

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені Юрія Федьковича

МИКИТЮК ТАРАС ІВАНОВИЧ

УДК 538.958

ЕЛЕКТРИЧНІ, ОПТИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПРОЦЕСИ
В ТОНКОПЛІВКОВИХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ CdS/CdMgTe

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Чернівці – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі інформаційних технологій та комп'ютерної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Фодчук Ігор Михайлович,
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, декан факультету архітектури,
будівництва та декоративно-прикладного мистецтва

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор,
Федів Володимир Іванович,
ДВНЗ "Буковинський державний медичний університет"
(м. Чернівці), завідувач кафедри біологічної фізики та
медичної інформатики

доктор фізико-математичних наук, старший науковий
співробітник

Горічок Ігор Володимирович,
ДВНЗ "Прикарпатський національний університет
імені Василя Стефаника" (м. Івано-Франківськ), професор
кафедри фізики і хімії твердого тіла

Захист відбудеться "17" грудня 2021 року о 17⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 76.051.01 у Чернівецькому національному університеті імені Юрія Федьковича за адресою: 58013, м. Чернівці, вул. Рівненська 14, корпус 8А, ауд.206.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, вул. Лесі Українки, 23.

Відгуки на автореферат просимо надсилати за адресою: Ученому секретарю спецради Д 76.051.01, вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, 58002.

Автореферат розісланий "16" листопада 2021 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради



С.М. Новіков

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

Упродовж останніх десятиліть швидко розвивається тонкоплівкова фотовольтаїка з меншими витратами матеріалу і вищою продуктивністю виробництва порівняно з традиційною технологією на кремнієвих пластинах. Однак, рекордні значення ефективності сонячних елементів на основі CdTe (22%) [1*] далекі від теоретичного ліміту Шоклі-Квайссера для сонячних елементів (28-30%), в основному, через малу напругу холостого ходу [2*]. Серед інших факторів, однією з важливих характеристик, що визначають ефективність сонячної батареї, є спектральний розподіл квантової ефективності, який враховує вплив дрейфової та дифузійної складових фотоструму і, зрештою, густину струму короткого замикання. Кількісний опис спектрів квантової ефективності тонкоплівкових сонячних елементів CdS/CdMgTe з урахуванням рекомбінаційних втрат на інтерфейсі CdS-CdMgTe і та тильній поверхні шару поглинача CdMgTe дозволяє сформулювати причини недостатньої ефективності сонячної батареї, а також рекомендації щодо її покращення. Тому дослідження можливостей підвищення ефективності гетероструктур на основі CdTe є актуальними як з наукової, так і економічної точок зору.

Один із способів підвищення квантової ефективності є використання монолітних послідовно сполучених тандемних структур, в яких шари з різною шириною забороненої зони фотоелектрично активного шару (поглинача) накладаються один на одного. Ширина забороненої зони верхнього компонента більша, ніж нижнього, тому частина довгохвильового випромінювання, що пройшло крізь верхній шар, поглинається в нижньому, у результаті чого ефективність тандемної структури стає вищою, ніж одиничного сонячного елемента. За теоретичними прогнозами ефективність тандема з двома поглинаючими шарами може досягти ~25 % (AM1.5) при оптимальному співвідношенні ширини забороненої зони та оптимальній ефективності обох компонентів тандема [3*]. Твердий розчин $Cd_{1-x}Mg_xTe$ є одним з кандидатів для верхнього елемента тандемного сонячного елемента за умови досягнення необхідного значення ширини забороненої зони, яку, як відомо, можна змінювати в межах від 1,5 до 3,5 eV ($x=0\div 1$). Це дозволяє охопити всю область видимого спектра при зміні сталої ґратки CdTe всього лише на 0,7% [4*]. Ще однією перевагою CdMgTe є можливість легування домішками *p*- та *n*-типу. В літературі повідомляється про виготовлення тонких плівок CdMgTe методом молекулярно-променевої епітаксії і методом наплення. Для нижнього сонячного елемента в тандемі, згідно з теоретичними розрахунками, придатний напівпровідник з шириною забороненої зони $E_g \approx 1-1,1$ eV, яким є добре освоєний диселенід міді-індію CuInSe₂ з $E_g \approx 1$ eV.

Експериментальні дослідження і комп'ютерні розрахунки електричних і фотоелектричних характеристик гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe, знаходження оптимального значення ширини забороненої зони верхнього Cd_{1-x}Mg_xTe сонячного елемента, аналіз співвідношення густини струмів короткого замикання верхнього Cd_{1-x}Mg_xTe і нижнього CuInSe₂ сонячних елементів із врахуванням оптичного пропускання шарів було основною метою представленої дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Результати представлені у дисертаційній роботі, виконано відповідно до програм наукової тематики кафедри інформаційних технологій та комп'ютерної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, зокрема:

- "Розробка методів прецизійної X-променевої дифрактометрії деформаційних станів епітаксіальних наноструктур з гетеровалентними переходами A_3B_5/A_2B_6 " (№ державної реєстрації 0114U003702, 2014-2015 рр.).
- "Нові підходи у розвитку структурно-чутливої X-променевої спектrometerії та дифрактометрії складних кристалічних сполук, тонкошарових та нанорозмірних шаруватих систем" (№ державної реєстрації 0119U100731, 2019-2021 рр.).
- Особливості X-променевої діагностики наноструктурної релаксації і дефектоутворення в складних за кристалічною будовою гетеросистемах, тонких плівках та нанокompозитах (№ державної реєстрації 0121U112391, 2021-2024 рр.).

Метою дисертаційної роботи є: експериментальні та теоретичні дослідження електричних, оптичних та фотоелектричних процесів у тонкошарових напівпровідникових гетероструктурах CdS/Cd(Mg)Te, з'ясування можливостей підвищення ефективності фотоелектричного перетворення, зокрема, пошук оптимальних параметрів гетероструктури CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe для ефективного застосування у тандемі з гетероструктурою CdS/ CuInSe₂.

Досягнення поставленої мети потребувало розв'язання таких **задач**:

1. Експериментальні дослідження вольт-амперних характеристик гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe з різним вмістом магнію (0-8%) при різних температурах. Визначення електричних параметрів CdTe і Cd_{1-x}Mg_xTe, зокрема: опору підкладинки R_s , питомого опору матеріалу підкладинки ρ , концентрації дірок у валентній зоні p , енергії термічної активації електропровідності ΔE , енергії рівня Фермі $\Delta\mu$.
2. З'ясування механізмів переносу заряду в гетероструктурах CdS/Cd(Mg)Te при прямому і зворотному зміщенні.
3. Комп'ютерне моделювання вольтамперних характеристик, визначення основних параметрів гетероструктур CdS/Cd(Mg)Te, а саме: концентрації некомпенсованих домішок N_a-N_d ; часу життя електронів і дірок (τ_{n0} і τ_{p0}), висоти потенціального бар'єра ϕ_{bi} , енергії генераційно-рекомбінаційного центру E_t . Зіставлення експериментальних залежностей, отриманих при різних температурах, з теорією генерації рекомбінації в області просторового заряду Саа-Нойса-Шоклі.
4. Експериментальні дослідження спектрів оптичного пропускання гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe з різним вмістом магнію (0-8%), розрахунок спектрів коефіцієнта поглинання, визначення значень ширини забороненої зони шару Cd_{1-x}Mg_xTe.
5. Модифікація алгоритму розрахунку спектрів фотоелектричної квантової ефективності гетероструктур CdS/CdTe ір врахуванням експериментальних кривих оптичного пропускання для теоретичного опису квантової ефективності гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe.
6. Формулювання умов отримання гетероструктури на основі та CdS/CdTe та

CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe з максимально можливою квантовою ефективністю та з мінімальними рекомбінаційними втратами в області просторового заряду.

7. Розрахунок струму короткого замикання у верхньому і нижньому елементах тандемної структури Cd_{1-x}Mg_xTe/CuInSe₂ ір врахуванням пропускання спектрів шарів скло/SnO₂/CdS/CdMgTe та у нижньому елементі із врахуванням спектрів пропускання шарів CdMgTe/ZnTe/SnO₂:F/ZnO/CdS.

8. Визначення оптимального значення ширини забороненої зони Cd_{1-x}Mg_xTe, при якій струми короткого замикання однакові для обох елементів тандемної структури.

Об'єкт досліджень: серія тонкоплівкових гетероструктур CdS/Cd(Mg)Te з різним вмістом магнію, виготовлених методом вакуумного випаровування; гетероструктури CdS/CuInSe₂.

Предмет досліджень: закономірності та процеси, які впливають на квантову ефективність фотоелектричного перетворення, процесів переносу та рекомбінацію носіїв заряду в гетероструктурах CdS/CdTe та CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe. Поглинання та відбивання оптичного випромінювання в шарах CdS/CdTe та тандемній структурі на основі шарів Cd_{1-x}Mg_xTe/CuInSe₂

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що *вперше*

1. Аналіз вольт-амперних характеристик структур CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te при різних температурах та співставлення з результатами розрахунків згідно теорії генерації-рекомбінації в області просторового заряду Саа-Нойса-Шоклі дозволило пояснити особливості струмопереносу і визначити ключові параметри досліджуваних гетероструктур CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te: концентрацію некомпенсованих домішок $N_a - N_d \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, енергію генераційно-рекомбінаційного центру $E_t = 0,79 - 0,80 \text{ eV}$, час життя носіїв заряду $\tau_{n0} = \tau_{p0} \approx 10^{-9} \text{ с}$, висоту енергетичного бар'єра $\phi_{bi} = 0,642 \text{ eV}$.

