені за відповідними лабораторними технологіями у Швейцарському федеральному інституті технології (Цюріх, Швейцарія) у межах реалізації Міжнародного контракту 7IP050129.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були подані і доповідалися на 2-й Міжнародній науково-технічній конференції “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”, Харків, Україна, 1994 р.; 3-й Міжнародній школі-конференції “Physical problems in material science of semiconductors”, Чернівці, Україна, 1999 р.; 3-му Міжнародному симпозиумі “Вакуумные технологии и оборудование”, Харків, Україна, 1999 р.; Міжнародній науковій конференції “Фізика тонких плівок. Формування, структура та фізичні властивості”, Харків, Україна, 1999 р.; 7-й Міжнародній науково-технічній конференції “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”, Харків, Україна, 2000 р.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 9 праць. У тому числі 4 статті у спеціалізованих наукових журналах і 5 збірниках.

Структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновку, списку використаних джерел (103 джерела). Вона містить 136 сторінок, 15 таблиць і 17 рисунків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обгрунтована актуальність обраної теми дослідження, сформульована мета роботи і визначені задачі дослідження, відображені наукова новизна і практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі, присвяченому огляду літературних даних, зібрана і систематизована інформація про вплив фізико-технологічних режимів магнетронного розпилення на кристалічну та енергетичну структури, оптичні та електричні властивості плівок ZnO:Al та ITO. Проведений аналіз дозволив установити, що наближення мішені до поверхні зростаючої плівки дозволяє методом реактивного високочастотного магнетронного розпилення без нагрівання підкладки одержувати шари ZnO:Al із коефіцієнтом прозорості 90% у видимому діапазоні. Однак поверхневий електроопір плівок $R_{\square}=20 \text{ Ом}/\square$ істотно перевищує оптимальне для високоефективних ФЕП значення $R_{\square}=12 \text{ Ом}/\square$. Відзначено, що нагрів підкладки до температури 300°C дозволяє одержувати плівки ITO приладової якості прямоочним неактивним магнетронним розпиленням. Аналіз сучасних літературних даних свідчить про те, що систематичні комплексні дослідження впливу термообробок на кристалічну та енергетичну структури, оптичні та електричні властивості плівок ITO не запроваджувалися. При цьому існують окремі літературні дані, що такий вплив є істотним.

Зібрана і систематизована інформація про сучасні конструктивно-технологічні рішення плівкових високоефективних “substrate” і “superstrate” ФЕП на основі полікристалічних базових шарів CuInSe₂, CuGaSe₂ і CdTe, у конструкціях яких за широкозонні напівпровідникові шари використовуються плівки ZnO:Al та ITO.

У другому розділі описані методики виготовлення і дослідження структури, оптичних та електричних властивостей плівок ZnO:Al і ITO, а також методики аналізу фотоелектричних процесів у ФЕП, у яких були апробовані розроблені технологічні рішення шарів ZnO:Al і ITO.

Ідентифікація фазового складу плівок ZnO:Al і ITO проводилася рентгенодифрактометричним методом. Дослідження розмірів областей когерентного розсіяння і рівня мікрореформацій здійснювалося по ширині дифракційних піків методом апроксимацій. Дослідження елементного складу виготовлених шарів ZnO:Al і ITO здійснювалося методом рентгенівського флюорисцентного аналізу.

Атестація електричних властивостей плівок ZnO:Al, ZnO, ITO проводилася за значенням поверхневого та питомого (ρ) електроопорів, які при заданій товщині шару (t) визначає величину R_{\square} .

Для вимірювання R_{\square} використовувався найбільше вірогідний і експресний метод – чотиризондовий. Концентрація (n) і рухливість (μ) основних носіїв заряду в плівках ZnO:Al та ІТО визначалися методом е.р.с. Холла.

Атестація оптичних властивостей плівок ZnO:Al, ZnO, ІТО та гетеросистем ІТО/CdTe, ІТО/CdS/CdTe проводилася шляхом спектрометричних досліджень коефіцієнта пропускання (T) з використанням двоканального спектрофотометра.

Досягнення оптимальних оптичних та електричних характеристик ще не гарантує придатність розробленого плівкового широкозонного шару для створення високоефективних ФЕП. Тому після оптимізації оптоелектричних характеристик шари ZnO:Al та ІТО апробувалися в лабораторних зразках “substrate” та “superstrate” ФЕП. Основною характеристикою ФЕП є його коефіцієнт корисної дії (η). І тому оцінка фізико-матеріалознавчого рішення широкозонного плівкового шару в остаточному підсумку здійснювалася за ефективності ФЕП, у конструкції якого виготовлений шар буде використовуватися. Коефіцієнт корисної дії ФЕП при заданій потужності сонячного випромінювання визначається його вихідними параметрами: густиною струму короткого замикання ($J_{кз}$), напругою холостого ходу ($U_{хх}$) і чинником заповнення світлової вольт-амперної характеристики (FF). Вихідні параметри ФЕП, у свою чергу, визначаються його діодними параметрами, зведеними до одиничної площі: послідовним ($R_{п}$) і шунтувальним ($R_{ш}$) електроопорами, густиною діодного струму насичення (J_0), коефіцієнтом ідеальності (A). Вихідні і діодні характеристики ФЕП визначалися шляхом аналітичного опрацювання з використанням ЕОМ світлових вольт-амперних характеристик ФЕП.

