

PACS numbers: 68.37.Hk, 72.40.+w, 78.20.-e, 78.67.Pt, 81.20.Fw, 82.80.Ej, 84.60.Jt

Гетероструктури $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$ в якості фотоелектричних перетворювачів

А. Ф. Дяденчук, В. В. Кідалов

*Бердянський державний педагогічний університет,
вул. Шмідта, 4,
71100 Бердянськ, Запорізька обл., Україна*

У роботі одержано плівки ZnO:Al на поруватих напівпровідникових підкладинках CdTe методом золь–гель із наступним центрифугуванням. Одержані структури $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$ та безпосередньо плівки досліджувалися за допомогою сканувальної електронної мікроскопії та рентгенівської дифракції. За допомогою рентгеноспектральної мікроаналізи було визначено хемічний склад і проведено фазову аналізу одержаних гетероструктур. Розглянуто можливість застосування гетероструктур $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$ в якості фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії.

The ZnO:Al film on porous semiconductor CdTe substrates is obtained by sol–gel processing followed by centrifugation. The obtained structures of the $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$ films are investigated using scanning electron microscopy and x-ray diffraction. Using x-ray microanalysis, a chemical composition is determined, and a phase analysis of obtained heterostructures is carried out. The application possibility for the $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$ heterostructures as solar-energy photovoltaic cells is considered.

В работе получены плёнки ZnO:Al на пористых полупроводниковых подложках CdTe методом золь–гель с последующим центрифугированием. Полученные структуры $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$ и непосредственно плёнки исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. С помощью рентгеноспектрального микроанализа были определены химический состав и проведён фазовый анализ полученных гетероструктур. Рассмотрена возможность применения гетероструктур $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$ в качестве фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии.

Ключові слова: плівки ZnO , поруваті підкладинки CdTe , метода золь–

гель, центрифугування, фотоелектричні перетворювачі.

Key words: ZnO film, porous CdTe substrate, sol-gel method, centrifugation, photovoltaic cells.

Ключевые слова: плёнки ZnO, пористые подложки CdTe, метод золь-гель, центрифугирование, фотоэлектрические преобразователи.

(Отримано 27 квітня 2017 р.)

1. ВСТУП

Останнім часом при виготовленні фотоперетворювачів використовують поруваті напівпровідники. В роботах [1–3] показано можливість одержання поруватої поверхні напівпровідників методом електрохімічного щавлення як з'єднань групи A_3B_5 , так і A_2B_6 .

Збільшення значення ККД сонячних елементів можливе за допомогою нанесення на поверхню поруватого напівпровідника просвітлюючі оптичних покриттів. Так у нашій роботі [4] було розглянуто структури ZnO/porous-Si/Si та SnO₂/porous-Si/Si. Широке застосування при виготовленні сонячних елементів знаходять плівки ZnO [5, 6].

Метою цієї роботи є розробка технології одержання плівок ZnO методом золь-гель із наступним центрифугуванням на поверхні por-CdTe, а також розглядається можливість використання гетероструктури n -ZnO:Al/porous-CdTe/ p -CdTe в якості фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Одержання поруватого телуриду кадмію

В якості підкладки для вирощування плівки ZnO використовувалися пластини поруватого телуриду кадмію виготовлені за стандартною технологією методом електрохімічного щавлення. Для експериментів використовувалися зразки CdTe p -типу провідності площею 0,5 см² і товщиною 1,5–2 мм, вирощені Бріджменовою методою з орієнтацією поверхні (100).

2.2. Одержання плівки ZnO:Al

Плівкоутворювальний розчин було виготовлено наступним чином. Розчин 0,3 М ацетату цинку $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 12H_2O$ заливали абсолютним ізопропіловим спиртом (C_3H_8O), деметилформамідом $(CH_3)_2NCH$, 2-метоксиетанолом $C_3H_8O_2$ і перемішували.

Щоб змістити положення максимуму фоточутливості в область більших енергій, в процесі осадження плівки ZnO легували Al (зсув Бурштейна–Мосса) [7]. В якості легувального реактиву використовувався хлорид алюмінію $AlCl_3 \cdot 6H_2O$. Потім розчин поміщався в ультразвукову ванну. Одержану суміш перемішували протягом 30 хвилин. Для дозрівання розчину його витримували при кімнатній температурі $(22 \pm 2)^\circ C$ 2–3 дні.

З метою прискорення процесу розділу фаз розчин було осаджено на поруваті підкладинки CdTe методом центрифугування (spin-coating) покриття (3000 обертів на хвилину, 30 секунд).

