

ՀՀ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ

ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Հախոյան Լևոն Աշոտի

ՎԱԿՈՒՈՒՄԱՑԻՆ ԵՎ ՄԱԳՆԵՏՐՈՆԱՑԻՆ ՓՈՇԵՑՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ  
ՄՍԱՑՎԱԾ CdTe, CdS ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ԵՎ CdTe/CdS ԱՐՆԱՑԻՆ  
ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԻ ՕՂՏԻՄԱԼԱՑՈՒՄ

Ա.04.10 – «Կիսահաղորդիչների ֆիզիկա» մասնագիտությամբ տեխնիկական  
գիտությունների թեկանածուի զիտական աստիճանի հայցման ատենախոսության

Ս Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Ր

ԵՐԵՎԱՆ – 2017

---

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РА  
ЕРЕВАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Ахоян Левон Ашотович

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

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата технического наук по  
специальности 01.04.10 – “Физика полупроводников”

ЕРЕВАН – 2017

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Հայ-Ռուսական համալսարանում:

Գիտական ղեկավար՝ տ.գ.թ. Վ.Ա. Գևորգյան, ՀՌՀ

Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ ֆ.մ.գ.դ. Ս.Վ.Մելքոնյան, ԵՊՀ  
տ.գ.թ. Գ.Ե.Այվազյան, ՀԱՊՀ

Առաջատար կազմակերպություն՝ ՀՀ ԳԱԱ Ռադիոֆիզիկայի և  
Էլեկտրոնիկայի ինստիտուտ

Ատենախոսության պաշտպանությունը տեղի կունենա 2017թ. հունիսի 27-ին, ժամը 12<sup>00</sup>-ին Երևանի պետական համալսարանի ֆիզիկայի 049 մասնագիտական խորհրդի նիստում: Հասցե՝ 0025, Երևան, Ա. Մանուկյան 1:

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ԵՊՀ գրադարանում:

Մեղմագիրը ցրված է 2017թ. մայիսի 24-ին:

049 Մասնագիտական խորհրդի ֆիզ.մաթ. գիտ. դոկտոր, պրոֆեսոր  
գիտական քարտուղար՝  Վ.Մ. Ղամբարյան

---

Тема диссертации утверждена в Российско-Армянском университете.

Научный руководитель: к.т.н. В.А.Геворкян, РАУ

Официальные оппоненты: д.ф.-м.н. С.В.Мелконян, ЕГУ  
к.т.н. Г.Е.Айвазян, НИУА

Ведущая организация: Институт радиофизики и электроники  
НАН РА

Защита диссертации состоится 27-го июня 2017г. в 12<sup>00</sup> часов на заседании специализированного совета по физике 049 Ереванского государственного университета по адресу: 0025, Ереван, ул. А. Манукяна 1:

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЕГУ.

Автореферат разослан 24-го мая 2017г.

Ученый секретарь  
специализированного совета 049  доктор физ.-мат. наук, профессор  
К.М. Гамбарян

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

Характеристики тонких пленок CdTe сильно зависят от метода их получения, что играет важную роль в эффективности фотовольтаических преобразователей солнечной энергии. Для осаждения тонких пленок CdTe используются различные технологические методы: метод физического вакуумного напыления, электроосаждения, молекулярно-лучевой эпитаксии, металлоорганического химического осаждения из газовой фазы, сублимации в закрытом объеме (CSS) и методы трафаретной печати.

Компания First Solar, Inc. достигла рекордного уровня эффективности 21.5% СЭ, и 18.2% эффективности для солнечных модулей (СМ). Однако, в открытых публикациях

отсутствует информация о методах, которые использует First Solar, Inc. для формирования СЭ. Максимальное значение эффективности СЭ на основе данных, опубликованных в научных журналах составляет 16.5% для СЭ с малой активной площадью  $1\text{см}^2$ . СЭ с такой эффективностью получают с использованием технологии CSS.

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

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

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

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

Однако с помощью этого метода трудно получать пленки полупроводниковых соединений  $A^{II}B^{VI}$  строго стехиометрического состава из-за разницы парциальных давлений компонентов II и VI групп. С этой точки зрения более приемлемым является метод дискретного вакуумного испарения, который представляет собой разновидность метода

термического вакуумного испарения, известный в литературе также как метод взрывного испарения. Несмотря на указанные преимущества метода дискретного вакуумного испарения, данный метод для осаждения тонких пленок халькогенидных соединений в литературе малоизучен.

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

**Цели и задачи работы.** Оптимизация характеристик пленок CdS и CdTe и СЭ на их основе, полученных методами вакуумного дискретного испарения и магнетронного распыления.

Для достижения этой цели поставлены и решены следующие задачи:

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

### **Научная новизна**

1. Разработан усовершенствованный метод вакуумного дискретного испарения и впервые этим методом получены пленки халькогенидных соединений CdS и CdTe.
2. Определено влияние условий осаждения пленок CdS, CdTe и ИТО на их структурные, оптические, морфологические и электрофизические свойства. Определены оптимальные режимы (температура подложки, термоотжига и испарителя) вакуумного дискретного испарения для получения пленок CdS и CdTe с высоким

совершенством структуры, характеризующиеся большим размером кристаллических зерен и их доминирующей ориентацией вдоль кристаллографических направлений [002] и [111], соответственно.