Для аналізу фотоелектричних процесів у ФЕП в залежності від енергії фотонів за допомогою подвійного монохроматора в роботі досліджувалися спектральні залежності коефіцієнта квантової ефективності.

У третьому розділі “Розроблення плівкового широкозонного шару ZnO:Al для “substrate” плівкових ФЕП на основі базових шарів CuInSe₂” наведені результати дослідження фазового складу, кристалічної структури, оптичних і електричних властивостей плівок ZnO:Al, отриманих без спеціального нагрівання скляних підкладок у різних фізико-технологічних режимах високочастотного нереактивного магнетронного розпилення мішені, що містить 98 ваг.% ZnO та 2 ваг.% Al₂O₃. Така кількість легуючої фази Al₂O₃ у складі мішені може забезпечити концентрацію основних носіїв заряду в плівках ZnO:Al на рівні $1,7 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, якщо весь алюміній перебуває у плівках в електрично активному стані, тобто заміщуючи атоми цинку.

Шляхом варіювання потужності магнетрона та парціального тиску аргону визначені фізико-технологічні режими одержання плівок ZnO:Al із мінімальним питомим електроопором $\rho = (5,2-5,3) \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, величина якого визначається одночасним досягненням максимальної концентрації $n=(9-10) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ і максимальної рухливості $\mu=(12-13) \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ основних носіїв заряду.

Шляхом порівняння концентрації основних носіїв заряду плівок ZnO:Al та ZnO доведено, що спостережена експериментально суттєва зміна концентрації основних носіїв заряду в легованих шарах оксиду цинку при зміні умов магнетронного розпилення не контролюється генерацією електрично активних власних дефектів n-типу (наприклад, вакансій кисню), а зумовлена перерозподілом домішки між електрично активним та електрично неактивним станом.

Експериментально доведено, що оптимальний тиск аргону 0,4 Па являє собою мінімально можливий тиск аргону, при якому стійко працює магнетрон. Оптимальна потужність магнетрона (100-130) Вт визначається впливом на ступінь переважної орієнтації плівок ZnO:Al у напрямку [002] позитивного теплового впливу процесу високочастотного магнетронного розпилення і негативного енергетичного впливу частинок, які бомбардують поверхню плівки, що росте. Зниження ступеня переважної орієнтації плівок ZnO:Al приводить до збільшення площі меж усередині полікристалічного шару, на яких кисень може зв'язувати атоми алюмінію, переводячи їх у електрично неактивний стан, і тим самим зменшувати концентрацію основних носіїв заряду. Окрім цього, інтенсифікація розсіювання основних носіїв заряду на межах знижує їх рухливість.

Внаслідок того, що плівки ZnO:Al, які мали оптимальні електричні властивості, характеризувалися низьким коефіцієнтом пропускання - $T=(60-65)\%$, для підвищення їх прозорості до складу аргону при синтезі шарів додавалася незначна кількість кисню. Було показано, що якщо до складу подаваного в камеру аргону протягом першої хвилини розпилення додатково вводити кисень на рівні 0,1% щодо парціального тиску аргону, то в плівках ZnO:Al спостерігається суттєве покращання оптичних властивостей без підвищення електроопору. Коефіцієнт пропускання шарів ZnO:Al товщиною 0,75 мкм складав 88%, величина поверхневого електроопору - 6 Ом/□. Ці параметри зумовлюють можливість використання таких плівок ZnO:Al за широкозонні напівпровідникові шари при створенні високоефективних "substrate" ФЕП.

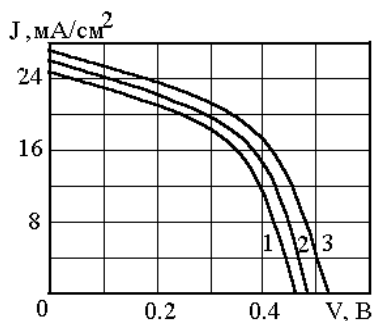


Рис.1. Світлові ВАХ ФЕП

Шари ZnO:Al, отримані при різних температурах підкладки (T_n) в оптимальних режимах магнетронного розпилення, були апробовані в конструкції "substrate" ФЕП на основі Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO/ZnO:Al. Шляхом аналітичного опрацювання світлових ВАХ фотоперетворювачів (рис. 1, 1- $T_n=20^\circ\text{C}$, 2 - $T_n=200^\circ\text{C}$, 3 - $T_n=300^\circ\text{C}$) були визначені їх η , вихідні і діодні параметри. Дослідження показали, що зниження температури підкладки при формуванні шарів nZnO:Al від $T_n=300^\circ\text{C}$ до $T_n=20^\circ\text{C}$

