

Г.І. Копач, А.І. Доброжан, Г.С. Хрипунов, Р.П. Мигущенко,  
О.Ю. Кропачек, Р.В. Зайцев, А.В. Меріуц

## Вплив жорсткого ультрафіолету на структуру та оптичні властивості шарів CdS та CdTe

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, [gkopach@ukr.net](mailto:gkopach@ukr.net)

Досліджено вплив жорсткого ультрафіолетового випромінювання на кристалічну структуру, морфологію поверхні та оптичні характеристики напівпровідникових шарів CdS та CdTe, отриманих магнетронним розпиленням на постійному струмі. Встановлено, що оптичні характеристики досліджених плівок CdS та CdTe нечутливі до опромінення жорстким ультрафіолетом. Кристалічна структура шарів плівок CdS і CdTe після опромінення змінюється. Період ґратки для плівок сульфід кадмію збільшується від  $c = 6,77(01) \text{ \AA}$  до  $c = 6,78(88) \text{ \AA}$ , що може бути пов'язано з утворенням точкових дефектів та дефектних комплексів. В результаті опромінення жорстким ультрафіолетом спостерігається зменшення ширини піків на рентгendifрактограмах шарів CdS і CdTe, що пов'язано зі збільшенням областей когерентного розсіювання в результаті часткової рекристалізації приповерхневих шарів досліджених плівок.

**Ключові слова:** телурид кадмію, сульфід кадмію, неімпульсне магнетронне розпилення на постійному струмі, жорсткий ультрафіолет, тонкі плівки.

*Стаття постуила до редакції 04.06.2019; прийнята до друку 15.06.2019.*

### Вступ

Гетеросистема тонкопліткових шарів CdTe/CdS є перспективною для створення економічних високоефективних пліткових сонячних елементів (СЕ) наземного та космічного застосування [1-4]. Отримані в даний час значення коефіцієнту корисної дії реальних фотоелектричних перетворювачів на основі даного гетеропереходу нижче теоретично можливих [5]. Це обумовлено високим питомим опором базового шару телуриду кадмію, малим часом життя неосновних носіїв заряду в CdTe, низькою якістю сепаруючого бар'єру, а також недостатнім використанням нових фізичних принципів конструювання сонячних елементів. Наприклад, створення варізонних структур в області сепаруючого бар'єру дозволяє поліпшити параметри фотоелектричних перетворювачів [6]. Магнетронне розпилення на постійному струмі є одним з економічних та високотехнологічних методів отримання тонких плівок, що використовуються в різних приладах мікроелектроніки. Технологічні проблеми, які обумовлені низькою електропровідністю порошкових пресованих напівпровідникових мішеней і достатньо низькою емісійною здатністю матеріалів, для сульфідів та телуриду кадмію були вирішені в роботі [7].

Космічне випромінювання в своєму складі має частину жорсткого ультрафіолету (UV), який поглинається озоновим шаром атмосфери Землі. При використанні сонячних елементів на основі гетеросистеми CdTe/CdS у космічному просторі випромінювання жорсткого ультрафіолету може призвести до деградації вихідних параметрів фотоперетворювачів.

Кристалічна структура та оптичні властивості напівпровідникових шарів в сонячних елементах на основі пліткових гетеросистем CdS/CdTe суттєво впливають на якість сепаруючого бар'єру та вихідні параметри СЕ. Причиною цього може бути зміна властивостей матеріалу широкозонного вікна CdS і базового шару CdTe під дією зовнішніх випромінювань. Тому актуальним є дослідження впливу жорсткого ультрафіолетового випромінювання на структуру та оптичні властивості плівок CdS та CdTe, отриманих магнетронним розпиленням на постійному струмі для сонячних елементів космічного використання.

### І. Експеримент

Плівки CdS та CdTe отримані на скляних підкладках магнетронним розпиленням на постійному струмі [7]. Плівки CdS отримані в

режими: температура підкладки  $T_p = 150 - 160 \text{ }^\circ\text{C}$ , тиск інертного газу аргону  $P_{\text{арг}} = 0.9 \text{ Па}$ , струм магнетронного розряду  $I = 40 \text{ мА}$ , напруга на магнетроні  $V = 300 - 340 \text{ В}$ , час нанесення  $\tau = 10 \text{ хв}$ , відстань від підкладки до мішені  $3 \text{ см}$ . Плівки CdTe отримані в режимі:  $T_p = 280 - 320 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{арг}} = 0,9 \text{ Па}$ ,  $I = 80 \text{ мА}$ ,  $V = 430 - 470 \text{ В}$ ,  $\tau = 12 \text{ хв}$ , відстань від підкладки до мішені  $3 \text{ см}$ .

