

## ФОТО- И ТЕНЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОРЦИОНАЛЬНЫХ ИСПАРЕНИЙ В ВАКУУМЕ

*Рассмотрены вопросы технологии получения тонкопленочных элементов с аномальным фотовольтаическим свойством из теллуридов, селенидов кадмия и цинка методом испарения в вакууме отдельными порциями на прозрачных диэлектрических подложках. Анализированы экспериментальные результаты исследования вольт-амперных, люкс-амперных, люкс-вольтовых и деформационных характеристик поликристаллических пленок CdTe, ZnTe, CdSe. Показано, что они обладают линейными ВАХ, ЛАХ, температурными ( $T \approx 120-320$  К) и деформационными характеристиками ( $\epsilon \approx 3 \cdot 10^{-3}-3 \cdot 10^{-3}$  отн. ед.), на основе которых могут быть изготовлены фотоприемники, чувствительных к механической деформации в ближней ИК области спектра излучения.*

**Ключевые слова:** тонкие поликристаллические пленки, фотовольтаические свойства, метод дискретного испарения в вакууме, температура подложки, относительная деформация, коэффициент тензочувствительности, вольтамперные, люкс-амперные, люксвольтовые и спектральные характеристики.

*The problems of technology of production of thin-film elements with anomalous photovoltaic properties from tellurides and cadmium and zinc selenides by vacuum evaporation of separate portions on transparent dielectric substrates are considered. Experimental results of researches of volt-ampere, lux-ampere, lux-volt and deformation characteristics of polycrystalline CdTe, ZnTe, CdSe films are analyzed. It is shown that the films have linear volt-ampere, lux-ampere, temperature ( $T \approx 120-320$  K) and deformation characteristics ( $\epsilon \approx 3 \cdot 10^{-3}-3 \cdot 10^{-3}$  relative units) and can be a base for production of photodetectors sensitive to mechanical deformation in the near-infrared spectral range.*

**Keywords:** thin polycrystalline films, photovoltaic properties, method of discrete evaporation in vacuum, substrate temperature, relative deformation, strain-sensitivity coefficient, current-voltage, lux-amp, lux-volt and spectral characteristics.

**1. Введение.** В настоящее время имеется достаточно много работ, посвященных всестороннему изучению эффекта генерации аномально большого фото напряжения  $V_{\text{АФН}} \approx 10^2-10^4$  В/см (аномальный фотовольтаический (АФВ) эффект) в различных полупроводниковых пленках при собственном и примесном поглощении света (см., например, [1–5]). Показано, что АФВ-эффект наблюдается исключительно в косонапыленных на диэлектрические подложки по специальной технологии в вакууме

(с давлением остаточных паров  $P \approx 10^{-1}-10^{-2}$  Pa) тонких ( $d \approx 1 \text{ }\mu\text{m}$ ) поликристаллических пленках при умеренных температурах ( $T \leq 300 \text{ K}$ ) и практически не обнаруживается в относительно толстых проводящих пленках или монокристаллах. Однако до сих пор отсутствует единое мнение относительно физической природы и механизма данного эффекта. Несомненно, что АФВ-эффект связан с наличием большого количества микро фоточувствительных элементов, соответствующих зернистой кристаллической структуре тонких пленок. Пока еще окончательно не ясны точные механизмы возникновения фото-ЭДС в каждом из микрофотоэлементов, а также способы или методы их суммирования. Во всяком случае, как утверждают некоторые авторы [1; 2], физические механизмы, приводящие к возникновению АФВ эффекта в полупроводниковых пленках, якобы с периодической р-п-р... структурой (что вызывает справедливые возражения многих специалистов), по-видимому, связаны с неполной компенсацией фотонапряжений в р-п- и п-р-переходах, что обусловлено специальной технологией косоного напыления пленок на диэлектрическую подложку. Неполная компенсация фотонапряжения в р-п-р ячейке может возникать, например, вследствие асимметричного освещения, либо различия в темновых токах насыщения р-п- и п-р- переходов. Анализ литературных данных показывает, что фотовольтаические пленки имеют сложное внутреннее структурное строение, заведомо они состоят из различных асимметричных микропотенциальных барьеров разной природы [3–5]. Следовательно, природу и механизм АФВ-эффекта целесообразно связать с технологической природой образования и фотовольтаическим свойством потенциальных барьеров, ответственных за АФВ.