3. Показано, что предложенный метод вакуумного дискретного испарения позволяет получать пленки CdS и CdTe, элементный состав которых повторяет стехиометрический состав исходного испаряемого материала.
4. Впервые проведена физически обоснованная оптимизация конструктивно-технологических решений СЭ, полученных методом вакуумного дискретного испарения и магнетронным распылением на стеклянных подложках.

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

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

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

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

#### **Основные научные положения, выносимые на защиту**

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

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

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

- Девятая годовичная научная конф. РАУ, Ереван, Армения, 2014
- Десятая годовичная научная конф. РАУ, Ереван, Армения, 2015
- 10<sup>th</sup> International Conference on Semiconductor Micro & Nanoelectronics, Yerevan, Armenia, 2015
- 4<sup>th</sup> International Conference on Chemistry and Chemical Technology, Yerevan, Armenia, 2015
- 6<sup>th</sup> International Renewable and Clean Energy Conference, Yerevan, Armenia, 2015
- V Международная молодежная научная школа-конференция: “Современные проблемы физики и технологий”, НИЯУ МИФИ, Москва, Россия, 2016
- R&D Center: Renewable Energy Systems and Recycling, Transilvania University of Braşov, Braşov, Romania, 2016
- Научных семинарах кафедры “Технологии материалов и структур электронной техники” РАУ, Ереван, Армения, 2014-2017

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 5 работ, список которых приведен в конце автореферата.

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертации, представлены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** диссертационной работы приведен подробный обзор научной литературы, относящаяся к теме диссертации. Приведена классификация СЭ и описаны их преимущества и недостатки. Описаны типы тонкопленочных СЭ на основе a-Si, CdTe, CuInSe<sub>2</sub> и родственных материалов. Описаны методы формирования активного слоя СЭ на основе CdTe. Описаны преимущества и недостатки тонкопленочных СЭ на основе CdTe.

**Вторая глава** посвящена методике и технике эксперимента, которая применялась в работе для получения пленок CdS, CdTe и ИТО. Дается обоснование выбора методики вакуумного дискретного испарения и его положительные особенности для получения пленок CdS и CdTe.

Для реализации метода вакуумного дискретного испарения разработана и изготовлена экспериментальная установка для получения пленок CdS и CdTe. Установка собрана на основе заводского лабораторного вакуумного универсального поста ВУП-5М.

На Рис. 1 приведено схематическое изображение модифицированной установки вакуумного дискретного испарения, состоящей из:

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

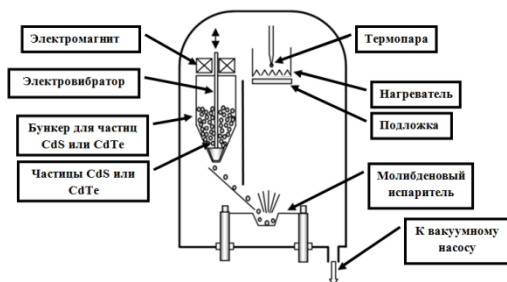


Рис. 1. Схематическое изображение модифицированной установки вакуумного дискретного испарения.

На Рис. 2 представлен а) схематический чертеж и б) фотографическое изображение модифицированного устройства для контролируемой и дискретной подачи испаряемого

материала в испаритель. Результаты экспериментов показали, что однородность пленки сильно зависит от формы использованного в устройстве тигля и его размеров. Экспериментальным путем найдена оптимальная конфигурация и размеры тигля, обеспечивающий однородную толщину и стехиометрический состав осаждаемой пленки.

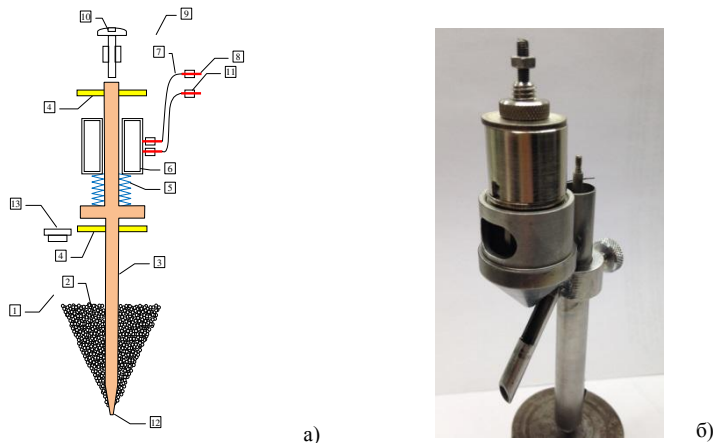


Рис. 2. а) Схематический чертеж модифицированного устройства для контролируемой и дискретной подачи испаряемого материала в испаритель. 1 - бункер, 2 – кристаллики испаряемого материала, 3 – стержень, 4 – направляющие для вертикального перемещения стержня-3, 5 - пружина, 6 - электромагнит, 7 - электрические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

В качестве исходного материала использовались измельченные частицы (50мкм-100мкм) кристаллического CdS и CdTe с чистотой 99.999%.