Після нанесення золю на поверхню пластин вони поміщалися в піч, де були нагріті протягом 10 хвилин покровою з інтервалом $20^\circ C$ до температури $350^\circ C$. Процес нанесення і сушка повторювалися до одержання необхідної товщини. На останній стадії підкладинки поміщали у піч і нагрівали покровою з інтервалом $20^\circ C$ до $550^\circ C$.

Процес повторювався 10 разів після того, як кожна плівка охолоджувалась до кімнатної температури. Потім ці плівки відпалювали у вакуумі. Багаторазове нанесення шарів оксиду цинку дозволяє залікувати тріщини на нижніх шарах і уникати несучільності плівки.

Виведення залишків розчину з поверхні відбувався в процесі сушіння, який супроводжувався значною усадкою й ущільненням плівки.

2.3. Виготовлення сонячних фотоелементів

У результаті осадження плівок ZnO на поруваті підкладинки телуриду кадмію були виготовлені сонячні фотоелементи. Такий сонячний елемент являє собою гетероструктуру *n*-ZnO:Al/porous-CdTe/*p*-CdTe.

Верхній контакт до плівки ZnO:Al створювався методом вакуумного термічного напорошення алюмінію через маску. Напорошення відбувалося при температурі підкладинки $200^\circ C$.

Омічні контакти до плівки *n*-ZnO:Al та підкладинки porous-CdTe(100) були виготовлені з використанням провідної срібної пасти.

У результаті проведених досліджень вивчено характеристики сонячних елементів і визначено їх ефективність.

2.4. Методи дослідження

Одержані структури *n*-ZnO:Al/porous-CdTe/*p*-CdTe та безпосередньо плівки охарактеризовано за допомогою сканувальної елект-

ронної мікроскопії та рентгенівської дифракції. Морфологія та поперечний переріз досліджувалися за допомогою сканувального електронного мікроскопа JSM-6490 з розрізненням у $\times 60000$. За допомогою рентгеноспектральної мікроаналізи було визначено хемічний склад. Фазова аналіза одержаних гетероструктур визначалася за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3М.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Морфологія поруватого CdTe

На рисунку 1 наведено SEM-мікрофотографію поперечного перерізу поруватого CdTe, одержану за допомогою сканувального електронного мікроскопа JSM-6490. Діаметер пор варіює в межах 0,2–2 мкм.

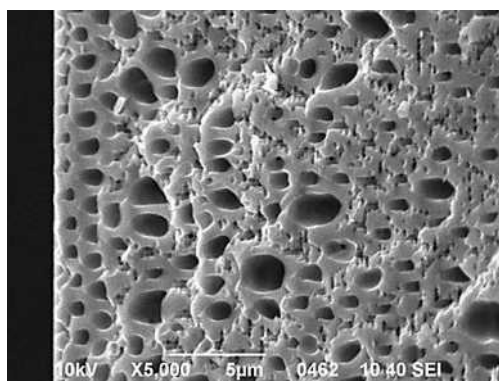


Рис. 1. SEM-зображення поперечного перерізу porous-CdTe.¹

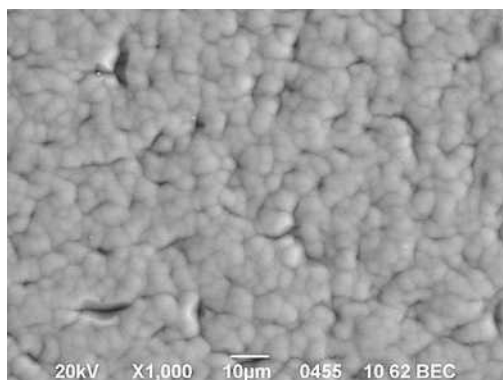


Рис. 2. SEM-мікрофотографія поверхні плівки ZnO:Al.²

3.2. Морфологія та хемічний склад плівок ZnO:Al

Напівпровідникові підкладинки CdTe після процесу центрифугування по всій робочій поверхні були покриті суцільною плівкою матового, білого кольору. Одержані плівки характеризуються високою адгезією до підкладинок і не відшаровуються при нагріванні вище 550°C. На рисунку 2 наведено СЕМ-мікрофотографію поверхні плівки ZnO:Al.

Товщина утворених плівок складала за порядком 1 мкм.

Плівкоутворювальний розчин проникає в пори за рахунок капілярного ефекту. Пори в підкладинці CdTe(100) заповнені оксидом цинку.

З проведених експериментів видно, що ріст суцільної плівки стає можливим, якщо на початку епітаксії має місце заростання як мілкого рельєфу, так і глибоких вхідних отворів пор. Ріст шару ZnO:Al на підкладинці поруватого CdTe починається в порах і, отже, створює об'ємний контакт і закінчується з ростом у просторовому режимі.