Целью настоящей работы является получение новых информации о механизме генерации АФН путем комплексного исследования влияния технологических условий получения пленок на их электрофизические, оптические, фото- и тензoeлектрические свойства. Ниже будут рассмотрены принципиальные вопросы усовершенствования технологии получения тонких пленок с АФВ свойством из теллуридов и селенидов кадмия и цинка. Приводятся результаты экспериментального исследования вольт-амперных, люкс-амперных, люкс-вольтовых и деформационных характеристик изготовленных пленок. Для выявления типа барьеров, ответственных за высоковольтный фотовольтаический эффект, здесь предлагается новый метод, в котором подвергаются пленки к упругим механическим деформациям. При этом учитывается, что гомопереходы обладают малой чувствительностью к механическим воздействиям, а гетеропереходы обнаруживают относительно высокую тензочувствительность.

**2. Методика получения пленочных структур.** Анализ известных технологических методов получения пленочных фотовольтаических элементов из халькогенидов кадмия показал, что “оптимальные” условия получения пленочных элементов, установленные различными авторами, значительно отличаются друг от друга [4–7]. Мы использовали метод открытого вакуумного напыления определенных порций испаряемого материала, т.е. метод дискретного испарения. Учитывая, что паровая фаза зависит от состава навески, особенностей и условий ее испарения, получены пленочные элементы из следующих материалов: 1. Навесок  $CdTe$ ,  $CdSe$ ,  $CdS$ , механических смесей стехиометрического состава. 2. Определенных порций испаряемого материала. 3. Механических смесей порошков  $CdTe$ ,  $CdS$  с избытком металла или металлоидной компоненты до 20 масс. %. 4. Механических смесей порошков  $CdSe$  с избытком металла или металлоидной компоненты до 15 масс. %.

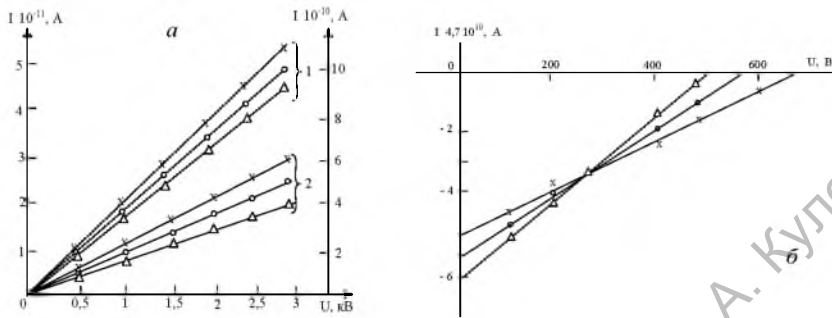
**3. Методика исследования.** С целью выявления физической природы аномальных фотоэлектрических эффектов в поликристаллических слоях  $CdTe$ ,  $CdSe$  и  $CdS$  мы изучали влияния внешних механических напряжений на их электрические и фотоэлектрические свойства. Исследуемые пленочные элементы получали на подложке из органического стекла по методу открытого вакуумного напыления определенных порций испаряемого материала. При этом учитывалось влияние условий получения и размеров пленок на возможность образования различных дефектов.