Кристалічна структура плівок досліджена методами рентгендіфрактометрії за допомогою рентгендіфрактометра ДРОН-4 у  $K\alpha$ -випромінюванні молібденового аноду. Морфологія поверхні шарів CdTe - на растровому електронному мікроскопі TESCAM-VEGA3.

Оптичні властивості плівок (спектри пропускання та відбиття) досліджені за допомогою спектрофотометру СФ 2000. Отримані спектри пропускання використовувались для визначення товщини отриманих зразків за формулою:

$$t = \frac{M \cdot I_1 \cdot I_2}{2(n(I_1) \cdot I_2 - n(I_2) \cdot I_1)} \quad (1)$$

де  $\lambda_1, \lambda_2$  - довжини хвиль двох суміжних точок екстремуму в нм;  $n_{\lambda_1}, n_{\lambda_2}$  - коефіцієнт переломлення напівпровідників в залежності від довжин хвиль  $\lambda_1, \lambda_2$ .

Ширина забороненої зони матеріалу тонких плівок визначалась за допомогою розрахунку залежності коефіцієнту поглинання від довжини хвилі:

$$T = (1 - R) \cdot e^{-a \cdot t}, \quad (2)$$

де  $T$  - коефіцієнт пропускання;  $R$  - коефіцієнт віддзеркалення;  $t$  - товщина плівки.

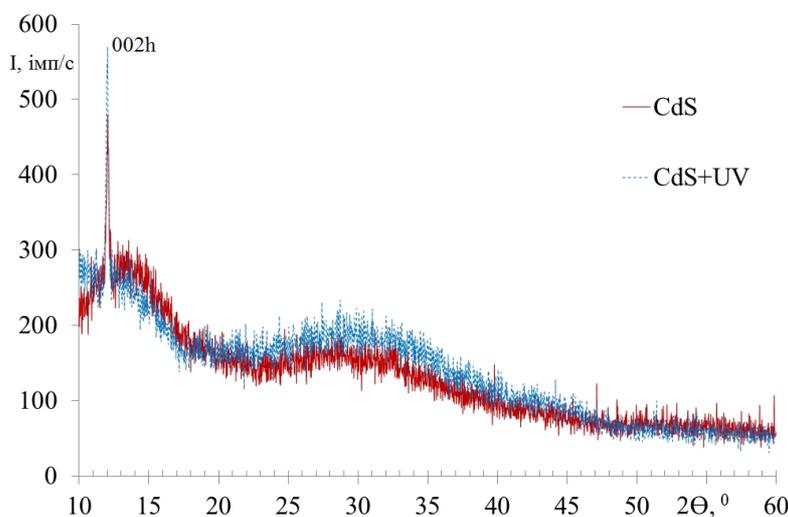
Чисельні значення ширини забороненої зони матеріалів отримано шляхом екстраполяції лінійної частини залежності  $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$  (де  $h$  - постійна Планка,  $\nu$  - частота) до перетину з віссю абсцис.

Плівки сульфід кадмію та телуриду кадмію були опромінені жорстким ультрафіолетом з енергією квантів  $10 \text{ еВ}$  протягом  $10$  годин. Опромінювання здійснювалось за допомогою аргонної бар'єрної лампи з вакуумним ультрафіолетовим випромінюванням з головною модою довжини хвилі  $125 \text{ нм}$ . Максимальна енергетична освітленість в площині вікна джерела випромінювання відповідала значенню  $10^{20} - 10^{21} \text{ квантів/м}^2 \cdot \text{с}$ . Площа опромінюваних зразків  $1,5 \text{ см}^2$ .

## II. Результати та обговорення

На рисунку 1 представлені дифрактограми плівок CdS у вихідному стані та після опромінення жорстким ультрафіолетом.