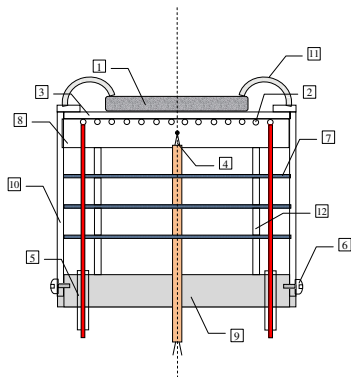
Температура испарителя составляла 1000°C - 1100°C для испарения CdS и 700°C - 800°C для испарения CdTe. Расстояние между испарителем и подложкой составляло около 12 см.

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

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

После завершения процесса осаждения, без нарушения вакуума, пленки CdS подвергались термоотжигу при температуре 400°C в течение 30 мин. Для нагрева и термоотжига подложек было разработано и изготовлено нагревательное устройство

представленный на рис.3. Точность поддержания температуры составляла  $\pm 1$  градус.



а)



б)

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

Рассматривались два метода «хлорирования»:

а) обычно применяемый метод хлорирования из слоя  $\text{CdCl}_2$  напыленной на поверхность пленки.

б) и предложенный нами метод «объемного хлорирования», когда одновременно с напылением  $\text{CdTe}$  осуществлялось и напыление  $\text{CdCl}_2$ .

Слои ИТО осаждались на стеклянных подложках методом магнетронного распыления при постоянном токе (англ. DC magnetron sputtering) при температуре подложки  $175^\circ\text{C}$ .

Для распыления слоев ИТО в качестве мишени использовались прессованные керамические таблетки оксида олова-индия состава ( $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2 = 90 : 10$  вес.) высокой чистоты (99.999%). Значение рабочего давления в камере распылительной установки составляло 0.4 Па, а скорость подачи аргона выдерживалась при постоянном значении 10 кубических сантиметров в минуту. Нами использовался аргон сверхвысокой чистоты (99.999%). Мощность магнетронного источника составляла 30 Вт, а время распыления - 10 мин.

После процесса распыления пленки ИТО подвергались вакуумному термоотжигу при температурах  $250^\circ\text{C}$ ,  $325^\circ\text{C}$  и  $400^\circ\text{C}$  в течение 20 мин.

**В третьей главе** описаны результаты исследований влияния температуры осаждения и термоотжига на структурные, оптические и морфологические свойств пленок CdS, CdTe и ГТО, полученные методом вакуумного дискретного испарения и магнетронного распыления.

На Рис. 4 приведены рентгеновские дифрактограммы пленок CdS, полученные на стеклянной подложке методом вакуумного дискретного испарения при температурах 100°C, 200°C и 300°C. На Рис. 4 также приведены дифрактограммы тех же пленок после термической обработки в вакууме при температуре 400°C в течение 30 мин.

Установлено, что полученные пленки CdS имеют поликристаллическую зернистую структуру и гексагональную решетку типа вюрцита. Практически все зерна пленки CdS имеют доминирующую ориентацию относительно угла дифракции  $2\theta = 26.5^\circ$ .

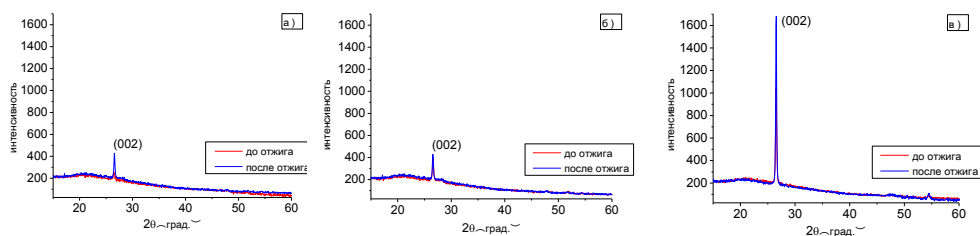


Рис. 4. Рентнограммы пленок CdS осажденные при: а) 300°C, б) 200° С, в) 100° С температурах подложки (красная диаграмма) с последующим термоотжигом в вакууме при температуре 400°C в течение 30 мин (синяя диаграмма).

Установлено, что термоотжиг приводит к изменению структуры осажденных пленок. Пики при  $2\theta = 51^\circ$  (для пленок CdS, осажденных при 200°C и 300°C) исчезают и интенсивность доминирующего пика при  $2\theta = 26.5^\circ$  резко возрастает.