приводить до зменшення густини діодного струму насичення від $1,07 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ до $2,29 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, зниження коефіцієнта ідеальності від 3,7 до 2,3 і збільшення шунтувального електроопору ФЕП від $324 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ до $1160 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. У результаті цього за рахунок зростання напруги холостого ходу від 0,464 В до 0,517 В ефективність ФЕП помітно збільшується від 5,7% до 7,0%. У та-

кий спосіб експериментально доведено, що магнетронне осадження плівок $n\text{ZnO:Al}$ без нагрівання підкладки дозволяє при отриманні широкозонного шару запобігти деградації діодних характеристик сепарувального бар'єра та сформувати "substrate" ФЕП з оптимальною для такої конструкції величиною U_{xx} .

Обмеження коефіцієнта корисної дії отриманих ФЕП на рівні 7% зумовлено істотним міжзонним поглинанням фотонів шаром сульфїду кадмію, що зумовлює зменшення внеску у формування фотоЕРС у ФЕП на основі $\text{Mo/CuInSe}_2/\text{CdS/ZnO/ZnO:Al}$ від нерівноважних носіїв заряду, генерованих під дією фотонів із довжиною хвилі (0,40-0,58) мкм. Таким чином, основним напрямком подальшого збільшення ефективності досліджуваних ФЕП є підвищення прозорості шарів CdS .

У четвертому розділі "Розроблення плівкового широкозонного шару ZnO:Al для "superstrate" полікристалічних ФЕП на основі базових шарів CuGaSe_2 " наведені результати досліджень еволюції кристалічної структури, оптичних і електричних властивостей плівок ZnO:Al у процесі формування активної гетеросистеми "superstrate" ФЕП на основі $\text{ZnO:Al/ZnO/CuGaSe}_2/\text{Au}$.

Показано, що синтез базового шару CuGaSe_2 протягом однієї години при температурі підкладки 550°C приводить до збільшення поверхневого електроопору плівок ZnO:Al , отриманих методом неактивного магнетронного розпилення мішені, яка містить 98 ваг.% ZnO та 2 ваг.% Al_2O_3 . Шляхом дослідження рухливості та концентрації основних носіїв заряду плівок ZnO:Al , отриманих при $T_{\text{п}}$ меншій ніж 550°C , до і після вакуумного відпалу при температурі 550°C протягом 1 години показано, що істотна деградація поверхневого електроопору плівок ZnO:Al зумовлена різким зниженням рухливості основних носіїв заряду та менш значного зростання їх концентрації. Шляхом порівняння властивостей легованих та нелегованих шарів оксиду цинку показано, що спостережена експериментально зміна концентрації основних носіїв заряду зумовлена перерозподілом легуючої домішки між електрично активним та електрично неактивним станом. Після вакуумного відпалу величина поверхневого електроопору плівок ZnO:Al , отриманих при $T_{\text{п}} < 550^\circ\text{C}$, перевищувала максимально припустиме для вискоефективних ФЕП значення $R_{\square} = 12 \text{ Ом}/\square$. Експериментально було зафіксовано зниження послідовного електроопору ФЕП на основі CuGaSe_2 від $14,2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ до $2,1 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ при збільшенні температури підкладки від $T_{\text{п}} = 20^\circ\text{C}$ до $T_{\text{п}} = 550^\circ\text{C}$ при формуванні шарів ZnO:Al . Це привело до зростання густини струму короткого замикання ФЕП від $10,3 \text{ мА}/\text{см}^2$ до $16,3 \text{ мА}/\text{см}^2$, чинника заповнення - від 0,25 до 0,36 і в остаточному підсумку - до збільшення ефективності до 3,1%. У такий спосіб було визначено оптимальне матеріалознавче рішення широкозонних шарів ZnO:Al для "superstrate" ФЕП на основі базових шарів CuGaSe_2 . Істотною особливістю технології одержання плівок ZnO:Al для "superstrate" ФЕП на основі CuGaSe_2 є необхідність осадження цих шарів при температурі підк-

ладки 550°C. У цьому випадку оптимальні електричні та оптичні характеристики таких шарів не зазнають суттєвої деградації при високотемпературному вакуумному формуванні базового шару.