В таблиці 1 приведено результати аналізу рентгендіфрактометричних спектрів для стабільної гексагональної фази CdS. Виявлено віддзеркалення піку - (002) на куті  $12,03^\circ$ . Розрахована постійна кристалічної ґратки  $c$  сульфід кадмію у вихідному стані  $c = 6,77(01) \text{ \AA}$ , що на  $0,74 \%$  відрізняється від

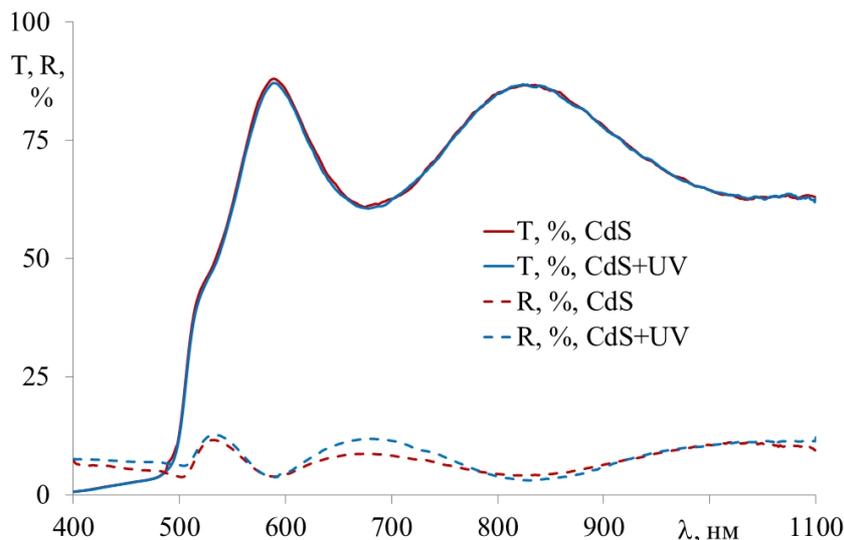


**Рис. 1.** Типові дифрактограми плівок CdS у вихідному стані та після опромінення жорстким ультрафіолетом (CdS+UV).

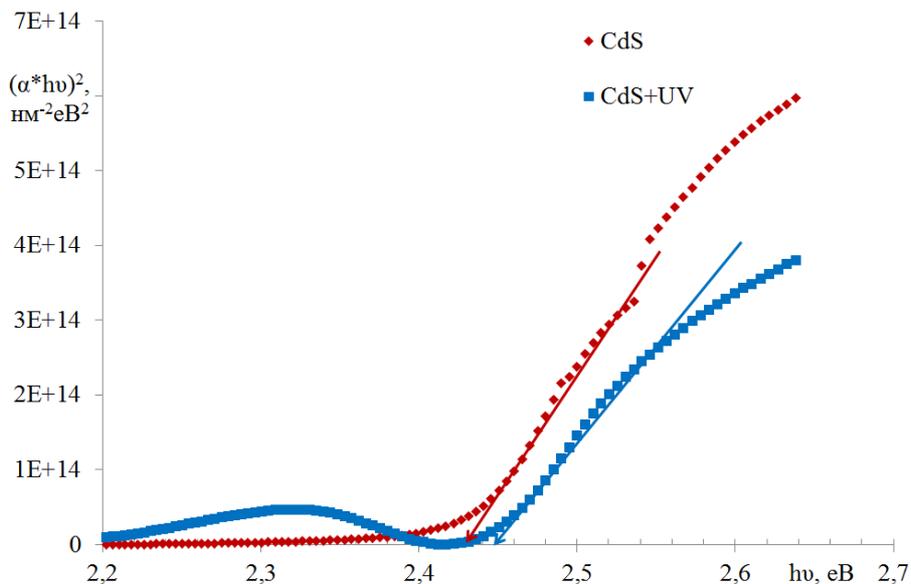
**Таблиця 1**

Результати рентгендіфрактометричного аналізу плівок CdS у вихідному стані та після обробки жорстким ультрафіолетом (CdS+UV)

	hkl	Положення піку, $^\circ$	Міжплощинна відстань, $\text{Å}$	Інтенсивність, імп/с	Інтегральна напівширина, $^\circ$	D, nm	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$ , в.о.
CdS	002	12,03	3,385	145	0,24	15	7,5
CdS+UV	002	11,99	3,394	208	0,20	18	10



**Рис. 2.** Оптичні залежності коефіцієнтів пропускання та віддзеркалення плівок CdS у вихідному стані та після опромінення жорстким ультрафіолетом (CdS+UV).