2. Експериментально визначено спектральні залежності оптичного пропускання гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe з вмістом магнію 0-8% в діапазоні довжин хвиль 300-1200 нм. На основі отриманих кривих, із урахуванням коефіцієнтів поглинання та відбивання на межах поділу шарів гетероструктур, розраховані спектральні залежності коефіцієнтів поглинання $\alpha(\lambda)$, які були використані для обчислення спектрів квантової ефективності за формулами, модифікованими для випадку CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe. Співставлення експериментального спектра фотоелектричної квантової ефективності CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te із спектром, розрахованим з використанням вимірних спектрів пропускання показало, що фізичні моделі, розроблені для інтерпретації спектрів квантової ефективності тонкоплівкових CdS/CdTe, придатні для структур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe при концентраціях магнію 0-8%. Це дозволило визначити ключові параметри гетероструктури: концентрацію некомпенсованих домішок $N_a - N_d = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ та час життя електронів у поглинаючому шарі $\tau_n = 9 \cdot 10^{-11} \text{ с}$.

3. Розраховано інтегральні характеристики елементів тандемної структури, якими є густина потоку фотонів і струму короткого замикання із врахуванням спектрів пропускання шарів скло/SnO₂/CdS/CdMgTe (для верхнього) та

CdMgTe/ZnTe/SnO₂:F/ZnO/CdS (для нижнього елемента). Доведено: через те, що коефіцієнт відбивання на контакті CdMgTe/ZnTe у монолітній тандемній структурі на 2-3 порядки менший, ніж на межі поділу повітря/CdMgTe, інтегральні характеристики тандемного сонячного елемента можна достатньо точно визначити без урахування багаторазових відбивань та інтерференційних ефектів, а осциляції, які спостерігаються в спектрах пропускання, практично відсутні у спектрах квантової ефективності сонячного елемента.

4. Експериментально визначено ширину забороненої зони 1,47 еВ для CdTe, 1,54 і 1,6 еВ для двох зразків Cd_{1-x}Mg_xTe на ділянці з низьким оптичним пропусканням, де амплітуда періодичних змін (осциляцій), зумовлених інтерференцією при багаторазовому відбиванні у плівках SnO₂:F, CdS і CdTe значно послаблена. Визначено оптимальне значення ширини забороненої зони Cd_{1-x}Mg_xTe для тандемної структури з нижнім CuInSe₂ сонячним елементом при однаковій ефективності фотоелектричного перетворення: $E_g = 1,65$ еВ. Показано, що пропускання верхнього сонячного елемента у спектральній області 850–1150 нм в тандемній структурі перевищує 85%.

Практичне значення одержаних результатів

Отримані результати можуть бути використані при проектуванні високоефективних сонячних елементів на основі CdS/CdTe і CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe, а також тандемних сонячних елементів Cd_{1-x}Mg_xTe/CuInSe₂ з оптимальними параметрами для повномасштабного промислового виробництва сонячних електростанцій.

Результати, отримані у дисертації також можуть бути використані у навчальному процесі, зокрема у таких спецкурсах: "Дефекти в кристалах", "Фізика твердого тіла", "Фізика напівпровідників", "Фізичні основи твердо тільної електроніки" тощо.

Достовірність та обґрунтованість одержаних результатів викладених у дисертації, базується на застосуванні сучасних фізичних методів досліджень електричних, оптичних і фотоелектричних характеристик напівпровідникових тонкопліткових гетероструктур, а також відповідних математичних методів обробки експериментальних результатів із використанням достовірних даних (зокрема, оптичних констант матеріалів) та використанні сучасного програмного забезпечення для моделювання фізичних процесів.

Особистий внесок здобувача. Дисертант брав активну участь у постановці задач, обговоренні та інтерпретації результатів в усіх опублікованих у співавторстві роботах [1-18].

У працях [1, 4-8] особистий внесок полягає у проведенні експериментальних досліджень спектрів оптичного пропускання гетероструктур CdS/CdTe та CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe, комп'ютерній обробці отриманих результатів, у роботі [5] - у розрахунках густини струму короткого замикання тандемних сонячних елементів, у роботі [2] - в теоретичних розрахунках поглинальної здатності напівпровідникових матеріалів, у роботах [5, 7, 8] експериментальні спектри квантової ефективності були співставлені дисертантом із спектрами квантової ефективності розрахованими за модифікованим алгоритмом, у роботі [6] дисертант брав

участь в обговоренні експериментальних результатів та підготовці статті до друку, у публікаціях [3, 7, 8] – у вимірюваннях темнових вольт-амперних характеристик гетероструктур CdS/CdTe та CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe та у їх зіставленні із теорією генерації-рекомбінації Саа-Нойса-Шоклі.

У всіх роботах, де дисертант є співавтором, він брав участь у постановці задачі, аналізі отриманих результатів, виборі фізичних наближень та теорій для опису властивостей досліджуваних зразків, формуванні висновків та практичних рекомендацій на їх основі, підготовці публікацій та участі в конференціях.

Публікації. У дисертації узагальнено наукові результати, опубліковані у 18 працях, з них – 8 статей у міжнародних та вітчизняних фахових виданнях [1-8] та 10 тез доповідей на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях [9-18].

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень, викладені в дисертації, доповідались і обговорювались на:

1. XXXXI Міжнародній конференції з фізики напівпровідників, 7-12 червня 2014 р. Криниця-Здруй, Польща.
2. 14-й Міжнародній конференції молодих вчених Оптика і Високотехнологічне матеріалознавство, 24-27 жовтня 2013 р., Київ, Україна.
3. XXXXII Міжнародній конференції з фізики напівпровідників, 22-27 червня 2013 р., Вісла, Польща.
4. XXXXIII Міжнародній конференції з фізики напівпровідників, 7-12 червня 2014 р., Криниця-Здруй, Польща.
5. Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», 29 вересня – 3 жовтня 2014 р., Одеса, Україна.
6. Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2015 Дніпропетровськ 25-27 листопада 2015р.
7. XXXXV Міжнародній конференції з фізики напівпровідників, 18-24 червня 2016 р., Щирк, Польща.
8. VII Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-7), 26 – 30 вересня 2016 р., Дніпро, Україна.
9. XIV Міжнародній конференції з кореляційної оптики, 16-19 вересня 2019 року, Чернівці, Україна.
10. XXVI міжнародна конференція з медичної візуалізації та семінар із напівпровідникових детекторів X- і гамма- випромінювання, що функціонують при кімнатній температурі, 16-23 жовтня 2021 р., Манчестер, Велика Британія.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, які присвячені основним результатам роботи, висновків, списку цитованої літератури. Загальний обсяг роботи – 131 сторінок машинописного тексту, містить 9 таблиць та 68 рисунків. Список цитованої літератури містить 120 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми дисертаційної роботи, описана мета дослідження та поставлені завдання дослідження, показана наукова новизна отриманих результатів та їх практичне значення, наведені дані про апробацію роботи, публікації й особистий внесок дисертанта.

Перший розділ є оглядовим, у ньому розповідається про стан теоретичних та експериментальних розробок гетероструктур CdS/CdTe та CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe та порівняння їх з аналогами. Приділено увагу властивостям матеріалів, технологіям їх виготовлення, можливості ефективного впровадження їх для масового промислового виробництва, довготривалій стабільності зразків, можливості їх утилізації та повторного використання відпрацьованих гетероструктур, перспективам підвищення фотоелектричного перетворення, які наразі значно поступаються теоретичній межі для сонячних елементів.

Другий розділ присвячений дослідженню електричних властивостей і визначенню механізмів переносу заряду в тонкоплівкових гетероструктурах CdS/Cd(Mg)Te. Для цього були проведені виміри темнових вольт-амперних характеристик гетероструктур CdS/Cd(Mg)Te з різним вмістом магнію при різних температурах, а також комп'ютерне модулювання, співставлення з відомими теоретичними моделями, визначення прийнятної моделі та її адаптація до отриманих експериментальних результатів.

Для досліджень використовувалися гетероструктури CdS/Cd(Mg)Te з різним вмістом магнію, виготовлені методом сумісного вакуумного випаровування CdTe та Mg на підкладку CdS/Teс7, нагріту до температури 300-400°C (товщина плівки Cd(Mg)Te - 1,3 мкм). Плівка CdS товщиною 0,1 мкм була отримана методом осадження при температурі 250°C. Тильними контактами зразків були 3 нм Cu/30 нм Au. Для узгодження ширини забороненої зони Cd_{1-x}Mg_xTe та нижнього елемента в тандемі і зменшенню деформацій, викликаних введенням Mg у ґратку CdTe, його вміст не перевищував 8% ($x = 0,08$). Зразки CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe показали залежність характеристик від температурного відпау у хлоридному середовищі та дифузії атомів Cu [5*, 6*], який був проведений у печі при температурі 387°C за умов чистого потоку повітря протягом 5-10 хвилин.