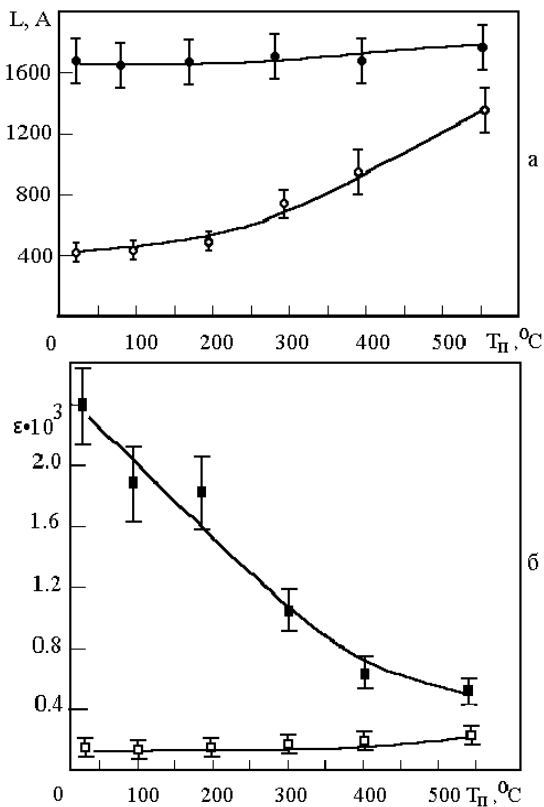


Рис.2. Вплив відпалу в вакуумі на структуру плівок:
а - ○ – L до відпалу, ● - L після відпалу;
б - □ - ϵ до відпалу, ■ - ϵ після відпалу.

Поверхневий електроопір плівок ZnO:Al товщиною 0,5 мкм, отриманих при температурі підкладки 550°C і потім підданих вакуумному відпалу при температурі 550°C протягом 1 години, складає 10,4 Ом/□, коефіцієнт пропускання - 87%.

У результаті структурних досліджень розмірів областей когерентного розсіяння (L) і рівня мікродоформації (ϵ) у невідпалених і відпалених шарах ZnO:Al (рис. 2) був запропонований структурний механізм, що описує деградацію електричних властивостей плівок ZnO:Al в наслідок вакуумного відпалу в процесі формування базового шару ФЕП на основі ZnO:Al/ZnO/CuGaSe₂/Au. Було експериментально показано, що в процесі вакуумного відпалу відбувається зростання розмірів областей когерентного розсіяння (рис. 2,а). Це зумовлює додаткове розчинення в об'ємі ZnO легуючої домішки, яка є в невідпаленій плівці в електрично неактивному стані на зерномежовій поверхні. При цьому експериментально

зафіксоване збільшення мікродоформації (рис. 2,б) і концентрації основних носіїв заряду у відпалених плівках різко знижує рухливість основних носіїв заряду і, таким чином, істотно збільшує їх поверхневий електроопір. Такий механізм деградації електричних властивостей підтверджують результати прецизійного дослідження фазового складу відпалених і невідпалених шарів ZnO:Al, отриманих без нагрівання підкладки. У невідпалених шарах ZnO:Al разом із фазою ZnO вдалося зафіксувати наявність фази Zn₃Al₂O₆, яка після відпалу шару не виявлялася.

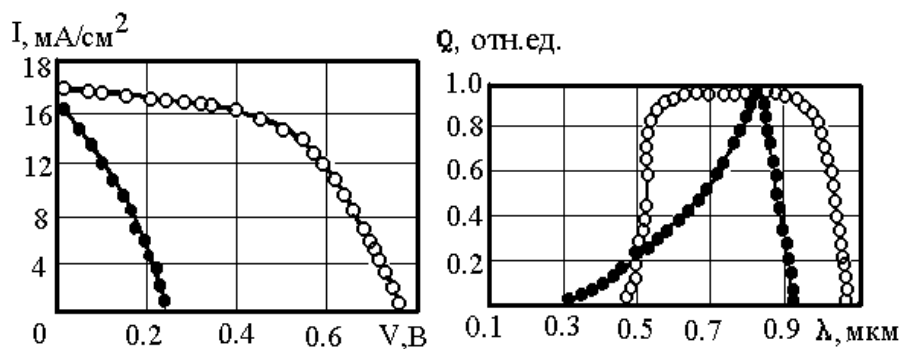
У п'ятому розділі “Розроблення плівкового широкозонного шару ІТО для плівкових “super-strate” ФЕП на основі CdTe” наведені результати досліджень кристалічної структури, оптичних і електричних властивостей плівок ІТО, отриманих методом прямого нерективного магнетронного розпилення в залежності від складу мішені In₂O₃-SnO₂, температури підкладки і режимів наступних термообробок у вакуумі та на повітрі. Окрім цього, наведені результати дослідження фотоелектричних процесів у ФЕП на основі CdTe, в конструкціях яких були апробовані розроблені плівки ІТО.