На Рис. 5 приведены рентгеновские дифрактограммы пленок CdTe, полученные при температурах подложки 100°C, 175°C и 250°C. У всех пленок наблюдается резкий доминирующий пик при угле дифракции  $2\theta = 23.8^\circ$ , соответствующей отражению от плоскостей (111) кристаллической структуре цинковой обманки. Интенсивность пика увеличивается с уменьшением температуры осаждения.

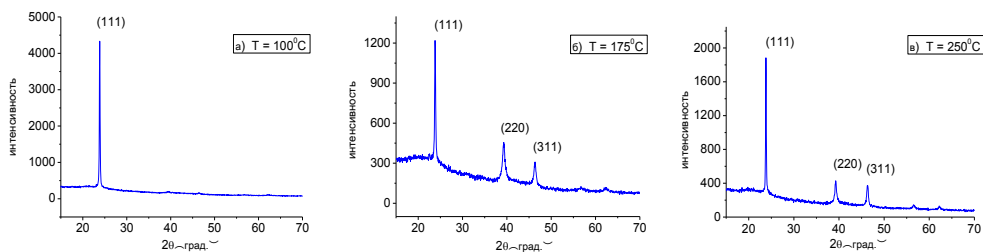


Рис. 5. Рентгенограммы пленок CdTe полученные при температуре подложки: а) 100°C, б) 175°C, в) 250°C.

Увеличение температуры осаждения приводит к появлению двух новых дифракционных пиков при углах дифракции  $2\theta = 39.3^\circ$  и  $2\theta = 46.3^\circ$ , соответствующих отражению от плоскостей (220) и (311).

На основе рентгеноструктурных исследований была определена оптимальная температура испарителя (600°C-650°C), которая обеспечивает получение пленок CdTe с более лучшими структурными характеристиками. На Рис. 6, для сравнения, приведены рентгеновские дифрактограммы пленок CdTe, полученные на стеклянной подложке при температуре подложки 250°C и при температуре испарителя а) 600°C и б) 800°C.

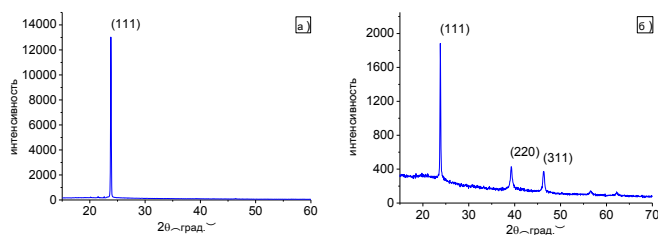


Рис. 6. Рентгенограммы пленок CdTe осажденные при температуре подложки 250°C и при температуре испарителя: а) 600°C и б) 800°C.

Дифракционный пик соответствующий более низкой температуре испарителя (600°C) является более интенсивным, резким, и характеризуется меньшим значением ширины на полувысоте  $\beta=0.125^\circ$ , что свидетельствует о более высоком совершенстве кристаллической структуры и больших размерах зерен.

На основе результатов рентгеноструктурных исследований были рассчитаны такие важные структурные параметры тонких пленок CdS и CdTe, как: средний размер зерен ( $D$ ),

плотность дислокаций ( $\delta$ ), количество кристаллитов на единицу площади ( $N$ ) и величина микродеформации ( $\epsilon$ ).

Установлено, что температура осаждения незначительно влияет на размеры зерен полученных пленок CdS. Наибольший размер зерна (30.43 нм) имеют пленки CdS, полученные при 200°C и размер зерна (34.74 нм) - пленки CdS, полученные при 100°C, но после термоотжига. Обнаружено, что термоотжиг приводит к уменьшению величины микродеформаций и количества кристаллитов на единицу площади для всех осажденных пленок. Наиболее низкие значения микродеформаций и количества кристаллитов на единицу площади имеют пленки CdS, полученные при 200°C, и пленки CdS, полученные при 100°C после термоотжига при 400°C.

Установлено, что размер зерен полученных пленок CdTe зависит от температуры осаждения, а именно, меняется с повышением температуры немонотонно. Наименьшие значения плотности дислокаций, числа кристаллитов и микродеформации имеют пленки CdTe, осажденные при более высокой температуре подложки 250°C. Пленки CdTe, полученные при температуре подложки 175°C имеют менее совершенную кристаллическую структуру.

На основе измеренных спектров пропускания и отражения была определена зависимость коэффициента поглощения ( $\alpha$ ) пленок CdS и CdTe от длины волны ( $\lambda$ ) падающего излучения с помощью соотношения:

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

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

На Рис. 7 приведена зависимость коэффициента поглощения  $\alpha(\lambda)$  от энергии падающего излучения ( $h\nu$ ) для пленок CdTe, полученных при температуре подложки 100°C, 175°C и 250°C.

На Рис. 8 а) и б) приведена зависимость величины  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  от энергии падающего излучения ( $h\nu$ ) для пленок CdS, полученных при температурах подложки 100°C, 200°C и 300°C до и после термической обработки в вакууме при температуре 400°C в течение 30 мин, соответственно. На Рис. 8 в) представлена зависимость величины  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  от энергии

падающего излучения ( $h\nu$ ) для пленок CdTe, полученных при температурах подложки 100°C, 175°C и 250°C.