На рис. 1 (а) наведено типову експериментально отриману вольт-амперну характеристику тонкоплівкової гетероструктури Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te. Як видно прямий струм при напругах $V > 0,5$ В перевищує зворотний струм на 4-5 порядків, тобто гетероструктура демонструє гарні випрямляючі властивості. Експоненційне зростання прямого струму при збільшенні напруги $I \sim [\exp(qV/nkT) - 1]$ з коефіцієнтом неідеальності $n = 1,9$ є основною характеристикою цього та інших досліджуваних зразків. Відхилення n від 2 пояснюється тим, що, згідно теорії, залежність рекомбінаційного струму від напруги визначається не лише множником $\exp(qV/2kT)$, але й передекспоненційним множником $[E_g - 2\Delta\mu - qV]^{-1/2}$. При прямому зміщенні 0,5-0,7 В відхилення від теорії пояснюється спадом напруги на послідовному опорі шару Cd_{1-x}Mg_xTe, а відхилення від теорії при зворотних напругах 0,5-0,7 В зумовлено тунельним ефектом.

Визначення значення питомого опору для шару Cd_{1-x}Mg_xTe $\rho = 1,3 \cdot 10^6$ Ом

(опір шару $R_{dif} = dV/dI = 6,3 \cdot 10^3$ Ом, площа діода $0,031$ см², товщина підкладинки $1,3$ мкм) дало змогу знайти концентрацію дірок у валентній зоні $p = 1/q\rho\mu_p = 1,2 \cdot 10^{11}$ см⁻³ (для рухливості дірок $\mu_p = 40$ см²/(В·с)) та енергію Фермі $\Delta\mu = kT\ln(N_v/p) = 0,45$ еВ. Як видно, на прямій $I-V$ характеристику гетероструктури CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te при напругах $V < 0,2$ В вимірний струм значно перевищує експоненційну залежність $I \propto [\exp(qV/1,9kT) - 1]$. Окрім того, при $V < 0,2$ В прямий і зворотний струми однакові за величиною, що є ознакою наявності в структурі шунтуючого опору $R_{sh} = 1,07 \cdot 10^7$ Ом (рис. 1б), врахування якого позначено - Δ на рис. 1а.

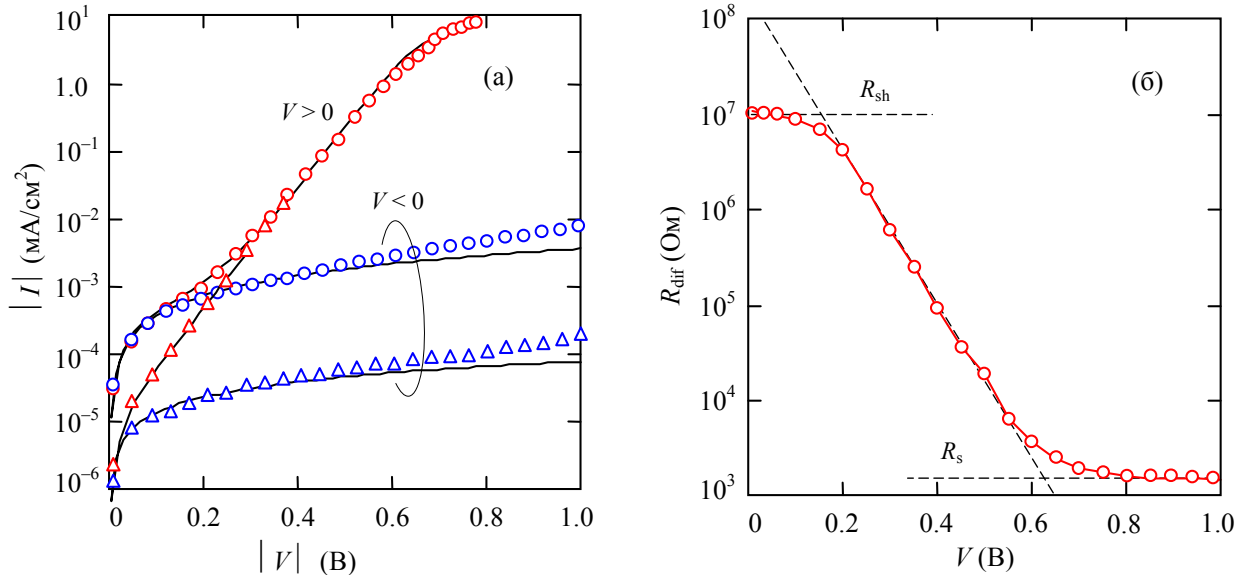


Рис. 1. а) $I-V$ характеристики гетероструктури CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te при кімнатній температурі (o); Δ – експериментальні дані із врахуванням шунтуючого опору, суцільні лінії – результати розрахунку за формулою (1). б) - Залежність диференційного опору зразка від напруги при прямому включенні, показано наявність шунтуючого опору R_{sh} і послідовного опору підкладинки R_s .

Згідно теорії Саа-Нойса-Шоклі струм через діод знаходиться інтегруванням швидкості генерації-рекомбінації по всій області просторового заряду [7*]

$$I_{g-r} = Aq \int_0^w \frac{n(x,V)p(x,V) - n_1^2}{\tau_{po}[n(x,V) + n_1] + \tau_{no}[p(x,V) + p_1]} dx, \quad (1)$$

де A – площа діода, q – заряд електрона, $n(x,V)$ і $p(x,V)$ – концентрації електронів і дірок у дозволених зонах, τ_{no} і τ_{po} – ефективні часи життя в області просторового заряду, $n_1 = N_c \exp(-E_t/kT)$ і $p_1 = N_v \exp[-(E_g - E_t)/kT]$ (E_t - енергія генераційно-рекомбінаційного центру в забороненій зоні E_g). Узгодження експериментальних даних з результатами розрахунку вольтамперної характеристики гетероструктури CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te за формулою (1) (суцільні лінії на рис. 1а) при концентрації некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d \approx 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³, енергії генераційно-рекомбінаційного центру $E_t = 0,79-0,8$ еВ, часів життя носіїв заряду $\tau_{n0} = \tau_{p0} \approx 10^{-9}$ с, що узгоджується з часами життя носіїв заряду у плівках CdTe [8*, 9*], доводить, що теорія генерації-рекомбінації Саа-Нойса-Шоклі пояснює всі основні закономірності поведінки $I-V$ характеристик CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te.

При прямих напругах $V > 0,6$ В експериментально виміряний прямий струм перевищує розрахований за формулою (1). Якщо прикладена напруга наближається за значенням до вбудованого потенціалу $V_{bi} = \varphi_{bi}/q$, то ширина області просторового заряду стає досить малою, і як наслідок, вплив рекомбінаційного струму зменшується. Очевидно, що напруга, при якій I - V залежність послаблюється, асоціюється з висотою бар'єра φ_{bi} . На рис. 2 показано порівняння експериментальних даних з результатами розрахунків при різних φ_{bi} , при $V > 0,4$ В (300 К).

Як видно, найкраще узгодження спостерігається при $\varphi_{bi} = 0,652$ еВ, і навіть зміна φ_{bi} на $\pm 0,01$ еВ призводить до помітної розбіжності між експериментальними та розрахованими даними. Отже, подібні зіставлення можна розглядати як один з методів визначення з достатньою точністю висоти потенціального бар'єра.

Вольт-амперні характеристики та залежність диференційного опору при прямому включенні при різних температурах для іншої $\text{CdS}/\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$ гетероструктури представлено на рис. 3. Для кращого узгодження експериментальних даних та кривих, розрахованих за формулою (1), параметри при розрахунках були дещо змінені. При зростанні температури від 283 К до 336 К, час життя носіїв заряду зростає від 0,1 до 1,7 нс. Водночас, висота бар'єра зменшується від 0,63 до 0,57 еВ, оскільки рівень Фермі зміщується від валентної зони приблизно на ту саму величину.

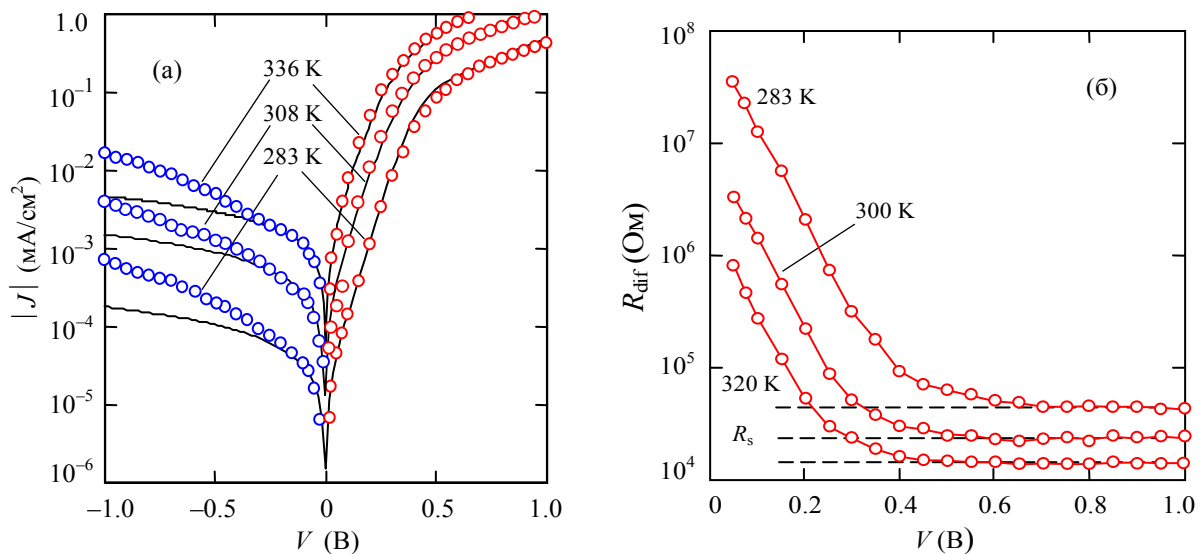


Рис. 3. Вольт-амперні характеристики (а) та диференційний опір (б) при прямому включенні структури $\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$ при різних температурах.