Дифрактометричний аналіз плівок ІТО, отриманих при температурі підкладки 400°C неактивним магнетронним розпиленням мішеней SnO₂-In₂O₃, у складі яких концентрація легуючої фази SnO₂ (C_{SnO₂}) змінювалася від 20 ваг.% до 3 ваг.% показав, що у всіх досліджуваних шарах ідентифікувалася фаза In₂O₃ кубічної модифікації. Наявність фази SnO₂ спостерігалася лише в плівках, отриманих шляхом розпилення мішені, що містить 20 ваг.% легуючої фази SnO₂. При зменшенні концентрації фази SnO₂ від 20 ваг.% до 3 ваг.% у складі мішені зростає ступінь переважної орієнтації у напрямку [400], збільшується середній розмір області когерентного розсіювання. Рівень мікродеформацій у плівках ІТО спочатку збільшується від $\epsilon=4,2 \cdot 10^{-4}$ при C_{SnO₂}=20 ваг.% до $\epsilon=7,3 \cdot 10^{-4}$ при C_{SnO₂}=10 ваг.%, а потім знижується до $\epsilon=3,2 \cdot 10^{-4}$ при C_{SnO₂}=3 ваг.%. Показано, що серед плівок ІТО, отриманих при температурі підкладки 400°C, шари виготовлені шляхом розпилення мішені з C_{SnO₂}=10 ваг.% і C_{SnO₂}=5 ваг.%, мають оптимальне значення поверхневого електроопору ($R_{\square} < 12$ Ом/□). При цьому коефіцієнт пропускання плівок ІТО товщиною 0,63 мкм при C_{SnO₂}=5 ваг. % і вище досягає 86%. Тому в наступних експериментах з одержання плівок ІТО концентрація легуючої фази складала 5 ваг.%

Дифрактометричний аналіз плівок ІТО, отриманих методом магнетронного розпилення мішені, що містить 5 ваг.% SnO₂, при різних температурах підкладки показав, що максимальний ступінь переважної орієнтації і максимальний розмір області когерентного розсіювання L=650 Å мали плівки, отримані при температурі підкладки 400°C. Мінімальною величиною мікродеформацій $\epsilon=3,5 \cdot 10^{-4}$ характеризувалися шари, які синтезовані при температурі підкладки 300°C. Плівки ІТО, осаджені при температурі підкладки 400°C, характеризувалися найбільшою концентрацією основних носіїв заряду $n=9 \cdot 10^{20}$ см⁻³, а максимальну рухливість $\mu=43$ см²/В*с мали шари, отримані при T_п=300°C. Таким чином, температура підкладки при незмінній кількості легуючої фази у складі мішені, визначаючи параметр кристалічної структури плівок ІТО, контролює не тільки рухливість основних носіїв заряду, але й їх концентрацію. Шари ІТО, отримані при температурі підкладки в діапазоні від 200°C до 500°C шляхом розпилення мішені з C_{SnO₂}=5 ваг.%, мають оптимальні значення R_□. При цьому максимальним коефіцієнтом прозорості T=91% характеризуються шари, отримані при T_п=200°C.

Дослідження оптичних і електричних властивостей шарів ІТО після відпалу у вакуумі та на повітрі, режими яких відповідають часу і температурі термообробок, які застосовуються при формуванні активної гетеросистеми “superstrate” ФЕП на основі ІТО/CdS/CdTe/Au/Cu, показало, що плівки ІТО, отримані при температурі підкладки 400°C після відпалу на повітрі характеризуються оптимальним R_□. Коефіцієнт прозорості таких шарів ІТО складає 88%. У шарах ІТО, отримані при нижчих температурах підкладки, після відпалу на повітрі спостерігається суттєве збільшення R_□ за рахунок зниження концентрації основних носіїв заряду. Зниження n зумовлено тим, що внаслідок окислення частина легуючої домішки переходить у електрично неактивний

стан. Апробація шарів ІТО, отриманих при $T_{\text{п}}=400^{\circ}\text{C}$ і $C_{\text{SnO}_2}=5$ ваг.%, у конструкціях плівкових ФЕП на основі ІТО/CdS/CdTe/Au/Cu, дозволила одержати ефективність 8,7%. Типова світова ВАХ таких ФЕП наведена на рис. 3,а. Світовий послідовний опір ФЕП на основі ІТО/CdS/CdTe/Au/Cu складає $0,8 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Згідно з літературними даними, така величина $R_{\text{п}}$ не знижує ефективність процесу збирання нерівноважних носіїв заряду і, таким чином, не впливає негативно на вихідні параметри ФЕП. Ці експериментальні результати підтверджують оптимальність величини поверхневого електроопору розроблених шарів ІТО. Експериментально доведена можливість створення фотоелектричних перетворювачів на основі плівок CdTe без використання шару CdS. Отримані експериментальні зразки ФЕП на основі ІТО/CdTe/Au/Cu із $\eta=1,4\%$.



