

CZU: 621.383.4/5 + 621.315.592

DOI: <http://doi.org/10.5281/zenodo.5094790>

## EFFECTUL DOPĂRII STRATURILOR DE ZnTe CU CUPRU ASUPRA PARAMETRILOR FOTOVOLTAICI AI HETEROSTRUCTURILOR ZnTe:Cu/CdTe

Ion LUNGU

Universitatea de Stat din Moldova

În lucrare sunt investigate proprietățile fizice ale straturilor subțiri de ZnTe obținute prin metoda volumului cvasi-închis și apoi dopate cu cupru asupra caracteristicilor  $J-U$  ale heterostructurilor ZnTe:Cu/CdTe. Doparea straturilor de ZnTe cu cupru a fost efectuată în soluție chimică prin dizolvarea nitrului de Cu(II) în metanol. Pentru studiul proprietăților structurale a fost utilizată metoda difracției de raze X (XRD). Rezultatele analizei XRD relevă că straturile subțiri de ZnTe nedopate, precum și dopate cu Cu prezintă structură cristalină de tip zincblend cu orientarea preferențială (101). De asemenea, au fost studiate caracteristicile  $J-U$  ale heterostructurilor ZnTe:Cu/CdTe în dependență de concentrația molară a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  și de grosimea stratului de ZnTe:Cu.

**Cuvinte-cheie:** ZnTe,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , XRD, caracteristică  $J-U$ , eficiența de conversie a energiei solare în energie electrică, CdTe.

### THE EFFECT OF DOPING OF ZnTe THIN FILMS WITH COPPER ON THE PHOTOVOLTAIC PARAMETERS OF THE ZnTe:Cu/CdTe HETEROSTRUCTURES

In this paper we investigate the physical properties of thin ZnTe layers obtained by the quasi-closed volume method and then doped with copper on the  $J-U$  characteristics of ZnTe heterostructures: Cu/CdTe. Doping of ZnTe layers with copper was performed in chemical solution by dissolving Cu(II) nitrate in methanol. The X-ray diffraction (XRD) method was used to study the structural properties. The results of the XRD analysis reveal that the thin layers of undoped ZnTe as well as doped with Cu show a crystalline structure of zincblende type with preferential orientation (101). Also, the  $J-U$  characteristics of the ZnTe: Cu/CdTe heterostructures were studied depending on the molar concentration of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  and the thickness of the ZnTe:Cu.

**Keywords:** ZnTe,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , XRD,  $J-U$  characteristic, efficiency of conversion of solar energy into electricity, CdTe.

### Introducere

Telurura de zinc poate absorbi fotonii în regiunea vizibilă fără niciun mecanism asistat de fonon care îl face util în mai multe aplicații optoelectronice. ZnTe este un semiconductor cu lărgimea benzii interzise directe de 2,26 eV la 300 K, coeficient de absorbție înalt de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  și este de obicei un semiconductor de tip  $p$  [1]. Interesul a crescut considerabil recent, datorită potențialului de aplicare pentru heterostructurile CdS/CdTe și celule solare tandem cu mai multe joncțiuni [2, 3]. Datorită lucrului de extracție a electronilor de  $\sim 5,9$  eV a CdTe și dificultății în dopajul CdTe de tip  $p$  la un nivel ridicat, este dificil să se formeze contacte ohmice cu rezistență scăzută cu metale [4, 5]. Prin urmare, în cazul heterostructurilor  $n\text{-}/\text{CdS}/p\text{-}/\text{CdTe}$ , o soluție potențială este inserarea stratului subțire de ZnTe cu lucrul de extracție a electronilor de  $\sim 5,4\text{-}5,75$  eV (în funcție de grosime) ca strat intermediar. De asemenea, se știe că ZnTe este un strat „fereastră” perfect în heterojoncțiunile  $n\text{-}/\text{CdTe}$  [6] și un bun absorbant în structurile  $n\text{-}/\text{ZnSe}$ ,  $n\text{-}/\text{CdS}$  [7]. Metodele utilizate în mod obișnuit pentru depunerea straturilor subțiri de ZnTe sunt epitaxiile cu fascicul molecular (MBE), pulverizarea RF, evaporarea termică în vid, epitaxia cu perete fierbinte, ablația laser și electrodepunerea [8-13]. Dintre aceste tehnici, volumul cvasi-închis este economică și, prin urmare, cea mai promițătoare pentru utilizarea pe scară largă. Această metodă este atractivă, deoarece oferă rate ridicate de depunere, fiind susceptibilă să producă straturi subțiri cu dimensiunea cristalitelor mai mari decât cele depuse prin alte tehnici și poate fi ușor extinsă în scopuri de fabricație. În această lucrare au fost efectuate cercetări asupra straturilor subțiri de ZnTe dopate cu cupru cu scopul a depista condițiile optime pentru elaborarea dispozitivelor fotovoltaice pe baza heterostructurii ZnTe:Cu/CdTe.