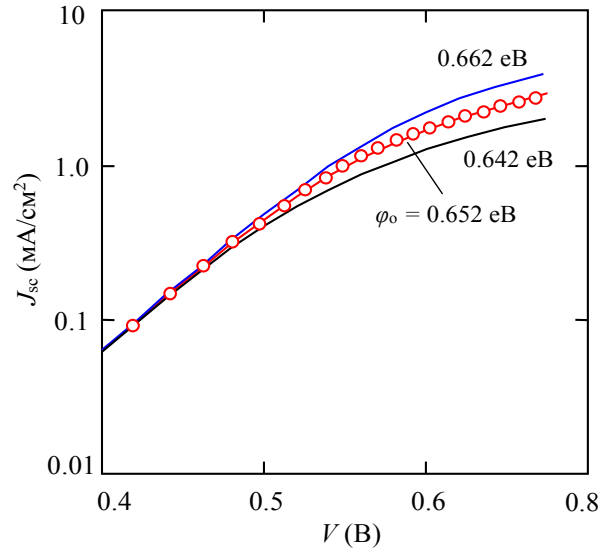


Рис. 2. Порівняння результатів розрахунків з експериментальними даними при прямому включенні при різних значеннях вбудованого потенціалу $V_{bi} = \varphi_{bi}/q$.

Натомість, енергія генераційно-рекомбінаційних центрів E_t практично не змінюється з температурою залишаючись на рівні 0,79-0,8 еВ.

У **третьому розділі** проведено розрахунки спектрів ефективності фотоелектричного перетворення тонкоплівкових гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe та CdS/CdTe та їх порівняння із експериментальними спектрами.

При теоретичному описі спектра ефективності CdS/CdMgTe необхідно враховувати фотогенерацію електронно-діркових пар в області просторового заряду (дрейфова компонента ефективності) та в електрично нейтральній області CdMgTe (дифузійна компонента).

Для дрейфового компонента квантової ефективності гетероструктури CdS/CdMgTe можна застосовувати модель, розроблену для діода Шоттки [10*]. Точний розв'язок рівняння неперервності для внутрішньої ефективності діода Шоттки з урахуванням рекомбінації на фронтальній поверхні є досить громіздким та ускладненим. Проте його можна значно спростити, не вносячи помітних похибок [10*]:

$$\eta_{\text{drift}} = \frac{1 + \frac{S_f}{D_p} \left(\alpha + \frac{2 \varphi_0 - qV}{W kT} \right)^{-1}}{1 + \frac{S_f}{D_p} \left(\frac{2 \varphi_0 - qV}{W kT} \right)^{-1}} \exp(-\alpha W), \quad (2)$$

де α - коефіцієнт оптичного поглинання, S_f - швидкість рекомбінації на фронтальній поверхні; $D_p = kT\mu_p/q$ - коефіцієнт дифузії дірок, $W = (2\varepsilon\varepsilon_0\varphi_0/q(N_a - N_d))^{1/2}$ - ширина ОПЗ, ε - відносна діелектрична проникність напівпровідника, ε_0 - електрична стала.

Для розрахунку дифузійного компонента квантової ефективності враховуємо рекомбінацію на фронтальній та тильній поверхнях [11*]:

$$\eta_{\text{dif}} = \frac{\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \exp(-\alpha W) \times \left\{ \frac{\frac{S_b L_n}{D_n} \left[\cosh\left(\frac{d-W}{L_n}\right) - \exp(-\alpha(d-W)) \right] + \sinh\left(\frac{d-W}{L_n}\right) + \alpha L_n \exp(-\alpha(d-W))}{\frac{S_b L_n}{D_n} \sinh\left(\frac{d-W}{L_n}\right) + \cosh\left(\frac{d-W}{L_n}\right)} \right\}, \quad (3)$$

де d - товщина поглинаючого шару, S_b - швидкість рекомбінації на тильній поверхні, $L_n = (\tau_n D_n)^{1/2}$ - дифузійна довжина пробігу електронів. Перед досягненням поглинаючого шару сонячне випромінювання проходить через скляне покриття, TCO та шар CdS, спектральний розподіл яких можна визначити з оптичних констант та товщини шару. Зовнішню квантову ефективність η_{ext} гетероструктури CdS/CdMgTe можна описати співвідношенням:

$$\eta_{\text{ext}} = T(\lambda)(\eta_{\text{drift}} + \eta_{\text{dif}}). \quad (4)$$

Експериментально виміряні спектри ефективності фотоелектричного перетворення тонкоплівкових гетероструктур CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te та CdS/CdTe наведено на рис. 4. Розрахунок (суцільні лінії на рис. 4) виконаний на основі теоретичної моделі, розробленої для гетероструктури CdS/CdTe і адаптованої до досліджуваних зразків. Відмінне узгодження експериментальних та розрахованих

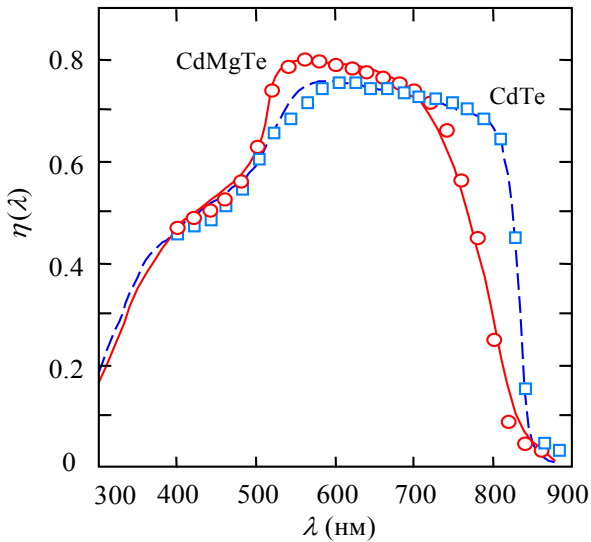


Рис.4. Зіставлення розрахованих за формулою (4) (лінії) та експериментальних спектрів квантової ефективності гетероструктур CdS/CdTe (\square) і CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te (o).

Найбільш суттєвою відмінністю між спектрами фотоелектричної квантової ефективності $\eta_{ext}(\lambda)$ для CdS/CdTe та CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te, окрім зсуву довгохвильового краю чутливості CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe в область коротких довжин хвиль через розширення забороненої зони при додаванні магнію, є те, що для гетероструктури CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te $\eta_{ext}(\lambda)$ зростає більш плавно із зменшенням довжини хвилі, оскільки край поглинання шару Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te є досить розмитим у порівнянні із CdTe.

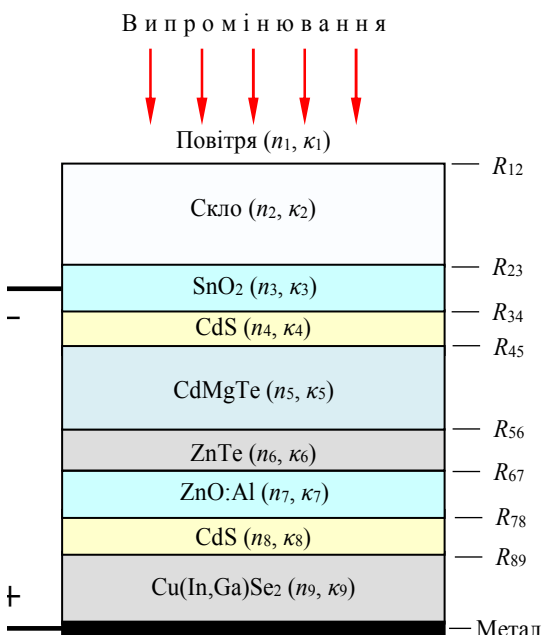


Рис. 5. Схематичний поперечний переріз досліджуваної тандемної гетероструктури.

спектрів на рис. 4 підтверджує правильність вибраного підходу для опису фотоелектричних процесів. Найкраще співпадання теорії та експерименту досягається при концентрації некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ та часі життя електронів в шарі Cd_{1-x}Mg_xTe $\tau_n = 9 \cdot 10^{-11} \text{ с}$. При цьому в розрахунках товщину плівки CdS було прийнято рівною $d_{CdS} = 50 \text{ нм}$, хоча реальна її товщина становить $\approx 100 \text{ нм}$. Вважається, що таке зменшення d_{CdS} може бути зумовлене змішуванням (внутрішньою дифузією) між шарами CdS і Cd_{1-x}Mg_xTe.