**Рис. 3.** Залежності  $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$  шарів CdS до та після опромінення жорстким ультрафіолетом.

табличного значення для гексагональної модифікації CdS (картка PCPDFWIN #41-1049,  $a = 4,14092 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,7198 \text{ \AA}$ ). Після опромінення жорстким ультрафіолетом плівки CdS виявлені структурні зміни: у рефлекса гексагональної фази (002) на куті  $11,99^\circ$  – збільшення інтегральної інтенсивності. Постійна кристалічної ґратки шару сульфід кадмію  $c = 6,78(88) \text{ \AA}$ , що  $1,03 \%$  відрізняється від табличного значення. Інтегральна напівширина піку (002) зменшується від  $0,24$  град у вихідному стані до  $0,2$  град після опромінення.

Результати оптичних досліджень, які зображені на рисунку 2, свідчать, що у видимій та інфрачервоній області спектру середня прозорість

плівок CdS у вихідному стані та після опромінення становить  $85 \%$ . Розрахований середній коефіцієнт заломлення становить  $n = 2,34 - 2,51$ , товщина отриманого шару сульфід кадмію  $t = 360 \text{ nm}$ . Ширина забороненої зони  $E_g = 2,42 \text{ eV}$ . Після опромінення жорстким ультрафіолетом шару сульфід кадмію спектральна залежність коефіцієнту пропускання не змінилась. Середні значення коефіцієнту заломлення  $n$  та  $E_g$  для опромінених жорстким ультрафіолетом зразків аналогічні до відповідних значень не опромінених плівок сульфід кадмію. Залежності  $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$  досліджених шарів CdS приведені на рисунку 3.

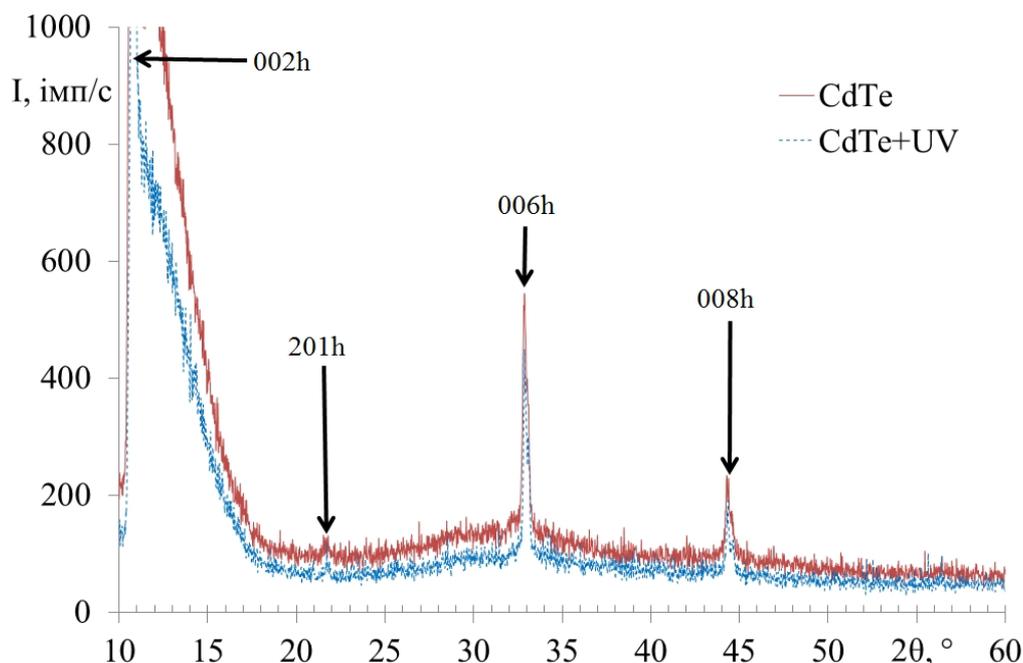


Рис. 4. Типові дифрактограми плівок CdTe у вихідному стані та після опромінення жорстким ультрафіолетом (CdTe+UV).