Для изучения влияния механических напряжений на свойства фотовольтаических элементов было собрано устройство, с помощью которого образцы ступенчато или плавно подвергались деформации растяжения или сжатия путем изгиба подложки. Величина относительной деформации  $\varepsilon$  вычислялась по выражению

$$\varepsilon = 3cx\Delta y / \ell^3.$$

где  $c$  – расстояние от нейтральной оси пластинки до пленки,  $\ell$  – длина пластинки между опорной точкой и точкой приложения силы,  $\Delta y$  – прогиб свободного конца пластинки в точке приложения силы,  $x$  – расстояние от точки приложения силы до середины пленочного образца. Значения деформации изменяли в интервале от  $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-3}$  отн. ед., до  $\varepsilon = -2 \cdot 10^{-3}$  отн. ед., что позволило многократно деформировать пленку без ее разрушения.

**3.1. Вольт-амперная характеристика.** На рис. 1 а приведена ВАХ пленочных элементов  $CdTe$ ,  $CdS$  при упругих деформациях. Из характеристик видно, что при деформации линейный характер ВАХ не меняется.

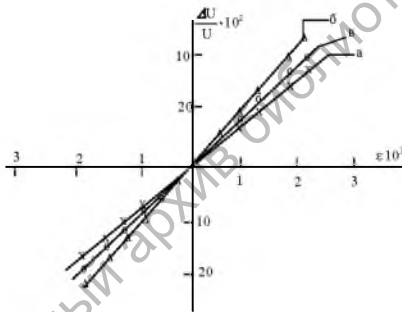


**Рис. 1. а)** ВАХ CdTe (1) и CdS (2) при деформациях сжатия:  $e = 0$  (о),  $2,0 \cdot 10^{-3}$  ( $\Delta$ -растяжение),  $-2,0 \cdot 10^{-3}$  (х-сжатие) отн. ед.

**Рис. 1. б)** ВАХ CdTe при освещении  $E=2 \cdot 10^4$  лк: о – при отсутствии деформации,  $\Delta$  – при  $\epsilon = -2,0 \cdot 10^{-3}$  отн. ед. (сжатие), х – при  $\epsilon = 2,0 \cdot 10^{-3}$  отн. ед. (растяжение)

При сжатии проводимость пленки растет, а при растяжении – уменьшается. Это связано с изменением высоты и ширины потенциальных барьеров при деформации, так как при сжатии высота и ширина барьера уменьшается, а при растяжении – растет. Коэффициент тензочувствительности  $K$  пленочных образцов оценивали по выражению

$$K = \Delta I / I \epsilon,$$



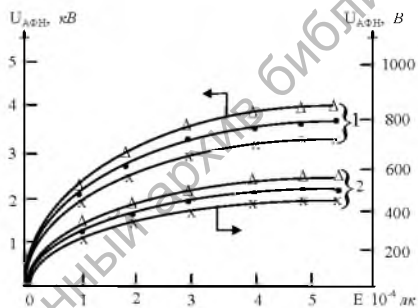
**Рис. 2.** Деформационная характеристика CdTe (а), CdSe (б) и CdS (в) при комнатной температуре при значении освещенности света  $E = 2 \cdot 10^4$  лк.

где  $\Delta I$  – абсолютное изменение силы тока при деформации,  $I$  – ток через недеформированный образец,  $\epsilon$  – величина относительной деформации. Оценки показали, что величина  $K$  достигает от 60 до 100 отн. единиц для исследованных пленок. Также снимались ВАХ при освещении и под действием механической деформации. При освещении пленочных элементов меняется наклон ВАХ, т. е. пленки обладают заметной фотопроводимостью. Темновое и световое сопротивления пленочных элементов, полученных по оптимальным условиям, больше, чем аналогичных сопротивлений пленок, полученных по известной технологии [3].

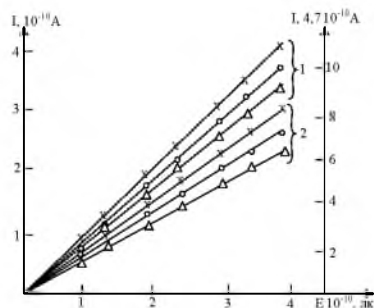
На рис. 1 б приведена ВАХ деформированных пленочных элементов из теллурида кадмия при освещении.