На рис. 4 також для порівняння показаний спектр $\eta_{ext}(\lambda)$ для гетероструктури CdS/CdTe, виготовленої по тій же технології. Найкращий збіг між розрахованими та експериментальними спектрами досягається при: $\tau_n = 2 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ і $N_a - N_d = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

У четвертому розділі проаналізовано можливість використання гетероструктури CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe в якості верхнього елемента тандемних структур Cd_{1-x}Mg_xTe/CuInSe₂. Схематичний поперечний переріз досліджуваного сонячного елемента з позначеннями показників заломлення n і коефіцієнтів екстинкції k матеріалів, а також коефіцієнтів відбивання R на межах поділу (інтерфейсах) показано на рис. 5.

Нижній елемент – типова тонкоплівкова структура на основі p -CuInSe₂ товщиною 2 мкм з p - n гетеропереходом на контакті з n -CdS (20-50 нм) і молібденовим омичним контактом. Прозорим фронтальним контактом слугуватиме тонкий шар ZnO, легованого Al

(~ 300 нм). Верхній шар – тонкоплівкова структура на основі $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ (1-2 мкм). Тонкий прошарок $p\text{-ZnTe:N}$ (~ 100 нм) виконує функцію електричного контакту до $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ і ZnO:Al , забезпечуючи монолітність пристрою і є прозорим для випромінювання, що проникає крізь верхній шар (ширина забороненої зони ZnTe 2,25 еВ). Тонка плівка $n\text{-CdS}$ і шар $p\text{-CdMgTe}$ утворюють $p\text{-n}$ гетероперехід верхнього сонячного елемента.

Експериментальні дослідження структури CdS/CdMgTe проводилися на зразках, виготовлених фактично за технологією CdTe сонячних елементів. Плівка CdS наносилася випаровуванням у вакуумі при температурі підкладки 250°C, а плівка $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ – одночасним випаровуванням CdTe і Mg при температурі підкладки 300-400°C. Виготовлені структури CdS/CdMgTe відпалювалися в парах CdCl_2 у сухому проточному повітрі при температурі 380–390°C впродовж 5-10 хв.

На рис.6 показано криві оптичного пропускання $T(\lambda)$ трьох зразків структури скло/ $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ (в інтервалі 300–730 нм $T(\lambda) = 0$), для одного з яких $x = 0$ (CdTe), а для двох інших вміст Mg відмінний від нуля.

У спектральній області $\lambda > 800$ нм (рис. 6) спостерігаються періодичні зміни пропускання (осциляції), що є результатом інтерференції світла при багаторазовому відбиванні в тонких плівках $\text{SnO}_2\text{:F}$, CdS і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$. Для того щоб осциляції спостерігалися, значення коефіцієнтів відбивання R_{ij} мають бути достатньо високими для обох поверхонь плівки (чим більші R_{ij} , тим більша амплітуда осциляцій), а для цього показники заломлення контактуючих матеріалів n мають значно відрізнятись. На межі поділу $\text{SnO}_2\text{:F}$ із склом різниця показників заломлення найменша, а при $\lambda \approx 1200$ нм їх різниця дорівнює нулю.

Для $\text{SnO}_2\text{:F}$ при $\lambda > 800$ нм коефіцієнт поглинання вільними електронами зростає, що призводить до помітного зменшення оптичного пропускання плівки. Цим можна пояснити спостережуваний спад середнього значення пропускання при збільшенні λ (рис. 6). Вочевидь, поглинання в плівці, де формуються осциляції, призводить до зменшення їх амплітуди, а при значному поглинанні – осциляції взагалі можуть зникнути. При $T(\lambda) < 0,15\text{-}0,2$, коли коефіцієнт поглинання перевищує $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, осциляції практично непомітні. Це дає змогу без значної похибки визначити ширину забороненої зони, зіставивши отриману експериментально криву поглинання $\alpha(h\nu) = \ln(1/T(h\nu))/d$ (d – товщина плівки CdMgTe) з формулою для дозволених міжзонних прямих оптичних переходів у напівпровіднику:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (5)$$

де α_0 – спектрально-незалежна величина.

Результати зіставлення експеримента-

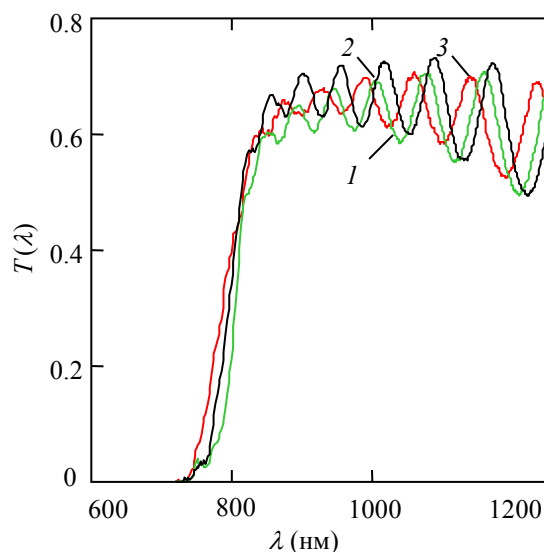


Рис. 6. Спектральні криві оптичного пропускання структур скло/ $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ з різним вмістом Mg : $x = 0$ (крива 1), $x = 0.04$ (крива 2) і $x = 0.08$ (крива 3).

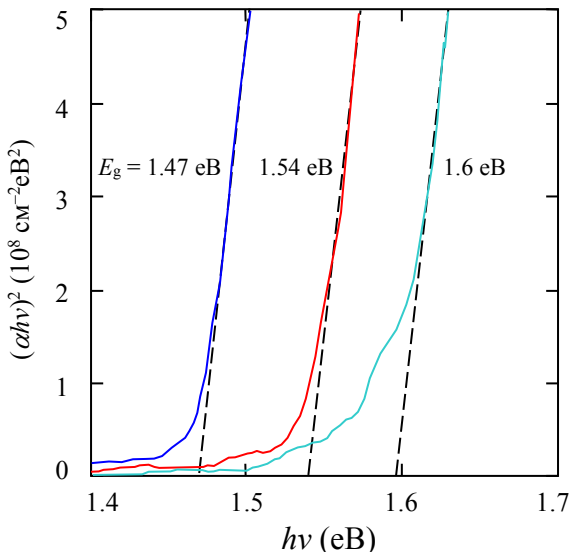


Рис. 7. Зіставлення експериментальних та розрахованих кривих оптичного поглинання $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ для дозволених прямих оптичних переходів у прямозонному напівпровіднику.

льних даних з розрахованими за формулою (6) наведено на рис. 7. Побудовані в координатах $(\alpha hv)^2$ від hv залежності апроксимуються прямими лініями, а екстраполяція прямолінійних ділянок до перетину з віссю енергії фотонів дає значення ширини забороненої зони 1,47 еВ для CdTe , а також 1,54 і 1,6 еВ для двох зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.

При визначенні вмісту Mg у зразках було враховано, що оптична ширина забороненої зони полікристалічних плівок CdMgTe (як і CdTe) значно зменшується після термічної обробки в CdCl_2 . Оскільки ширина забороненої зони $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ з $x = 0,15$ після термічної обробки дорівнює $E_g = 1,71$ еВ [12*], при лінійній апроксимації залежність ширини забороненої зони $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ від вмісту Mg описується формулою:

$$E_g(x) = 1,476 + 1,56x, \quad (6)$$

тобто для знайдених значень $E_g = 1,54$ і $1,6$ еВ, x дорівнює відповідно 0,04 і 0,08.

Для розрахунків необхідно знати криві поглинання $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ в усьому спектральному діапазоні 300–1240 нм. Для плівки CdTe крива $\alpha(\lambda)$, знайдена із спектра пропускання (рис. 6), практично збігається з кривою поглинання кристала CdTe в інтервалі зміни α від $(7-8) \cdot 10^3$ до $\sim 5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$, а для двох зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ такі ділянки кривих добре "зшиваються" з кривою для кристала CdTe , але при дещо менших довжинах хвиль.

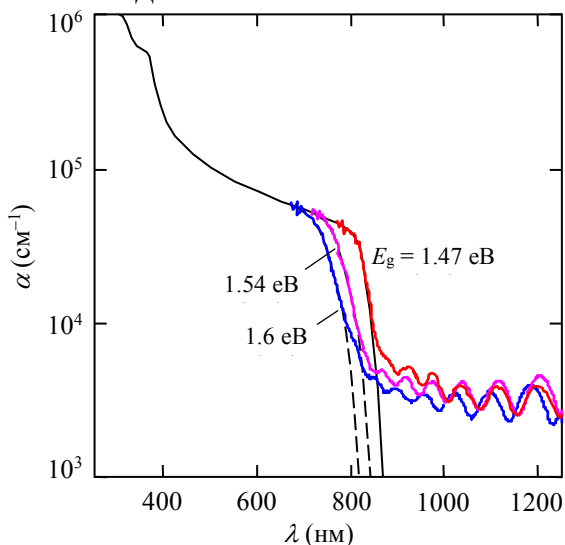


Рис. 8. Зіставлення кривої поглинання кристала CdTe з кривими, знайденими з оптичного пропускання CdTe і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.

При $\alpha < (7-8) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ для плівки CdTe можна теж скористатися даними для кристала CdTe . Базуючись на цьому, можна і для плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ у спектральній області $\lambda > 800$ нм криві поглинання екстраполювати по аналогії з плівкою CdTe , як це показано на рис. 8 штриховими лініями.