Таблиця 2

Результати рентгендифрактометричного аналізу плівок CdTe у вихідному стані та після обробки жорстким ультрафіолетом (CdTe+UV)

	hkl	Положення піку, °	Міжплощинна відстань, Å	Інтенсивність, імп/с	Інтегральна напівширина, °	D, nm	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$ , в.о.
CdTe	002	10,77	3,777	10306,77	0,195	19	7,2
	201	21,64	1,889	12,52	0,41	9	16
	006	32,85	1,254	375,23	0,25	16	4,1
	008	44,31	0,94	117,47	0,31	13	3
CdTe+UV	002	10,81	3,766	7636,56	0,16	23	4,3
	201	21,71	1,883	22,76	0,14	26	19
	006	32,88	1,253	304,71	0,23	16	3
	008	44,33	0,94	96,22	0,26	15	2,6

На рисунку 4 приведено рентгедифрактограми базового шару телуриду кадмію у вихідному стані та після опромінення жорстким ультрафіолетом. Аналіз рентгендифрактометричного спектру шару CdTe у вихідному стані проведений для метастабільної гексагональної фази, із-за наявності віддзеркалення (201) на куті 21,64° (табл. 2). Виявлено рефлексії (002) та кратні йому (006) та (008). Розраховані постійні кристалічної ґратки становили  $a = 4,50(73) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,52(47) \text{ \AA}$  (PCPDFWIN #19 0193,  $a = 4,58 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,50 \text{ \AA}$ ). Після опромінення плівки CdTe виявлено, що інтенсивність піка віддзеркалення (201) збільшилась, в той час, як інтенсивність всіх інших піків зменшилася. При цьому зменшилася інтегральна напівширина всіх піків. Розраховані значення постійних кристалічної ґратки CdTe не відрізняються від цих значень у вихідному стані. На рисунку 5 зображено морфології поверхонь плівок

телуриду кадмію до та після опромінення жорстким ультрафіолетом. Після опромінення на поверхні шарів CdTe спостерігаються скупчення кристалічних зерен, розміри яких перевищують розміри зерен плівок у вихідному стані.

На рисунку 6 приведено спектри пропускання та віддзеркалення плівок телуриду кадмію до та після опромінення жорстким ультрафіолетом. Результати оптичних досліджень свідчать, що в інфрачервоній області спектру середня прозорість базових шарів CdTe становить 65 %. Розраховані оптичні параметри для плівки телуриду кадмію становлять  $n = 2,31 - 2,72$ ,  $t = 6,2 \text{ мкм}$ ,  $E_g = 1,52 \text{ eV}$ . Таким чином, після опромінення базових шарів телуриду кадмію жорстким ультрафіолетом спектральна залежність коефіцієнту пропускання плівок телуриду кадмію не змінюється, як і для плівок CdS. Середні значення коефіцієнту заломлення  $n$  та ширини забороненої