Из полученных характеристик видно, что при сжатии величина фототока растет, а при растяжении – уменьшается. Типичная деформационная характеристика фотовольтаических пленок  $CdTe$ ,  $CdSe$  и  $CdS$  приведена на рис. 2, из которого видно, что при сжатии величина фотонапряжения уменьшается, а при растяжении – растет. Изменения фототока и фотонапряжения при деформации, очевидно, связаны с изменением высоты микропотенциальных барьеров внутрикристаллических структур АФВ пленок. У  $CdSe$  при нарушении стехиометрии в сторону избытка кадмия до 5 вес % значение коэффициента тензочувствительности возрастает, а с увеличением избытка  $Cd$  (выше 5 вес %) – медленно уменьшается. По-видимому, у  $CdTe$  и  $CdS$  при избытке  $Cd$  на 10 вес %, у селенида кадмия при избытке  $Cd$  до 5 вес % создаются благоприятные условия для образования в пленке активных дефектов, а увеличение  $Cd$  больше 10 вес %, а у селенида кадмия увеличение  $Cd$  больше 5 вес % могут образоваться в пленке шунтирующие слои.

**3.2. Люксвольтовые и люксамперные характеристики.** Важнейшей характеристикой АФВ эффекта является зависимость фотонапряжения  $U_{АФВ}$  (В) от интенсивности возбуждающего света. Изучение люксвольтовых характеристик при деформации дает нужную информацию о природе этого эффекта. С этой целью были исследованы влияния деформации на люксвольтовую характеристику пленочного элемента из  $CdTe$  и  $CdS$ . Полученные характеристики приведены на рис. 3а.



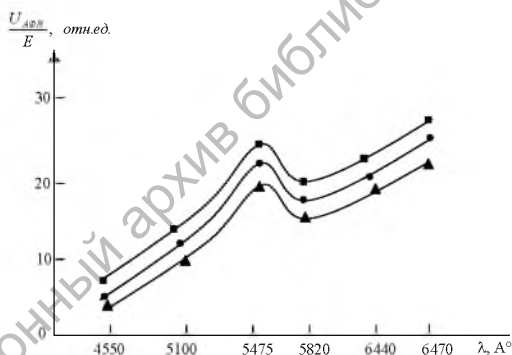
**Рис. 3 а.** Зависимость фотонапряжения от интенсивности света для  $CdTe$  (1) и  $CdS$ (2) при значении относительной деформации:  $\varepsilon = 0$  (•),  $2 \cdot 10^{-3}$  отн.ед. ( $\Delta$  – растяжение),  $2 \cdot 10^{-3}$  отн.ед. (х – сжатие)



**Рис. 3 б.** Люксамперная характеристика  $CdTe$  (1) и  $CdS$  (2) при:  $\varepsilon = 0$  (о),  $\varepsilon = -2 \cdot 10^{-3}$  (х – сжатие) и  $\varepsilon = 2 \cdot 10^{-3}$  отн.ед. ( $\Delta$  – растяжение)

Из рисунка видно, что люксвольтовые характеристики теллуридов кадмия и цинка состоят из двух участков в пределах изменения освещенности возбуждающего света от 0 до  $5 \cdot 10^4$  лк. Сначала в области  $E = (0 \div 10^4)$  лк наблюдается быстрый рост фотонапряжения, а дальнейшее увеличение интенсивности света до значения  $5 \cdot 10^4$  лк приводит к увеличению фотонапряжения всего лишь на 20%. Там же видно, что люксвольтовые характеристики теллурида цинка и кадмия при деформации качественно не меняются, а только смещаются по ординате: при сжатии вниз, а при растяжении – вверх. Были получены также и люксамперные характеристики пленок  $CdTe$ ,  $CdSe$  и  $CdS$  при комнатной температуре в интервале значения освещенности от 0 до  $5 \cdot 10^4$  лк при деформации и без деформации. Как видно из рис. 3 а, что в интервале значения освещенности от 0 до  $5 \cdot 10^4$  лк характеристика линейна как при наличии, так и при отсутствии деформации. При деформации качественный вид характеристики не меняется, а только смещается по ординате вниз при растяжении, и вверх – при сжатии. Фототок при сжатии растет, а при растяжении – уменьшается.