Для подальших розрахунків спектральні залежності показників заломлення n і коефіцієнтів екстинкції k матеріалів досліджуваної тандемної гетероструктури: ZnO , CdS , CuInSe_2 , $\text{SnO}_2:\text{F}$ і ZnTe (рис. 5) було взято з літературних джерел і доповнено отриманими даними $\alpha(\lambda)$ з рис. 8, оскільки для CdTe і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ коефіцієнти k знаходяться як $\alpha\lambda/4\pi$. Окрім того, слід враху-

вати, що в тандемній структурі $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ знаходиться в оптичному контакті з ZnTe , а не з повітрям, як при вимірюванні пропускання, і коефіцієнти відбивання R_{ij} від інтерфейсів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}/\text{повітря}$ можуть значно відрізнятися. Розрахунок R_{ij} за формулою, яка через κ враховує поглинання в матеріалі, якщо κ перевищує $\sim 0,1$ ($n^* = n - i\kappa$)

$$R_{ij} = \frac{|n_i^* - n_j^*|^2}{|n_i^* + n_j^*|^2} = \frac{(n_i - n_j)^2 + (\kappa_i - \kappa_j)^2}{(n_i + n_j)^2 + (\kappa_i + \kappa_j)^2}, \quad (7)$$

показує, що коефіцієнт відбивання від інтерфейсу $\text{ZnTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ набагато менший порівняно з інтерфейсом повітря/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$:

в області $\lambda = 400\text{--}1250$ нм на 2–3 порядки, а при $\lambda < 400$ нм, де сонячне випромінювання за наземних умов значно послаблене, більше ніж на порядок (рис. 9). Отримані результати показують, що пропускання, показане на рис. 6, в області $\lambda > 800$ нм стосовно тандемної структури занижене 25–30%.

Знаючи оптичні константи всіх матеріалів, можна розрахувати і зіставити з експериментом оптичне пропускання верхнього сонячного елемента, ігноруючи інтерференційними ефектами [6*]:

$$T_{\text{bot}}(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23}) \exp(-\alpha_3 d_3) (1 - R_{34}) \exp(-\alpha_4 d_4) (1 - R_{45}) \exp(-\alpha_5 d_5) (1 - R_{51}), \quad (8)$$

де R_{51} – коефіцієнт відбивання від межі поділу $\text{CdMgTe}/\text{повітря}$. Усі коефіцієнти відбивання у формулі (8) знаходяться за формулою (7), а коефіцієнти поглинання α – як $4\pi\kappa/\lambda$ ($d_3 = 300$ нм, $d_4 = 50$ нм).

На рис. 10 крива 1 є результатом вимірів пропускання верхнього шару з шириною забороненої зони 1,6 еВ, а крива 2 – результат розрахунку за формулою (8). Як видно, осцилююча крива 1 "в'ється" навколо кривої 2, відхиляючись від неї вгору і вниз приблизно однаково. Розходження результатів розрахунку інтегральної характеристики, якою є, наприклад, густина струму короткого замикання, з урахуванням і без урахування осциляцій не може бути значним.

Для підтвердження цього припущення розрахуємо інтегральну густину потоку фотонів у сонячному випромінюванні, яке пройшло крізь верхній шар і збудило фотострум у нижньому сонячному елементі, скориставшись формулою:

$$J_{\text{hv}} = \sum_i \frac{\Phi_i(\lambda)}{h\nu_i} T(\lambda) \Delta\lambda_i. \quad (9)$$

де Φ_i – спектральна густина потужності сонячного випромінювання AM1.5 на довжині хвилі λ_i в таблиці Міжнародної організації стандартів ISO 9845-1:1992, $\Delta\lambda_i$ – інтервал між сусідніми значеннями λ_i , $h\nu_i$ – енергія фотона, що відповідає

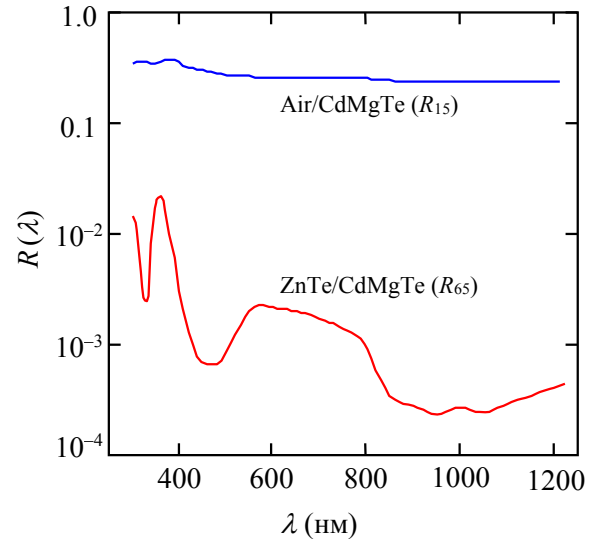


Рис. 9. Спектри відбивання від інтерфейсів повітря/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ і $\text{ZnTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.

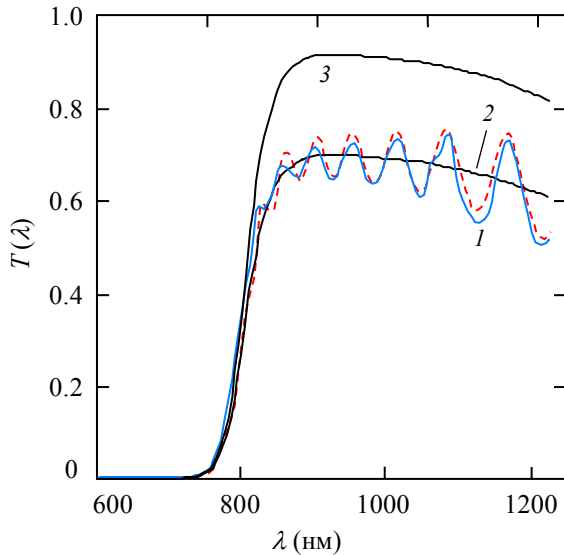


Рис. 10. Спектри оптичного пропускання верхньої гетероструктури: отриманий експериментально (крива 1), розрахований за формулою (4) (крива 2) і розрахований за умови, що CdMgTe оптично контактує з ZnTe (крива 3). Пунктирна лінія – пропускання, розраховане за формулою (15).

замінити на R_{56} . Як і очікувалося, у цьому разі маємо значно краще пропускання (рис. 10, крива 3). Зазначимо, що в спектральній області 850–1150 нм пропускання верхнього сонячного елемента перевищує 85%, що є непоганим показником для його роботи у тандемі.

Густина струму короткого замикання J_{sc} верхнього і нижнього сонячного елемента при 100% квантовій ефективності фотоелектричного перетворення розраховується за формулою:

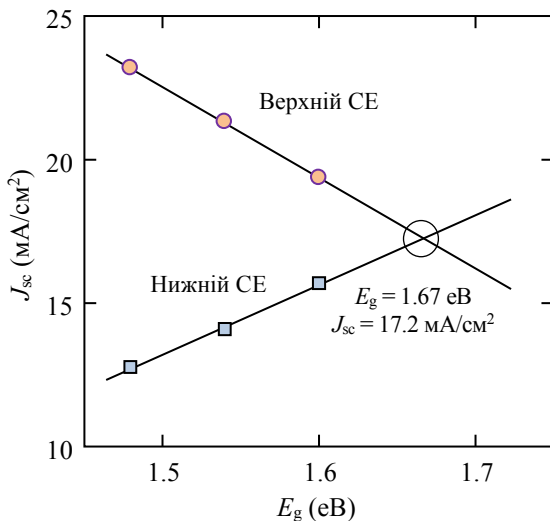


Рис. 11. Залежність густини струму короткого замикання від ширини забороненої зони CdMgTe.

довжині хвилі λ_i . Обмеження по довжині хвилі знизу задається кривою пропускання плівки CdMgTe, а зверху – шириною забороненої зони CuInSe₂, тобто сумування в (9) треба обмежити довжиною хвилі 1215 нм, що відповідає ширині забороненої зони CuInSe₂ 1,02 еВ. Результати розрахунку показують, що для пропускання $T(\lambda)$, що є результатом вимірів для CdMgTe з $E_g = 1,6$ еВ (осцилююча крива 1) і розрахованого за формулою (8) (крива 2) (рис. 10) значення густини потоку фотонів становлять $8,31 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ і $8,27 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, тобто відрізняється всього на $\sim 0,5\%$.