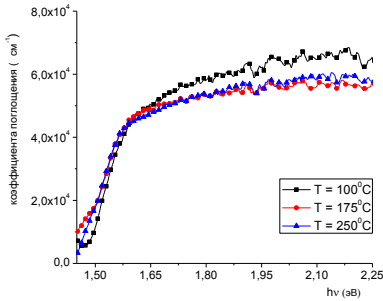


Рис. 7. Зависимость коэффициента поглощения ( $\alpha$ ) от энергии падающего излучения ( $h\nu$ ) для пленок CdTe, полученных при температурах подложки 100°C, 175°C и 250°C.

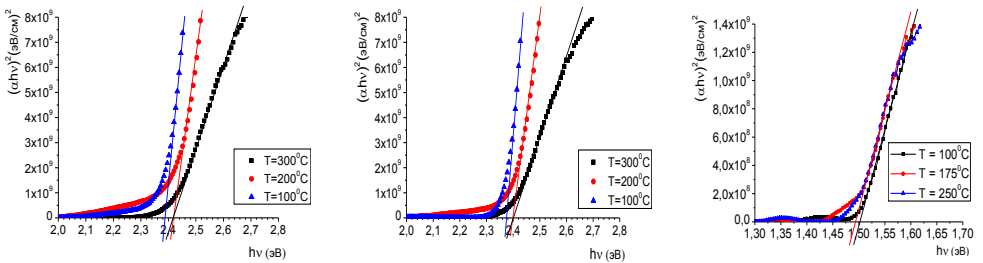


Рис. 8. Зависимость  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  величины от энергии падающего излучения ( $h\nu$ ): а) для пленок CdS, полученных при температурах подложки 100°C, 200°C и 300°C до термоотжига, в) после термоотжига, б) для пленок CdTe, полученных при температурах подложки 100°C, 175°C и 250°C.

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

Пленка CdTe, полученная при температуре подложки 100°C, имеет такую же ширину запрещенной зоны, как и объемный монокристаллический CdTe, ширина запрещенной зоны которого составляет 1.5 эВ.

Оценка меры несовершенства кристаллической решетки пленок CdTe исследовалась также с помощью оптических методов на основе правила Урбаха:  $\alpha(h\nu) = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_e}}$ , где  $\alpha_0$  - постоянная,  $h\nu$  - энергия падающего фотона,  $E_e$  - энергия, которая интерпретируется как

ширина хвоста локализованных состояний в запрещенной зоне.

Обнаружено, что наиболее совершенные пленки CdTe получаются при температуре подложки 100°C и 250°C.

Результаты исследований спектров пропускания пленок ITO приведены на Рис. 9. Установлено, что при температурах термоотжига начиная с температуры 325°C и выше наблюдаются незначительные изменения спектров пропускания. Все пленки ITO проявляют высокую оптическую прозрачность (в среднем 82%) в видимом диапазоне. Термообработка приводит к смещению спектра пропускания в сторону коротких длин волн, а также к увеличению среднего значения пропускания.

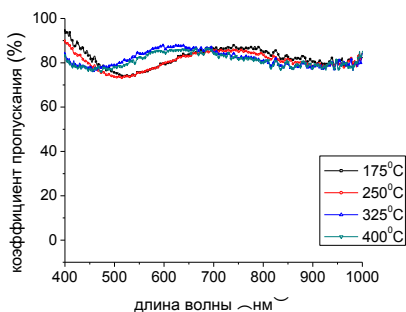
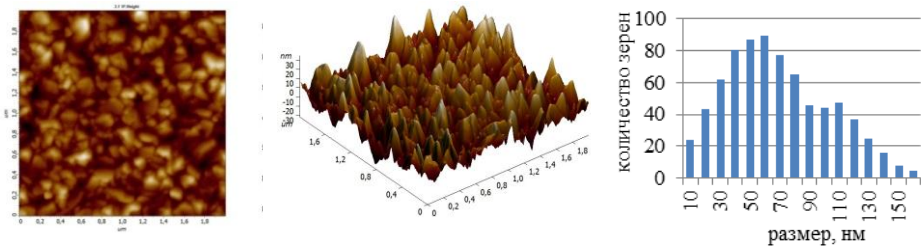


Рис. 9. Спектры пропускания пленок ITO, распыленных при температуре подложки 175°C с последующим термоотжигом в вакууме при 250°C, 325°C и 400°C.