На рисунку 3 дані демонструють наявність атомів Zn, O в одержаних плівках. Присутні й елементи легувальної домішки Al та елементи підкладинки Cd і Te. Окрім основних сполук на поверхні присутні й інші хемічні елементи в незначній кількості. Джерелом Карбону та Нітрогену можуть бути проміжні сполуки, які виникають в ході хемічної реакції при виготовленні золю.

Дослідження елементного складу плівок ZnO:Al показує, що вміст Al в цих шарах складає в середньому 2,4% (табл. 1).

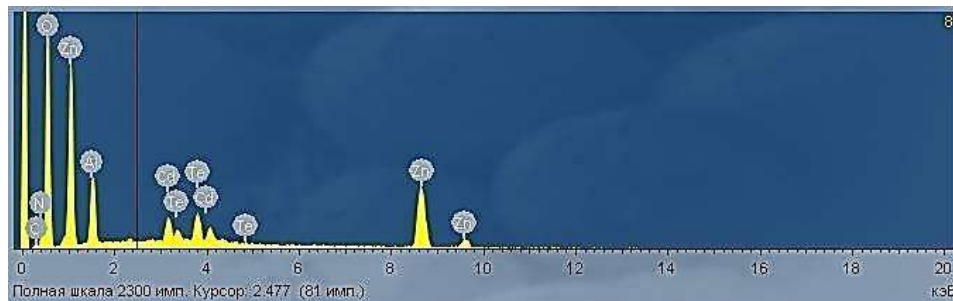


Рис. 3. Дослідження хемічного складу плівок за допомогою методи енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.³

ТАБЛИЦЯ 1. Елементний склад плівки ZnO:Al.⁴

O	Al	Zn	Cd	Te
40,52	2,42	40,48	8,23	8,35

3.3. Дифрактометричні дослідження

Фазова аналіза одержаних гетероструктур ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe визначалася за допомогою рентгенівської установки ДРОН-3М (CuK_α-випромінення, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) з графітовим монохроматором у діапазоні $2\theta = 10\text{--}70^\circ$. Результати досліджень дали можливість провести ідентифікацію кристалічних фаз.

Рентгенографічні дослідження кристалічної структури шарів показали, що вони мають полікристалічну природу з гексагональною ґратницею типу вюрцита. Кутове положення піків добре узгоджується з табличними JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) ZnO-даними для номінально чистого оксиду цинку.

На рентгенограмах при куті дифракції $2\theta = 34,37^\circ$ спостерігається інтенсивний дифракційний пік, що відповідає площині (002)ZnO.

При цьому сторонні фази, такі як Al, Al₂O₃, у плівках не виявлено. Це свідчить про те, що йони Алюмінію не порушують гексагональну структуру вюрциту ZnO.

За результатами досліджень розраховано текстурний параметер $TC(hkl)$ за допомогою виразу [6]:

$$TC(hkl) = \left[\frac{I(hkl)}{I^*(hkl)} \right] / \left[\sum_n \frac{I(hkl)}{I^*(hkl)} \right],$$

де $I(hkl)$ та $I^*(hkl)$ — експериментальні інтенсивності рентгенівської дифракції (hkl)-орієнтації та інтенсивності, одержані за даними таблиць JCPDS, відповідно; n — кількість дифракційних піків.

З розрахунків випливає, що більше значення текстурного параметра має площина (002). Отже, плівки мають переважно структуру з (002)-орієнтацією.

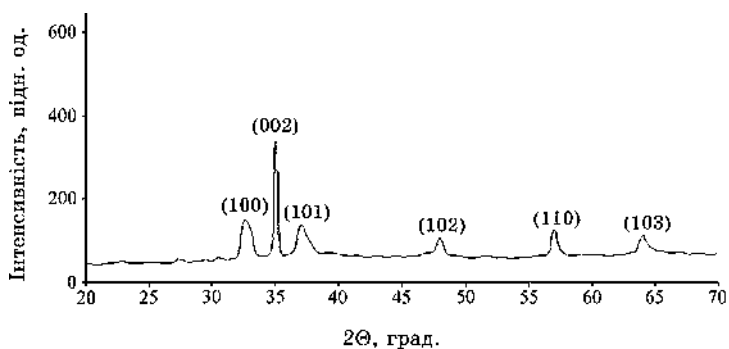


Рис. 4. Рентгенівська дифракція тонких плівок ZnO:Al.⁵

ТАБЛИЦЯ 2. Результати дослідних випробувань гетероструктур porous-CdTe/p-CdTe та $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$.⁶