Формула (8) дозволяє знайти пропускання шарів, що передують проникненню випромінювання в нижній сонячний елемент за реальних умов, коли CdMgTe знаходиться в оптичному контакті з ZnTe, для чого коефіцієнт відбивання в останньому множнику формули (8) R_{51} треба

$$J_{sc} = q \sum_i \frac{\Phi_i(\lambda)}{h\nu_i} T(\lambda) \Delta\lambda_i, \quad (10)$$

де q – заряд електрона. У разі верхнього шару вираз для пропускання $T(\lambda)$ у формулі (10) на відміну від формули (8) треба обмежити лише тими відбиваннями і поглинаннями, що передують проникненню випромінювання в CdMgTe:

$$T_{top}(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23}) \times \exp(-\alpha_3 d_3)(1 - R_{34}) \times \exp(-\alpha_4 d_4)(1 - R_{45}) \quad (11)$$

Результати розрахунку J_{sc} для трьох зразків верхнього шару залежно від шири-

ни забороненої зони CdMgTe показано на рис. 11. При знаходженні густини струму короткого замикання в *нижньому* шарі вираз для пропускання (11) треба доповнити множниками, які враховують поглинання в плівках CdMgTe, ZnTe, SnO₂, ZnO і CdS, а також відбивання від інтерфейсів R_{56} , R_{67} , R_{78} і R_{89} :

$$T_{\text{bot}}(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23}) \exp(-\alpha_3 d_3)(1 - R_{34}) \exp(-\alpha_4 d_4)(1 - R_{45}) \exp(-\alpha_5 d_5) \times \\ \times (1 - R_{56}) \exp(-\alpha_6 d_6)(1 - R_{67}) \exp(-\alpha_7 d_7)(1 - R_{78}) \exp(-\alpha_8 d_8)(1 - R_{89}) \quad (12)$$

Результати розрахунку J_{sc} за формулою (10) для нижнього шару з використанням (12) для пропускання тих самих зразків CdMgTe залежно від ширини забороненої зони CdMgTe показано на рис. 11.

Для обох шарів сонячного елемента отримані дані укладаються в лінійні залежності J_{sc} від E_g , а апроксимація до їх перетину дає значення $E_g = 1,65$ еВ, що підтверджує теоретичне передбачення в роботі [3*].

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Експериментально досліджено вольт-амперні (I - V) характеристики серії тонкопліткових гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe ($x = 0 \div 0,08$). Визначено основні параметри Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te і гетероструктури CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te, зокрема: опір шару Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te $R_s = 6,3 \cdot 10^3$ Ом, питомий опір матеріалу $\rho = 1,3 \cdot 10^6$ Ом·см, концентрацію дірок у валентній зоні $p = 1,2 \cdot 10^{11}$ см⁻³, енергію термічної активації електропровідності $\Delta E = 0,185$ еВ, енергію рівня Фермі $\Delta \mu = 0,45$ еВ

2. Порівняння експериментальних даних з результатами розрахунків в широкому діапазоні зміни напруг показує, що прямий струм слідує залежності $I \sim [\exp(qV/nkT) - 1]$ з коефіцієнтом неідеальності $n = 1,9$. Відхилення n від 2 пояснюється тим, що, згідно теорії, залежність рекомбінаційного струму від напруги визначається не лише множником $\exp(-qV/2kT)$, але й передекспоненціальним множником $[E_g - 2\Delta \mu - qV]^{-1/2}$. При прямому зміщенні 0,5-0,7 В відхилення від теорії пояснюється спадом напруги на послідовному опорі шару Cd_{1-x}Mg_xTe, а відхилення від теорії при зворотних напругах 0,5-0,7 В зумовлено тунельним ефектом.

3. Аналіз I - V характеристик структур CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te товщиною ~1,3 мкм та площею 0,031 см² при різних температурах та співставлення з результатами розрахунків згідно теорії генерації-рекомбінації Саа-Нойса-Шоклі дозволило визначити ключові параметри Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te і гетероструктури CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te: концентрацію некомпенсованих домішок $N_a - N_d \approx 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³, енергію генераційно-рекомбінаційного центру $E_t = 0,79 - 0,80$ еВ, час життя носіїв заряду $\tau_{n0} = \tau_{p0} \approx 10^{-9}$ с, висоту енергетичного бар'єра $\phi_{bi} = 0,642$ еВ. Узгодження експериментальних даних з результатами розрахунків при різних температурах та інших незмінних параметрах підтверджує правильність обраної теоретичної моделі для опису електричних властивостей досліджуваних гетероструктур.

4. Експериментально визначено спектральні залежності оптичного пропускання гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe з вмістом магнію 0-8% в діапазоні довжин хвиль 300-1200 нм. На основі отриманих кривих, із урахуванням коефіцієнтів поглинання та відбивання на межах поділу шарів гетероструктур, розрахо-

вані спектральні залежності коефіцієнтів поглинання $\alpha(\lambda)$, які були використані для обчислення спектрів квантової ефективності за формулами для діода Шотткі, модифікованими для випадку $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.

5. Для гетероструктури $\text{CdS}/\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$ проведено співставлення експериментального спектра фотоелектричної квантової ефективності із спектром, розрахованим з використанням вимірних спектрів пропускання. Їх узгодженість при концентрації некомпенсованих домішок $N_a - N_d = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ та часі життя електронів $\tau_n = 9 \cdot 10^{-11} \text{ с}$ у поглинаючому шарі показує, що фізичні моделі, розроблені для інтерпретації спектрів квантової ефективності тонкоплівкових CdS/CdTe , придатні для структур $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ при концентраціях Mg 0-8%.

6. З експериментально отриманих спектрів оптичного пропускання визначено ширину забороненої зони 1,47 еВ для CdTe , 1,54 і 1,6 еВ для двох зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ на ділянці з низьким оптичним пропусканням, де амплітуда періодичних змін (осциляцій), зумовлених інтерференцією при багаторазовому відбиванні в плівках $\text{SnO}_2\text{:F}$, CdS і CdTe значно послаблена.

7. Розраховано інтегральні характеристики елементів тандемної структури, якими є густина потоку фотонів і струму короткого замикання із врахуванням спектрів пропускання шарів $\text{скло}/\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CdMgTe}$ (для верхнього) та $\text{CdMgTe}/\text{ZnTe}/\text{SnO}_2\text{:F}/\text{ZnO}/\text{CdS}$ (для нижнього елемента). Доведено, через те, що коефіцієнт відбивання на контакті $\text{CdMgTe}/\text{ZnTe}$ у монолітній тандемній структурі на 2-3 порядки менший, ніж на межі поділу повітря/ CdMgTe , інтегральні характеристики тандемного сонячного елемента можна достатньо точно визначити без урахування багаторазових відбивань та інтерференційних ефектів, а осциляції, спостережувані в спектрах пропускання, практично відсутні у спектрах квантової ефективності сонячного елемента.

8. Визначено оптимальне значення ширини забороненої зони $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ для тандемної структури з нижнім CuInSe_2 сонячним елементом при однаковій ефективності фотоелектричного перетворення: $E_g = 1,65 \text{ еВ}$. Показано, що пропускання верхнього сонячного елемента в спектральній області 850–1150 нм в тандемній структурі перевищує 85%.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1*. O. Rashwan, G. Sutton, L. Ji. Optical modeling of periodic nanostructures in ultra-thin CdTe solar cells with an electron reflector layer. Superlattices and Microstructures 2021.
- 2*. Bothwell, A.M., Drayton, J.A. & Sites, J.R. Efficiency Advances in Thin $\text{CdSeTe}/\text{CdTe}$ Solar Cells with CdMgTe at the Back. Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf. 2020-June, 1248–1253 (2020).
- 3*. Coutts, T.J., Ward, J.S., Young, D.L., Emery, K.A., Gessert, T.A., Noufi, R., 2003. Critical issues in the design of polycrystalline, thin-film tandem solar cells. Prog. Photovoltaics Res. Appl. 11, 359–375.
- 4*. Waag, A., Heinke, H., Scholl, S., Becker, C.R., Landwehr, G., 1993. Growth of MgTe and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ thin films by molecular beam epitaxy. J. Cryst. Growth 131, 607–611.
- 5*. Martinez, S. Omar, Palomera, Roger C., Cruz, Jose S., Mathew, X. Co-

- evaporated $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ thin films for applications in tandem solar cells. *Phys. Status Solidi C* 2009, 6, S214–S218.
- 6*. Mathew, X., Drayton, J., Parikh, V., Mathews, N.R., Liu, X., Compaan, A.D. Development of a semitransparent CdMgTe/CdS top-cell for applications in tandem solar cells. *Semicond. Sci. Technol.* 2009, 24, 015012.
- 7*. Sah C., Noyse, W. Shockley Carrier generation and recombination in p-n-junction and p-n-junctions characteristics // *Proc. IRE.* – 1957. – Vol. 45, No. 9. – P. 1228-1243.
- 8*. Sites, J., Pan, J. Strategies to increase CdTe solar-cell voltage. *Thin Solid Films* 2007, 515, 6099–6102.
- 9*. Gessert, T.A., Metzger, W.K., Dippo, P., Asher, S.E., Dhere, R.G., Young, M.R. Dependence of carrier lifetime on Cu-contacting temperature and ZnTe:Cu thickness in CdS/CdTe thin film solar cells. *Thin Solid Films* 2009, 517, 2370–2376.
- 10*. L. Kosyachenko, T. Toyama. Current–voltage characteristics and quantum efficiency spectra of efficient thin-film CdS/CdTe solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 120 (part B), pp. 512–520 (2014).
- 11*. S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New Jersey, (2006).
- 12*. A.D. Compaan, R. Collins, V.G. Karpov, and D. Gioland. Sputtered II-VI Alloys and Structures for Tandem PV // Subcontract Report NREL/SR-520-43954, 2008. pp. 1-50.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В ПРАЦЯХ