**3.3. Спектральная характеристика.** Известно [3; 6; 7], что величина фотонапряжения зависит от длины волны падающего света. Влияние механических напряжений на спектральные характеристики фотовольтаических пленок из теллурида, селенида и сульфида кадмия почти не изучены. Типичные кривые  $V_{АФН}(\lambda)$  для этих пленок имеют одинаковый вид,



**Рис. 4.** Влияние механической деформации на спектральную характеристику  $CdTe$ .  $\varepsilon = 0$ ;  $\varepsilon = 2,0 \cdot 10^{-3}$  отн. ед. (растяжение) и  $\varepsilon = -2,0 \cdot 10^{-3}$  отн. ед. (сжатие) для линий с точками ●, ■ и ▲, соответственно

что показана на рис. 4 для  $CdTe$ . Из рисунка видно, что полярность фотонапряжения не менялась при изменении длины волны света как с деформацией, так и без деформации. Максимум фотонапряжения для  $CdTe$  расположен в интервале деформации 510–580 нм. В результате влияния механических напряжений, качественная форма кривой спектрального распределения фотонапряжения существенно не меняется, только

смещается вниз при сжатии и вверх при растяжении. Результаты исследования показывают, что чувствительность пленочных фотовольтаических

элементов к механическим воздействиям зависит от длины волны падающего излучения и имеет максимум вблизи края собственного поглощения материала пленки.

**4. Заключение.** На основе результатов исследования можно сделать вывод, что ответственным за высоковольтный фотовольтаический эффект в тонкопленочных элементах, полученных из халькогенидов кадмия, могут служить встроенные цепочки микрофотоэлементов, потенциальные барьеры которых заведомо имеют вид гетеропереходов типа  $Te_p-CdTe_p$ ,  $Se_p-CdSe_n$ ,  $S_n-CdS_n$ . Поликристаллические тонкопленочные элементы из  $CdTe$ ,  $CdSe$ ,  $CdS$  с АФВ свойством обладают линейными деформационными характеристиками. Отметим, что из них  $CdTe$  действительно является наиболее перспективным материалом для изготовления фотоприемников, наиболее тензочувствительных в ближней инфракрасной области спектра излучения.

#### Литература

1. Адирович Э.И., Матов Э.М., Мирзамахмудов Т. и др. Фотоэлектрические явления в полупроводниках и оптоэлектроника”. – Ташкент : Изд-во “Фан”, 1972. – С. 143–229.
2. Агарев В.Н., Степанова Н.А. // ФТП, –2000. – № 4(34). – С. 452–459.
3. Юлдашев Н.Х., Вайткус Ю.Ю., Отажонов С.М. Высоковольтная поверхностная фото-ЭДС в тонких косонапыленных пленках при собственном и примесном поглощении // Узб ФЖ. – 2004. – Т. 6. – № 3. – С. 177–187.
4. Гулый Е.Г., Жадько И.П., Романов В.А. // ФТП. – 1982. – Т. 16. – Вып. 2. – С. 331–336.
5. Аронов Д.А., Юабов Ю.М. // ФТП. – 1984. – Т. 18. – Вып. 7. – С. 1318–1321.
6. Каримов М.А., Хайдаров А., Юлдашев Н.Х. Роль границы раздела зерен в люкс-амперной характеристике поликристаллической пленки твердого раствора  $CdSe_xS_{1-x}$ . // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – № 5. – С. 88–92.
7. Эргашев Ж., Юлдашев Н.Х. Фотоэлектрический эффект в полупроводниковых пленочных структурах : монография. – Фергана : Техника, 2017. – 180 с.