а
б

Рис.3. Властивості ФЕП:
а - о – на основі ІТО/CdS/CdTe/Au/Cu;

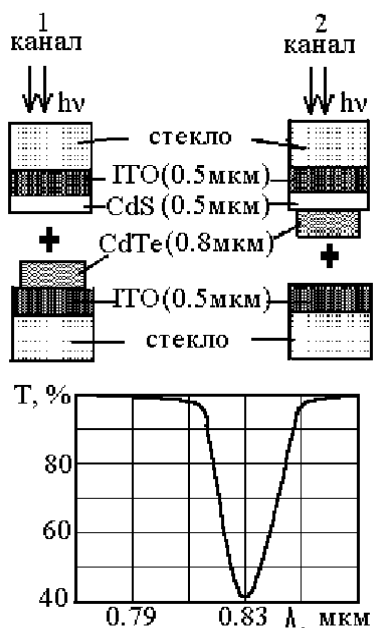


Рис.4. Оптичні властивості гетеросистем на основі CdTe/CdS

Типова світова ВАХ таких ФЕП наведена на рис. 3,а. Наявність шару сульфиду кадмію не є необхідною умовою існування сепарувального бар'єру, однак вона визначає більшу ефективність фотоелектричних процесів у плівкових ФЕП на основі ІТО/CdS/CdTe в порівнянні

з ФЕП на основі ІТО/CdTe. На спектральній залежності коефіцієнта квантової ефективності ФЕП на основі ІТО/CdS/CdTe/Au/Cu спостерігається fotocутливість за червоною границею фотоefекту телуриду кадмію (рис. 3,б). Розширення діапазону fotocутливості пов'язано з наявністю на міжфазній межі гетеросистеми CdS-CdTe варизонних прошарків твердих розчинів $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ із шириною забороненої зони (E_g), яка змінюється в залежності від складу розчину від $E_g=1,45\text{eV}$ до $E_g=1,39\text{eV}$ при $0 < x < 0,07$. Нерівноважні носії заряду, генеровані під дією світла в цьому варизонному прошарку, при поглинанні фотонів з енергією менше ніж $E_{g\text{CdTe}}$ зумовлюють існування фотовідгуку за червоною границею фотоefекту CdTe. Ідентифікація твердих розчинів була проведена за розробленим оптичним методом, що дозволяє визначати поглинання світла в плівкових прошарках, які формуються на міжфазній межі напівпровідни-

кових шарів, якщо прошарки мають меншу ширину забороненої зони, ніж шари, що контактують. Для цього в 1-му каналі – каналі порівняння спектрофотометра - розміщувався зразок скло/ІТО/CdS + CdTe/ІТО/скло, а у 2-му каналі – вимірювальному каналі - розміщувався зразок скло/ІТО/CdS/CdTe + ІТО/скло (рис. 4). Таким чином, зафіксовано експериментально додаткове поглинання світла в зразку, який розміщувався у вимірювальному каналі 2 (рис. 4), обумовлене міжфазною взаємодією CdS – CdTe, яка приводить до формування варизонних прошарків CdS_xTe_{1-x} .

ВИСНОВКИ

1. Експериментально апробований новий фізичний підхід до оптимізації технології одержання широкозонних напівпровідникових шарів плівкових фотоелектрично активних гетеросистем, який базується на вивченні фізичних механізмів впливу технологічних рішень широкозонних шарів на ефективність фотоелектричних процесів у таких гетеросистемах.
2. Вперше визначений фізичний механізм впливу температури осадження при нереактивному високочастотному магнетронному розпиленні плівок ZnO:Al з оптимальними оптичними й електричними характеристиками на ефективність фотоелектричних процесів у плівкових “substrate” гетеросистемах на основі CuInSe₂. Експериментально доведено, що осадження таких шарів без нагрівання сформованої раніше гетеросистеми приводить до істотного зростання величини напруги холостого ходу за рахунок оптимізації процесу поділу нерівноважних носіїв заряду: зниження густини діодного струму насичення, збільшення коефіцієнта ідеальності і зростання електроопору, що шунтує.
3. Вперше ідентифікований структурний механізм деградації електричних властивостей плівок ZnO:Al у процесі високотемпературного осадження базового шару при формуванні плівкових фотоелектрично активних “superstrate” гетеросистем на основі CuGaSe₂. Зафіксована рекристалізація плівок ZnO:Al, що приводить до додаткового розчинення в об’ємі зерна частини домішки, що спочатку розміщена на зерномежовій поверхні. Це викликає зростання мікродеформації і збільшення концентрації основних носіїв заряду, що зумовлює різке зниження їх рухливості, яке приводить до збільшення поверхневого електроопору плівок.
4. Виявлено фізичну причину деградації електричних властивостей шарів ІТО в процесі формування плівкових фотоелектрично активних “superstrate” гетеросистем на основі CdTe. При високотемпературному відпалі на повітрі гетеросистеми в результаті окислювання частина легуючої домішки переходить у електрично неактивний стан, що зумовлює зниження концентрації основних носіїв заряду.