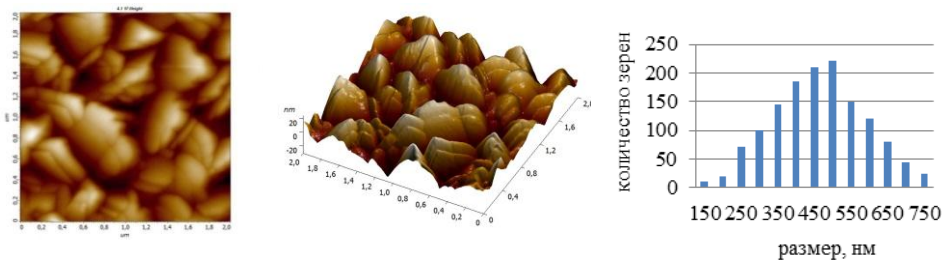
АСМ исследования показали, что морфология и шероховатость поверхности, а также средний размер зерен пленок CdS меняются незначительно при изменении температуры подложки и после их термоотжига.

Анализ АСМ изображений показывает, что средний размер зерен пленок CdTe, в отличие от CdS, зависит от температуры осаждения, а именно при увеличении температуры подложки от 100°C до 250°C максимальный размер зерен увеличивается от 120 нм до 160 нм (более 30%) при температуре испарителя 800°C.

Обнаружено, что температура испарителя оказывает заметное влияние на морфологию поверхности пленок CdTe, а именно, на форму и размеры зерен. На Рис. 10 представлены АСМ изображения и распределение размера зерен пленок CdTe, полученных при температуре испарителя 650°C. Как видно из АСМ изображений, средний размер зерен пленок полученных при температурах испарителя 600°C-650°C составляет около 600 нм, что существенно (почти на порядок) превышает средний размер зерен, полученных при температуре испарителя 800°C-850°C.



а) Температура испарителя 800°C.



б) Температура испарителя 650°C.

Рис. 10. Типичные АСМ изображения и гистограмма распределения зерен для пленок CdTe, полученных при 250°C температуре подложки и при температуре испарителя: а) 800°C и б) 650°C.

Исследование влияния процесса «хлорирования» на морфологию и шероховатость поверхности пленок CdTe показали, что «поверхностное хлорирование» приводит к увеличению размеров зерен почти на порядок (от 50-60 нм до 600-650 нм), а благодаря «объемному хлорированию» происходит укрупнение зерен уже в процессе осаждения пленки и поэтому, последующий термоотжиг уже не приводит к увеличению размеров зерен.

АСМ исследования показали, что пленки ИТО сформированные при температуре 175°C, после термообработки при температуре 325°C, имеют наибольшие размеры зерен и наименьшее значение удельного сопротивления. Увеличение температуры термоотжига от 175°C до 400°C приводит к существенному, почти на порядок, уменьшению удельного сопротивления от  $14 \times 10^{-4}$  Ом·см до  $1.8 \times 10^{-4}$  Ом·см.

Результаты измерений элементного состава показывают, что состав пленок CdS и CdTe, полученных методом вакуумного дискретного испарения, более близок к стехиометрическому, чем состав исходного монокристаллического материала CdS или CdTe. В полученных пленках не обнаружены примеси, которые в незначительных количествах

имелись в исходном материале.

**В четвертой главе** приводятся методика и технологический маршрут формирования структуры СЭ на основе гетероперехода n-CdS/p-CdTe. Также приводятся результаты исследований ВАХ полученных СЭ.

Разработан оптимальный технологический маршрут поэтапного изготовления СЭ тыльной конфигурации на основе структуры стекло/ITO/n-CdS/p-CdTe/Cu-Au. На Рис. 11 приведено фотографическое изображение изготовленного СЭ.

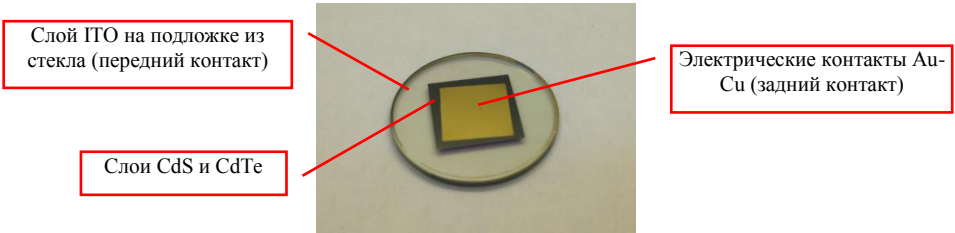


Рис. 11. СЭ изготовленный на основе структуры стекло/ITO/CdS/CdTe/Cu-Au.

Разработана методика определения основных характеристик СЭ ( $FF$ ,  $R_{II}$ ,  $R_{III}$ ,  $J_{K3}$ ,  $V_{XX}$ ,  $J_{\max}$ ,  $U_{\max}$ ,  $U_{\max. \text{мощ.}}$ ) на основе измерений темновых и световых ВАХ. Из реальной ВАХ определялись величины последовательного ( $R_{II}$ ) и шунтирующего ( $R_{III}$ ) сопротивлений с помощью соотношений:

$$R_{II} = \frac{\Delta U_{II}}{\Delta J_{II}} \quad R_{III} = \frac{\Delta U_{Обр}}{\Delta J_{Обр}}$$

где  $\Delta U_{II}$  и  $\Delta J_{II}$  определяются из области положительной ветви ВАХ, а  $\Delta U_{Обр}$  и  $\Delta J_{Обр}$  – из области обратной ветви ВАХ.