№ п/п	Параметер	Гетероструктура	
		porous-CdTe/ /p-CdTe	$n\text{-ZnO:Al/}$ /porous-CdTe/p-CdTe
1	Напруга холостого ходу U_{xx} , мВ	570	780
2	Густина струму короткого замикання $J_{кз}$, мА/см ²	5,4	6,3
3	Коефіцієнт заповнення вольт-амперної характеристики FF	0,49	0,52
4	ККД, %	15,01	25,5

Таким чином, рентгенівські дифрактометричні дослідження структури і фазовий склад електроосаджених шарів оксиду цинку виявили, що всі дифракційні піки, за винятком тих, що відносяться до підкладинок porous-CdTe, відповідають гексагональній модифікації ZnO типу вюрцит.

3.4. Вольт-амперна характеристика гетероструктури $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$

Вимірювання світлових вольт-амперних характеристик одержаних гетероструктур $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$ здійснювалося в режимі освітлення АМ 1,5 за кімнатної температури.

Мірювання здійснювалося для двох випадків: 1) сонячний елемент на основі поруватого телуриду кадмію porous-CdTe/p-CdTe; 2) сонячний елемент на основі гетероструктури $n\text{-ZnO:Al/porous-CdTe/p-CdTe}$.

Мірялася напруга холостого ходу U_{xx} , густина струму короткого замикання $J_{кз}$ і коефіцієнт заповнення вольт-амперної характеристики ФЕП FF. Результати проведених досліджень наведено в табл. 2.

З дослідних результатів помітно, що при використанні плівки $n\text{-ZnO:Al}$ на поверхні поруватого CdTe параметри СЕ поліпшуються, збільшуються напруга холостого ходу та струм короткого замикання, фактор заповнення також дещо зростає до FF = 0,52. Таким чином, досягнуто збільшення ККД до 25,5%.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, у роботі методомю золь-гель з наступним центрифугуванням виготовлено плівку ZnO:Al. В якості підкладинки використано поруватий CdTe, одержаний методомю електрохімічного

щавлення. Товщина плівки ZnO склала 1 мкм.

Одержані плівки досліджено за допомогою сканувальної електронної мікроскопії та рентгеноспектральної мікроаналізи.

Встановлено, що плівки ZnO є полікристалічними і кристалізуються у гексагональній структурі з переважною орієнтацією в напрямку (002).

Вивчено вольт-амперну характеристику гетероструктури n -ZnO:Al/porous-CdTe/ p -CdTe. Встановлено, що значення ККД сонячних елементів виготовлених на даних структурах перевищує на 5,4% значення ККД для аналогічних структур ZnO:Al/CdTe при однакових умовах одержання прозорої провідної плівки n -типу ZnO.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. F. Dyadenchuk and V. V. Kidalov, *J. Nano- Electron. Phys.*, **6**, No. 4: 04043 (2014) (in Ukrainian).
2. A. F. Dyadenchuk and V. V. Kidalov, *J. Nano- Electron. Phys.*, **5**, No. 3: 03033 (2013) (in Russian).
3. S. L. Khrypko, V. V. Kidalov, and E. V. Kolominska, *J. Nano- Electron. Phys.*, **7**, No. 1: 01003 (2015) (in Russian).
4. V. V. Kidalov and S. L. Khrypko, *J. Nano- Electron. Phys.*, **8**, No. 4 (2): 04071 (2016) (in Russian).
5. S. L. Khrypko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **7**, No. 3: 833 (2009) (in Ukrainian).
6. S. L. Khrypko and G. K. Zholudev, *Uchyonyye Zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Seriya 'Fizika'*, **21** (60), No. 1: 139 (2008) (in Ukrainian).
7. M. Suhea, S. Christoulakis, N. Katsarakis, T. Kitsopoulos, and G. Kiriakidis, *Thin Solid Films*, **515**, No. 16: 6562 (2007).

*Berdiansk State Pedagogical University,
4, Schmidt Str.,
71100 Berdiansk, Zaporizhia Oblast, Ukraine*

¹ Fig. 1. SAM-image of the porous-CdTe cleavage cross-section.

² Fig. 2. SAM-image of the ZnO:Al film surface.

³ Fig. 3. Investigation of the chemical composition of films by the energy-dispersive x-ray spectroscopy method.

⁴ TABLE 1. The elemental composition of the ZnO:Al film.

⁵ Fig. 4. X-ray diffraction of thin ZnO:Al films.

⁶ TABLE 2. The results of research trials of the porous-CdTe/ p -CdTe and n -ZnO:Al/porous-CdTe/ p -CdTe heterostructures.