5. Уточнено фізичну роль широкозонного напівпровідникового шару сульфїду кадмію в конструкції плівкових фотоелектрично активних “superstrate” гетеросистем на основі CdTe. Експериментально доведено, що наявність CdS у гетеросистемах ITO/CdS/CdTe не є необхідною умовою існування сепарувального бар'єра, однак воно зумовлює високу ефективність процесу поділу нерівноважних носіїв заряду та розширення спектрального інтервалу фоточутливості за рахунок формування на міжфазній межі варизонних прошарків твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} .

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

1. Boyko B.T., Khrypunov G.S., Yurchenko G.V. Development of ITO film deposition technology for back wall solar cells // Functional Materials . – 1999. – Vol. 6, N5. - P. 943-945.
2. Boyko B.T., Khrypunov G.S., Kopach V.R., Yurchenko G.V. Study of photoelectric processes in film heterosystems based on polycrystalline Cu-In-Se layer // Functional Materials . – 2000. – Vol. 7, N.2. - P. 271-274.
3. Бойко Б.Т., Хрипунов Г.С., Юрченко Г.В. Вплив сполучених шарів на фотоелектричні властивості плівкових полікристалічних гетеросистем на основі телуриду кадмія // Український фізичний журнал. – 2000. - Т. 45, N 11. - С. 1352-1355.
4. Boyko B.T., Khrypunov G.S., Kopach V.R., Yurchenko G.V. ZnO:Al film wide band window development for high efficiency solar cells based on CuInSe₂// Functional Materials . – 2000. – Vol. 7, N 4(2). - P. 812-814.
5. Бойко Б.Т., Харченко Н.М., Хрипунов Г.С., Юрченко Г.В. Разработка пленочного широкозонного “окна” ZnO:Al для солнечных элементов на основе CuGaSe₂ // Вестник ХГПУ. - 2000.- Выпуск 103. - С. 11-15.
6. Бойко Б.Т., Хрипунов Г.С., Юрченко Г.В. Электрические свойства пленок ZnO:Al, полученных методом магнетронного распыления без нагрева подложки // Вакуумные технологии и оборудование: Труды международного симпозиума. - Харьков (Украина). – 1999. – С. 250-254.
7. Бойко Б.Т., Хрипунов Г.С., Юрченко Г.В. Влияние температуры подложки на электрические и оптические свойства пленок ITO, полученных методом магнетронного распыления // Вакуумные технологии и оборудование: Труды международного симпозиума Харьков (Украина). – 1999. – С. 247-249.
8. Kopach G.I., Khrypunov G.S, Yurchenko G.V., Shkalet V.I. Peculiarities of photoelectric processes in film polycrystalline heterosystems on CdTe base // Third International school-conference “Physical problems in material science of semiconductors”. - Chernivtsi (Ukraine).- 1999. - P. 273.

9. Бойко Б.Т, Хрипунов Г.С., Юрченко Г.В. Солнечные элементы на основе гетеросистем nITO-pSi // II Международная научно-техническая конференция “Информационные технологии наука, техника, технология, образование, здоровье”. - Харьков (Украина). - 1994. – С. 145.

АНОТАЦІЯ

Юрченко Г.В. Широкозонні напівпровідникові шари ZnO:Al, ITO та CdS в плівкових фотоелектрично активних гетеросистемах.- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07. – Фізика твердого тіла. - Сумський державний університет, м. Суми, 2003 р.

Запропоновано новий фізичний підхід оптимізації технології одержання напівпровідникових широкозонних шарів для плівкових фотоелектрично активних гетеросистем. Показано, що процес осадження шарів ZnO:Al з високими оптичними параметрами для “substrate” гетеросистем на основі CuInSe₂ не повинен викликати міжфазну та дифузійну взаємодію в сформованих раніше сполучених шарах. Було показано, що умови формування шарів ZnO:Al у “substrate” гетеросистемах на основі CuGaSe₂ та ITO для “superstrate” гетеросистем на основі CdTe відповідно повинні забезпечити стабільність їх високих оптичних параметрів у процесі подальшого формування багатошарової системи.

Ключові слова: широкозонні напівпровідникові шари, поверхневий електроопір, коефіцієнт пропускання, фотоелектрично активні плівкові гетеросистеми, вихідні та діодні параметри, коефіцієнт корисної дії, фотоелектричний перетворювач.

ABSTRACT

Yurchenko G.V. – The wide band gap layers of ZnO:Al, ITO та CdS in the film photoelectric active heterosystems. - Manuscript.

The Thesis for the obtaining of the scientific degree of the candidate of science in the physics and mathematics corresponding to the specialty 01.04.07. – Solid state physics. – Sumy state university, Sumy, 2003.