Исследование выходных параметров СЭ осуществлялось на основе анализа измеренных темновых и световых ВАХ СЭ. Измерения проводились с использованием имитатора солнечного излучения при мощности светового потока  $100 \text{ мВт/см}^2$  и при спектральном распределении излучения с атмосферной массой AM1.5. На Рис. 12 а) и б) приведены световые и темновые ВАХ изготовленного СЭ на основе гетероперехода n-CdS/p-CdTe.

Результаты исследований световых ВАХ показали, что эффективность этих СЭ без «хлоридной обработки» базовых слоев составляет 3.84%, что существенно превышает эффективность СЭ 0.6%, полученных методом физического вакуумного испарения. Также

показано, что эффективность таких СЭ не уступает эффективности СЭ, полученных высокотемпературным методом сублимации из ограниченного объема.

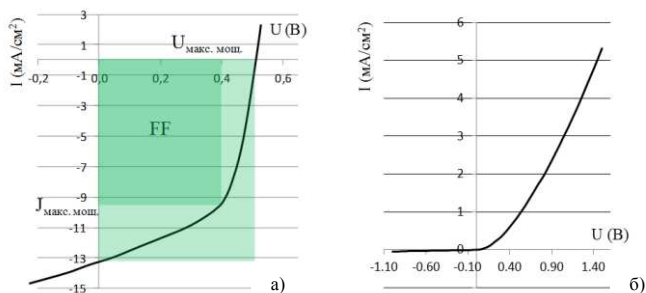


Рис. 12. а) Световые и б) темновые ВАХ СЭ на основе n-CdS/p-CdTe, изготовленные методом вакуумного дискретного испарения без дополнительной «хлоридной обработки» базовых слоев.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

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

Ниже приведены основные результаты, полученные в диссертационной работе:

1. Разработана и изготовлена модифицированная экспериментальная установка для формирования пленок методом вакуумного дискретного испарения.
2. Впервые методом вакуумного дискретного испарения получены пленки халькогенидных соединений CdS и CdTe.
3. На основе рентгеноструктурных, оптических, морфологических, электрофизических исследований определены оптимальные режимы (температура подложки, термоотжига и испарителя) вакуумного дискретного испарения для получения пленок CdS и CdTe с высоким совершенством кристаллической структуры.
4. Установлено, что метод вакуумного дискретного испарения позволяет получать пленки CdS и CdTe, состав которых повторяет стехиометрический состав исходного испаряемого материала. Показано, что в пленках CdS и CdTe, полученных методом вакуумного дискретного испарения, отсутствуют примеси, которые изначально были обнаружены в исходном материале.

5. Разработана методика магнетронного распыления пленок оксида индия-олова (ITO) и исследованы влияние вакуумного термоотжига на их оптические и электрические характеристики. Показано, что путем вакуумного термоотжига можно существенно (на порядок) увеличить проводимость пленок ITO.
6. Разработана методика формирования СЭ, состоящего из прозрачного токопроводящего слоя на основе оксида индия-олова (ITO), слоя CdS толщиной 200-500 нм, базового активного слоя CdTe толщиной 1.5-2 мкм и заднего контакта на основе Cu-Au.
7. Исследованы световые и темновые вольт-амперные характеристики изготовленных СЭ. Показано, что эффективность изготовленных СЭ, без дополнительной “хлоридной” обработки, существенно больше, чем эффективность СЭ, полученных другими низкотемпературными методами.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

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

## ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ

Վերջին տասնամյակում կադմիումի տելլուրիդը (CdTe) մեծ հետաքրքրություն է ներկայացնում որպես հեռանկարային կիսահաղորդչային նյութ՝ ցածրարժեք, կայուն և արդյունավետ բարակթաղանթային արևային էլեմենտների (ԱԷ) պատրաստման համար: CdTe-ի վրա հիմնված ԱԷ-ներին բնորոշ է բարձր ռադիոակտիվ կայունությունը, ինչը դարձնում է դրանց կիրառումը հեռանկարային ոչ միայն երկրային պայմաններում, այլ նաև տիեզերքում: Շտրիիվ CdTe-ի հիման վրա պատրաստված ԱԷ-ների վերոնշյալ առանձնահատկությունների կարևոր և արդիական է դրանց հետագա ուսումնասիրությունը որպես այլընտարանք սիլիցիումային (Si) մոնոբյուրեղային ԱԷ-ին:

CdTe-ի նկատմամբ նման հետաքրքրությունը պայմանավորված է նրա այնպիսի հատկություններով, ինչպիսիք են. ուղիղ գոտիական կառուցվածքը, ԱԷ-ների համար օպտիմալ  $1.5$  էՎ արգելված գոտու լայնությունը և բարձր (ավելի քան  $5 \cdot 10^4$  սմ<sup>-1</sup>) կլանման գործակիցը:

Ատենախոսությունը նվրված է վակուումային դիսկրետ (ՎԴՓ) և մագնետրոնային փոշեցրման (ՄՓ) եղանակներով CdTe-ի, CdS-ի բարակ թաղանթների ստացմանը և n-CdS/p-CdTe հետերոանցման հիման վրա պատրաստված ԱԷ-ի բնութագրերի օպտիմալացմանը:

- Նախագծվել և պատրաստվել է ՎԴՓ իրականացնելու համար կատարելագործված փորձարարական սարք՝ CdS և CdTe թաղանթների ստացման համար:
- Առաջին անգամ ՎԴՓ եղանակով ստացվել են բարձր բյուրեղական կատարելությամբ CdS և CdTe հալկոգենիդային միացությունների բարակ թաղանթներ:
- CdS և CdTe թաղանթների կառուցվածքային, օպտիկական, էլեկտրա-ֆիզիկական և մորֆոլոգիական հատկությունների հետազոտությունների ուսումնասիրության

արդյունքների հիման վրա օպտիմալացվել են ՎԴՓ եղանակով բարձր բյուրեղական կատարելությամբ թաղանթներ ստանալու տեխնոլոգիական պարամետրերը:

- Ցույց է տրվել, որ ՎԴՓ եղանակն ապահովում է այնպիսի CdS և CdTe թաղանթների ստացում, որոնցում կրկնվում է փոշեցրվող նյութի ստեխիոմետրիկ բաղադրությունը և բացակայում են մի շարք ֆոնային խառնուրդներ, որոնք նախապես հայտնաբերվել են փոշեցրվող նյութում:
- Մշակվել է ՄՓ եղանակը՝ ITO-ի թաղանթների պատրաստման համար: Հետազոտվել է ջերմամշակման պայմանների ազդեցությունը ՄՓ եղանակով ստացված ITO-ի բարակ թաղանթների օպտիկական և էլեկտրական հատկությունների վրա: Ցույց է տրվել, որ վակուումային ջերմամշակման շնորհիվ կարելի է զգալիորեն (մի կարգով) բարձրացնել ստացված ITO թաղանթների էլեկտրահաղորդականությունը:
- Մշակվել և օպտիմալացվել է ITO/CdS/CdTe/Cu-Au բարակ թաղանթային ԱԷ-ների պատրաստման մեթոդաբանությունը:
- Հետազոտվել են ստացված ԱԷ-ների լուսային և մթնային վոլտ-ամպերային բնութագրերը: Ցույց է տրվել, որ այդպիսի ԱԷ-ներն՝ առանց հավելյալ “քլորային մշակման”, այլ ցածր ջերմաստիճանային եղանակներով ստացված ԱԷ-ների համեմատությամբ ունեն զգալի մեծ արդյունավետություն:

## SUMMARY

In the last decade, cadmium telluride (CdTe) is of great interest as one of the most promising material for manufacturing low-cost, chemically stable and effective solar cells on an industrial scale. CdTe solar cells have high radiation resistance, which makes them promising for use not only in terrestrial conditions, but also in space. Taking into account the more effectiveness and radiation resistance very relevant and meaningful is the research of CdTe thin-film solar cells, which representing an alternative to the silicon (Si) solar cells.

The interest to the CdTe solar cells is dictated by such features of this semiconductor as: the

direct bandgap structure, an optimal 1.5 eV bandgap value for solar cell application and high (more than  $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) absorption coefficient.

The presented thesis is devoted to the fabrication of CdS, CdTe thin-films by vacuum flash evaporation and magnetron sputtering techniques, investigation of their properties, formation of thin-film solar cells based on n-CdS/p-CdTe heterojunction and optimization of their characteristics.

- Developed and implemented a modified experimental setup of vacuum flash evaporation technique for deposition CdS and CdTe thin-films.
- For the first time by vacuum flash evaporation technique deposited thin-films of CdS and CdTe chalcogenide compounds.
- The effect of technological conditions, namely the substrate temperature, annealing and flash exchanger temperatures on the structural, optical and morphological properties of CdS and CdTe films has been investigated. Based on these investigations it was found an optimal technological conditions providing deposition of CdS and CdTe thin-films with high crystalline perfection.
- It has been found that the vacuum flash evaporation technique provides deposition of CdS and CdTe thin-films with the same as the source material stoichiometric composition. Found that in the deposited films are absent background impurities which were initially present in the source material.
- Developed the magnetron sputtering technique for deposition of ITO thin-film. Investigated the effect of thermal annealing on the optical and electrical properties of ITO thin-films. It was shown that the vacuum thermal annealing increases (by order of magnitude) the conductivity of these thin-films.
- Developed and optimized the methodology of ITO/CdS/CdTe/Cu-Au thin-film solar cells formation.
- Investigated the light and dark volt-current characteristics of manufactured CdTe/CdS solar cells. It was shown that the efficiency of these solar cells, without additional "CdCl<sub>2</sub> heat treatment", is substantially greater than the efficiency of similar solar cells obtained by the other low-temperature physical vapor deposition (PVD) techniques.