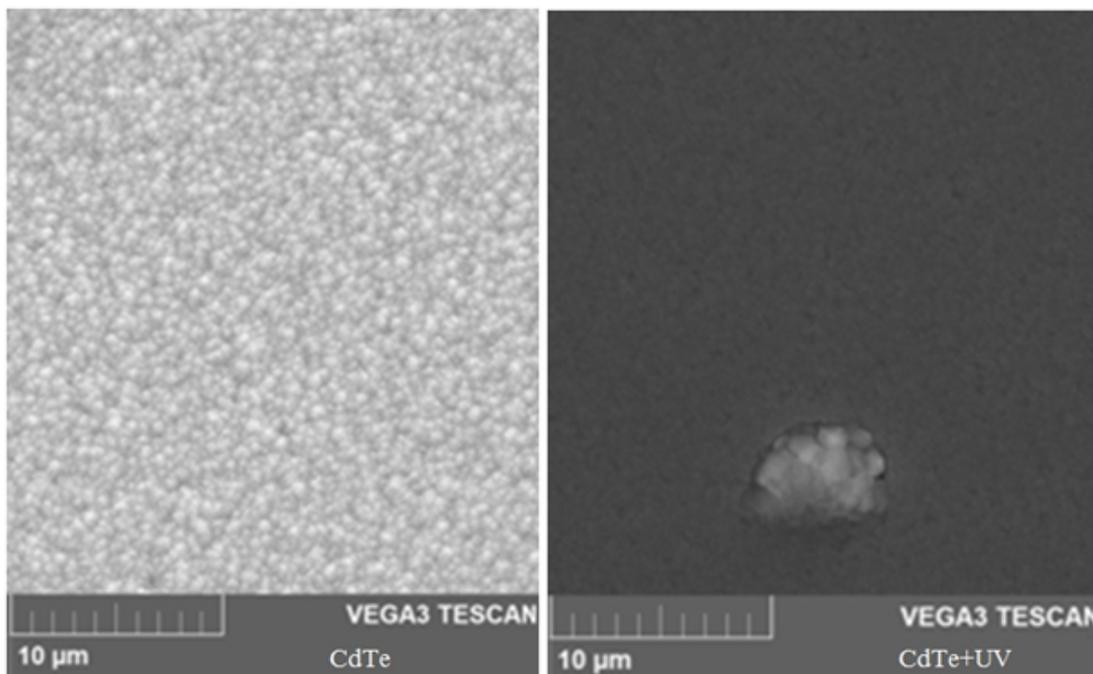


Рис. 5. Морфології поверхонь плівок CdTe до та після опромінення жорстким ультрафіолетом (CdTe+UV).

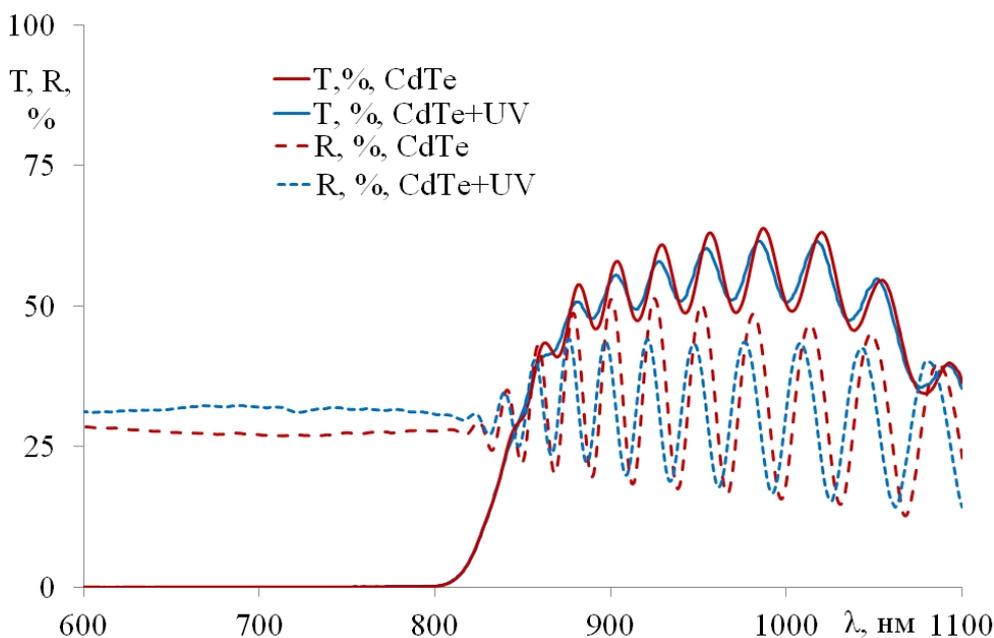


Рис. 6. Оптичні залежності коефіцієнтів пропускання та віддзеркалення плівок CdTe у вихідному стані та після опромінення жорстким ультрафіолетом (CdTe+UV).

зони  $E_g$  як для шарів CdS, так і для шарів CdTe не відрізняються від значень цих оптичних параметрів до опромінення.

## Висновки

Досліджено вплив жорсткого ультрафіолетового випромінювання на кристалічну структуру, морфологію поверхні та оптичні характеристики

напівпровідникових шарів CdS та CdTe, отриманих магнетронним розпиленням на постійному струмі.