The new physical approach for optimisation of the preparation condition of wide band gap semi-conducting layers for thin film photoelectric active heterosystem was proposed. It is shown, that the deposition condition of ZnO:Al layers with high optical and electrical parameters for “substrate” heterosystem based on CuInSe₂ should not simulate interface interaction and diffusion in layers generated earlier. The deposition condition of ZnO:Al layers for “superstrate” heterosystems based on CuGaSe₂

and ITO layers for “superstrate” heterosystems based on CdTe should supply stability of their high optical and electrical parameters during further formation of the device structure.

Keywords: semiconductor wide band gap layers, surface electrical resistance, transmission coefficient, film photoelectric active heterosystems, photoelectrical and diode parameters, efficiency, solar cell.

АННОТАЦИЯ

Юрченко Г.В. Широкозонные полупроводниковые слои ZnO:Al, ITO та CdS в пленочных фотоэлектрически активных гетеросистемах – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук за специальностью 01.04.07. – Физика твердого тела. - Сумской государственный университет, г. Суммы, 2003 г.

Диссертация посвящена разработке физических основ технологии получения полупроводниковых широкозонных слоев для пленочных фотоэлектрически активных гетеросистем. Экспериментально показано, что режимы их получения наряду с обеспечением высоких оптоэлектрических параметров широкозонных слоев в составе многослойной фотоэлектрически активной гетеросистемы не должны негативно влиять на эффективность фотоэлектрических процессов в базовых слоях.

Показано, что процесс осаждения прозрачных и проводящих пленок ZnO:Al для “substrate” гетеросистем на основе CuInSe₂ не должен вызвать межфазное и диффузионное взаимодействие в осажденных ранее слоях. Формирование пленок ZnO:Al без нагрева уже сформированной гетеросистемы приводит к существенному возрастанию напряжения холостого хода за счет оптимизации процесса разделения генерированных под действием света неравновесных носителей заряда. Разработана технология нереактивного высокочастотного осаждения пленок ZnO:Al без специального нагревания подложки, которые имеют оптимальные оптические и электрические характеристики: коэффициент пропускания в видимой части спектра составляет 88%, поверхностное электросопротивление - $6\Omega/\square$.

Условия формирования слоев ZnO:Al и ITO для фотоэлектрически активных “superstrate” гетероструктур на основе CuGaSe₂ и CdTe соответственно должны обеспечить стабильность их высоких оптоэлектрических параметров в процессе дальнейшего высокотемпературного формирования многослойной системы.

Путем сопоставления результатов рентгенфидрактометрических исследований с результатами электрофизических исследований по методу э.д.с. Холла идентифицирован структурный механизм деградации электрических свойств пленок ZnO:Al в процессе высокотемпературного осаждения базового слоя при формировании пленочных фотоэлектрически активных

“superstrate” гетеросистем на основе CuGaSe_2 . Показано, что зафиксированная экспериментально рекристаллизация пленок ZnO:Al приводит к дополнительному растворению части легирующей примеси в объеме зерна, которая изначально находится в электрически неактивном состоянии на зернограничной поверхности. Это вызывает наблюдаемое увеличение концентрации основных носителей заряда и рост микродеформации. В результате происходит резкое снижение подвижности носителей заряда, которое обуславливает рост электросопротивления слоев. Основной особенностью разработанной для фотоэлектрически активных “superstrate” гетеросистем на основе CuGaSe_2 технологии магнетронного осаждения широкозонного слоя ZnO:Al является нагрев подложки до 550°C . В этом случае формируются термически стабильные прозрачные и проводящие слои ZnO:Al .

Показано, что деградация электрических свойств слоев ИТО в процессе формирования пленочных фотоэлектрически активных “superstrate” гетеросистем на основе CdTe происходит во время технологического отжига на воздухе при температуре 420°C в течение 20 минут, что вызывает снижение концентрации основных носителей заряда в слоях ИТО за счет взаимодействия легирующей примеси олова с кислородом. Слои ИТО, полученные магнетронным распылением при температуре подложки 400°C , обеспечивают минимальное последовательное электросопротивление фотоэлектрически активной гетеросистемы на основе CdTe .

Уточнена физическая роль широкозонного полупроводникового слоя сульфида кадмия в конструкции фотоэлектрически активных “superstrate” пленочных гетеросистем на основе CdTe .

Экспериментально показано, что наличие слоя CdS в составе гетеросистемы ИТО/ CdS/CdTe не является необходимым условием существования сепарирующего барьера, однако он обуславливает высокую эффективность процесса разделения неравновесных носителей заряда и расширение спектрального интервала фотоэффекта за счет формирования на межфазной границе варизонных прослоек твердых растворов $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$.

Ключевые слова: широкозонные полупроводниковые слои, поверхностное сопротивление, коэффициент пропускания, фотоэлектрически активные пленочные гетеросистемы, выходные и диодные параметры, коэффициент полезного действия, фотоэлектрический преобразователь.