### Detalii experimentale

#### a) Obținerea straturilor subțiri de ZnTe

Straturile subțiri de ZnTe au fost obținute prin metoda volumului cvasi-închis pe suporturi de sticlă acoperite cu ITO. Calitatea de pregătire a suprafeței suportului către depunere exercită o influență decisivă asupra structurii și perfecțiunii cristaline a straturilor preparate. Prelucrarea suporturilor s-a efectuat în prealabil într-o

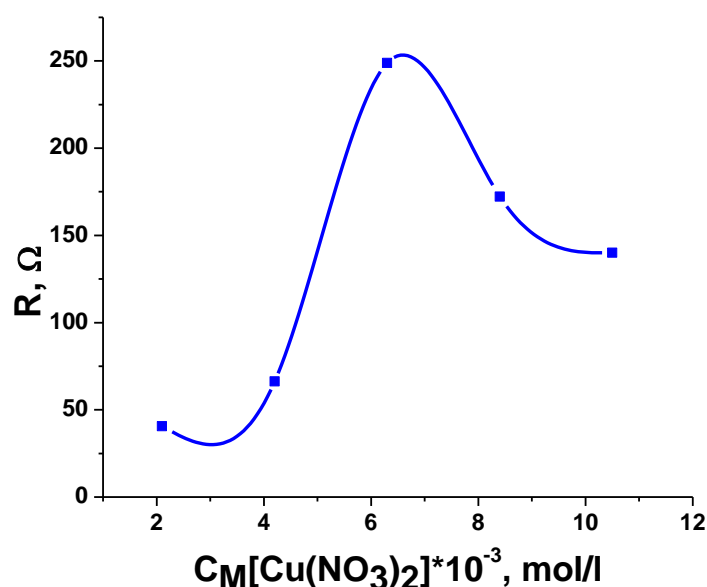
soluție de amestec de crom ( $7\text{g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+10\text{ml H}_2\text{O}+100\text{ml H}_2\text{SO}_4$ ) la temperatura camerei timp de 2-3 ore, după care erau spălate sub get de apă distilată și în ultima fază uscate într-un cuptor cu atmosferă de hidrogen la temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . Pentru a determina condițiile optimale de obținere a straturilor de ZnTe s-a preparat un set de straturi subțiri nedopate, ale căror condiții de obținere au variat de la  $300^\circ\text{C}$  la  $340^\circ\text{C}$  temperatura suportului, iar temperatura evaporatorului a variat între  $550^\circ\text{C}$  și  $590^\circ\text{C}$ . Doparea cu Cu a fost realizată în baie chimică prin dizolvarea nitratului de cupru  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  cu diferite concentrații molare (de la 2 la  $10,5\text{ mol/l}$ ) în 50 ml de metanol. Procesul de dopare a fost efectuat la temperatura de fierbere a metanolului prin introducerea vasului cu soluție într-un vas cu apă, timp de 14 min.