Встановлено, що оптичні характеристики досліджених плівок CdS та CdTe нечутливі до опромінення жорстким ультрафіолетом. Прозорість плівок сульфіду кадмію у видимому діапазоні довжин хвиль становить 85 %, що дозволяє використовувати дані плівки у якості шарів широкозонного вікна у складі сонячних елементів на основі гетеросистеми CdS/CdTe.

Кристалічна структура шарів плівок CdS і CdTe після опромінення змінюються. Період ґратки для плівок сульфїду кадмію збільшується від  $c = 6,77(01) \text{ \AA}$  до  $c = 6,78(88) \text{ \AA}$ , що може бути пов'язано з утворенням точкових дефектів та дефектних комплексів.

В результаті опромінення жорстким ультрафіолетом спостерігається зменшення ширини піків на рентгендіфрактограмах шарів CdS і CdTe, що пов'язано зі збільшенням області когерентного розсіювання D в результаті часткової рекристалізації приповерхневих шарів досліджених плівок.

**Копач Г.І.** - доцент, доцент кафедри фізики;  
**Доброжан А.І.** - старший викладач кафедри природничих наук;  
**Хрипунов Г.С.** - професор, проректор з науково-педагогічної діяльності;  
**Мигущенко Р.П.** - проректор з науково-педагогічної діяльності;  
**Кропачек О.Ю.** - викладач кафедри теоретичних основ електротехніки;  
**Зайцев Р.В.** - доцент, завідувач кафедри фізичного матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики;  
**Меріуц А.В.** - доцент, старший науковий співробітник кафедри фізичного матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики.

- [1] A. Bosio, N. Romeo, S. Mazzamuto, V Canevari, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 52(4), 247 (2006) (doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2006.09.001).
- [2] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. DeHart, D.S. Albin, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Dover, 2001). P. 995.
- [3] G.S. Khrypunov, G.I. Kopach, R.V. Zaitsev, A.I. Dobrozhan, M.M. Harchenko, Journal of Nano- and Electronic Physics 9(2), 02008 (2017) (doi: 10.21272/jnep.9(2).02008).
- [4] D.A. Kudii, M.G. Khrypunov, R.V. Zaitsev, A.L. Khrypunova, Journal of Nano- and Electronic Physics 10(3), 03007 (2018) (doi: 10.21272/jnep.10(3).03007).
- [5] A. Polman, M. Knight, E.C. Garnett, B. Ehrler, W.C. Sinke, Science 352, 6283 (2016) (doi: 10.1126/science.aad4424).
- [6] B.T. Boiko, G.I. Kopach, V.R. Kopach, G.S. Khrypunov, Solar Energy 21(1), 123 (1991).
- [7] M.V. Kirichenko, R.V. Zaitsev, A.I. Dobrozhan, G.S. Khrypunov, M.M. Harchenko, IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (Lviv, 2017), P.108.

G.I. Kopach, A.I. Dobrozhan, G.S. Khrypunov, R.P. Mygushchenko, O.Y. Kropachek, R.V. Zaitsev, A.V. Meriuts

## Structure and Optical Properties of CdTe and CdS Thin Films after Hard Ultraviolet Irradiation

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine, [doab.abc@gmail.com](mailto:doab.abc@gmail.com)

The influence of hard ultraviolet radiation on the crystalline structure, surface morphology and optical characteristics of CdS and CdTe semiconductor layers obtained by direct current magnetron sputtering are investigated. It was established that the optical characteristics of the studied films CdS and CdTe are insensitive to hard ultraviolet irradiation. The crystalline structure of the CdS and CdTe layers is changed after irradiation. The period of the lattice for cadmium sulfide films increases from  $c = 6.77(01) \text{ \AA}$  to  $c = 6.78(88) \text{ \AA}$ , which may be due to the formation of point defects and defective complexes. Decrease the integral FWHM of the peaks on the X-ray diffraction patterns of the layers of CdS and CdTe was observed, due to the increase of the coherent scattering regions as a result in the process of near-surface layers partial recrystallization of the investigated films.

**Keywords:** cadmium telluride, cadmium sulfide, non-pulsed direct current magnetron sputtering, hard ultraviolet, thin films.