1. Т.І. Муkytyuk, V.Ya. Roshko (Литвиненко), L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko. Limitations on Thickness of Absorber Layer in CdS/CdTe Solar Cells // *Acta Physica Polonica (impact factor 0,577)*. – 2012. – Vol. 122. № 6. – P. 1073-1076
2. L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, Т.І. Mikityuk Absorptivity of semiconductors used in the production of solar cells panel // *Semiconductors (impact factor 0,937)*. – 2012. – 46(4). –466-470.
3. L.A. Kosyachenko, Т.І. Муkytyuk, I.M. Fodchuk, O.L. Maslyanchuk, O.S. Martinez, E.R. Pérez, X. Mathew. Electrical characteristics of thin-film CdS/CdMgTe heterostructure for tandem solar cells // *Solar Energy (impact factor 5,742)*. – 2014. – 109. – P. 144–152.
4. Т.І. Микитюк, Л.А. Косяченко, X. Mathew, I.M. Фодчук, Кульчинський В.В., Масляничук О.Л. Оптимізація оптичних характеристик тандемного сонячного елемента $\text{CdMgTe/Cu(In,Ga)Se}_2$ // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies.* – 2014, – Т.11(4). – С. 71-80
5. L.A. Kosyachenko, X. Mathew, O.L. Maslyanchuk, Т.І. Муkytyuk, I.M. Fodchuk, V.V. Kulchinsky Optical characteristics of $\text{CdMgTe/Cu(In,Ga)Se}_2$ two-terminal tandem solar cell // *Solar Energy (impact factor 5,742)*. – 2015. – Vol. 116. P.399-406.
6. O. Maslyanchuk, I. Fodchuk, Т. Муkytyuk, A. Kuzmin, I. Gutsuliak, M. Solovan, T. Aoki. Investigation of Defect Structure of CdTe Semiinsulating Crystals Using High Resolution X-ray Diffraction // 2019 Nuclear Science Symposium and Med-

- ical Imaging Conference Proceedings (NSS/MIC), October 26-November 2, 2019, 2 pages.
7. O. Maslyanchuk, I. Fodchuk, T. Mykytyuk Charge transport mechanismus and efficiency spectra of thin-film CdS/CdMgTe neterostructures with different mercury content // Proceedings SPIE. – 2020. – 11369. – P.1136917 (IP(2020)=0,5)).
 8. О.Л. Маслянчук, Т.И. Микитюк, И.М. Фодчук. Электрические и фотоэлектрические свойства гетероструктуры CdS/CdMgTe для тандемных солнечных элементов // Наносистемы, наноматериали, нанотехнології. – 2019. – 17(4). – P.117-128.
 9. The 41-th International School and Conference on the Physics of Semiconductors, 8-15 June 2012: Book of Abstracts – Krynica-Zdroj, Poland
 10. The 14-th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science, 24-27 October 2013: Book of Abstracts – Kyiv
 11. Abstract of 42nd International School and Conference on the physics of Semiconductors, Wisla, Poland, June 22-27, 2013
 12. Микитюк Т.І., Косяченко Л.А., Фодчук І.М., Кульчицький В.В., Маслянчук О.Л. Оптимізація оптичних характеристик тандемного сонячного елемента CdMgTe/Cu(In,Ga)Se₂ // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. Тези доповідей 6-тої Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», Одеса, 29 вересня – 3 жовтня 2014 р. - С. 93.
 13. Т.І. Mykytyuk, V.Ya. Lytvynenko, L.A. Kosyachenko, X. Mathew, O.L. Maslyanchuk. Theoretical Description of Quantum Efficiency Spectra of Thin Film CuInSe₂ and Cu(In,Ga)Se₂ Solar cells // Abstract of XXXXIII International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Krynica-Zdroj, Poland, June 7-12, 2014. - P. 209.
 14. Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2015 Дніпропетровськ 25-27 листопада 2015р.
 15. Т.І. Mykytyuk, I.M. Fodchuk, V.V. Kulchynsky, O.L. Maslyanchuk, X. Mathew. Photoelectrical properties of CdS/CdMgTe heterostructure for tandem solar cells. Abstract of XXXXV International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Szczyrk, Poland, June 18th - 24th, 2016. – P. 180.
 16. Т.І. Микитюк, І.М. Фодчук, В.В. Кульчинський, О.Л. Маслянчук. Механізм фотоелектричного перетворення в тонкоплівкових сонячних елементах на основі CdS/CdMgTe. Тези доповідей Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-7 (Дніпро, Україна, 26 – 30 вересня 2016 р.) С. 291-292.
 17. Olena Maslyanchuk, Ihor Fodchuk, Taras Mykytyuk, Mykhailo Motsak. Charge Transport Mechanisms and Efficiency Spectra of Thin-Film CdS/CdMgTe Heterostructures// Program of the 14th International Conference on Correlation Optics (16-19 September 2019, Chernivtsi, Ukraine). – M 25.
 18. O. Maslyanchuk, I. Fodchuk, T. Mykytyuk, A. Kuzmin, I. Gutsuliak, M. Solovan, T. Aoki. Investigation of Defect Structure of CdTe Semiinsulating Crystals Using High Resolution X-ray Diffraction // Abstracts of 26th Nuclear Science Sympo-

sium, Medical Imaging Conference and Room Temperature Semiconductor X- and Gamma-Ray Detectors Workshop, Manchester, UK, October 26-November 2, 2019. Poster Number: R-04-421. Paper ID: 1823.

АНОТАЦІЯ

Микитюк Т.І. Електричні, оптичні та фотоелектричні процеси в тонкоплівкових гетероструктурах CdS/CdMgTe. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, 2021.

Дисертація присвячена дослідженню фізичних процесів, що визначають електричні, оптичні та фотоелектричні характеристики тонкоплівкових гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe. Проаналізовано механізми переносу заряду, визначено основні параметри матеріалу і гетероструктури. Виходячи з математичного опису спектрального розподілу фотоелектричного квантового виходу гетероструктури CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe, з'ясовано вплив параметрів діодної структури (товщини поглинаючого шару CdMgTe, питомого опору, часу життя носіїв заряду й концентрації некомпенсованих акцепторів) на квантову ефективність пристрою, сформульовано умови досягнення максимально можливої ефективності тонкоплівкового CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe сонячного елемента.

Розраховано густину потоку фотонів і струму короткого замикання тандемної структури CdMgTe/CuInSe₂ із врахуванням спектрів оптичного пропускання шарів та оптимального значення ширини забороненої зони верхнього CdMgTe сонячного елемента. Оцінено ступінь впливу багаторазових відбивань та інтерференційних ефектів на інтегральні характеристики тандемного сонячного елемента.

Ключові слова: тонкоплівкові гетероструктури CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe, CdMgTe/CuInSe₂ тандемні сонячні елементи, електричні, оптичні і фотоелектричні характеристики, фотоелектрична квантова ефективність.

SUMMARY

Mykytyuk T.I. Electrical, optical and photoelectric processes in CdS/CdMgTe thin-film heterostructures. – Manuscript.

Thesis for scientific degree of Candidate of Sciences in Physics and Mathematics by speciality 01.04.10 – Physics of semiconductors and dielectrics. – Yuri Fed'kovych Chernivtsi National University, 2021.

The results of investigation of the physical processes determined the electrical, optical and photoelectric characteristics of CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe thin-film heterostructures are presented. The charge transport mechanisms are analyzed, the main parameters of the material and heterostructure are determined. From the mathematical description of the spectral distribution of the photoelectric quantum yield of the CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe heterostructure, the effect of parameters of diode structure (thickness of the CdMgTe absorber layer, resistivity, the lifetime of charge carriers, concentration of uncompensated acceptors) on the quantum efficiency of the

CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe thin-film solar cell.

The photon flux density and short-circuit current density of the CdMgTe/CuInSe₂ tandem structure were calculated taking into account the optical transmission spectra of the layers and the optimal value of the band gap of the upper CdMgTe solar cell. The impact of the multiple reflections and the interference effects on the integral characteristics of the tandem solar cell is estimated.

Key words: CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe thin-film heterostructures, CdMgTe/CuInSe₂ tandem solar cells, electrical, optical and photoelectric characteristics, photoelectric quantum efficiency.

АННОТАЦИЯ

Микитюк Т.И. Электрические, оптические и фотоэлектрические процессы в тонкопленочных гетероструктурах CdS/CdMgTe. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, Черновцы, 2021.

Диссертация посвящена исследованию физических процессов, определяющих электрические, оптические и фотоэлектрические характеристики тонкопленочных гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe. Проанализированы механизмы переноса заряда, определены основные параметры материала и гетероструктуры. Исходя из математического описания спектрального распределения фотоэлектрического квантового выхода гетероструктуры CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe, выяснено влияние параметров диодной структуры (толщины поглощающего слоя CdMgTe, удельного сопротивления, времени жизни носителей заряда и концентрации некомпенсированных акцепторов), сформулированы условия достижения максимально возможной эффективности тонкопленочного CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe солнечного элемента.

Рассчитана плотность потока фотонов и тока короткого замыкания тандемной структуры CdMgTe/CuInSe₂ с учетом спектров оптического пропускания слоев и оптимального значения ширины запрещенной зоны верхнего CdMgTe солнечного элемента. Оценена степень влияния многократных отражений и интерференционных эффектов на интегральные характеристики тандемного солнечного элемента.

Ключевые слова: тонкопленочные гетероструктуры CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe, CdMgTe/CuInSe₂ тандемные солнечные элементы, электрические, оптические и фотоэлектрические характеристики, фотоэлектрическая квантовая эффективность.