*b) Obținerea straturilor subțiri de CdTe*

Straturile subțiri de CdTe au fost preparate de asemenea prin metoda volumului cvasiînchis. În timpul depunerii temperatura evaporatorului a fost menținută la  $590^\circ\text{C}$ , concomitent temperatura suportului a fost menținută la temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , iar presiunea sub cupolă a fost sub  $2 \cdot 10^6$  Torr. Timpul depunerii a fiecărui strat a fost de 5 minute, după care sursa și încălzitoarele de substrat și suport au fost deconectate. Camera a fost deschisă după ce temperatura a scăzut sub  $50^\circ\text{C}$ . După depunerea straturilor subțiri de CdTe, probele au fost scufundate într-o soluție saturată de  $\text{CdCl}_2$  timp de 3-4 ore, urmate de un tratament termic de 30 min în aer la  $400 \pm 5^\circ\text{C}$  și corodate în ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\text{HNO}_3$ :  $\text{H}_2\text{O}$ ) pentru a elimina reziduurile de oxid.

### Rezultate și interpretări

Odată cu mărirea temperaturii evaporatorului de la  $550^\circ\text{C}$  până la  $590^\circ\text{C}$  grosimea ( $t$ ) a straturilor crește de la  $3\ \mu\text{m}$  până la  $8\ \mu\text{m}$ . Concentrația purtătorilor de sarcină a ZnTe variază cu creșterea temperaturii evaporatorului. Pentru intervalul de temperaturi ( $570 \dots 590$ ) $^\circ\text{C}$  concentrația purtătorilor de sarcină atinge valoarea ( $0,9 \dots 1,02$ ) $\cdot 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ . S-a constatat că pentru depunerea unui strat subțire policristalin de ZnTe temperatura optimă a substratului și temperatura evaporatorului trebuie să fie de  $340^\circ\text{C}$  și  $590^\circ\text{C}$ , respectiv, grosimea fiind dirijată de timpul de evaporare. Apoi straturile dopate în soluția nitratului de cupru au fost tratate termic în vid și s-a studiat influența acestei tratări asupra rezistenței de suprafață a straturilor subțiri de ZnTe (Fig.1).



**Fig.1.** Dependența rezistenței electrice a straturilor subțiri de ZnTe de concentrația molară a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .

Rezistența electrică a fost determinată cu ajutorul punții Wheathstone care permite măsurarea rezistenței cu o eroare mai mică decât 0,1%. Cu creșterea concentrației molare a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  rezistența electrică crește, apoi începe să scadă. La concentrația molară de mai mult de 10 mol/l atinge valoarea de  $\sim 140\ \Omega$ .

Structura cristalină a straturilor subțiri de ZnTe a fost studiată cu difractometrul de raze X (XRD) cu sursă de radiație  $\text{FeK}_{\alpha 1}/40\ \text{kV}/40\ \text{mA}$  ( $\lambda = 1,9372\ \text{\AA}$ ), în intervalul  $2\theta$  de la  $30^\circ$  până la  $80^\circ$ . Conform analizei difractogramelor (Fig.2), probele obținute de ZnTe, ZnTe:Cu și ZnTe:Cu tratate în vid prezintă structură cristalină

cubică de tip zincblend și toate maximele de difracție sunt în conformitate cu baza de date (#JCPDS 15-0746). Cinci maxime intense pot fi observate în difractogramă, situate la  $31,80^\circ$ ,  $37,08^\circ$ ,  $53,36^\circ$ ,  $66,89^\circ$  și  $78,69^\circ$  cu orientarea planelor (101), (200), (220), (311) și (222), respectiv. Intensitatea maximului de difracție (101) este mai intensă decât a celorlalte, ceea ce indică faptul că orientarea preferențială a planurilor este (101). Doparea cu cupru duce la dispariția maximelor de difracție situate la  $37,08^\circ$ ,  $57,08^\circ$  și la apariția a două maxime cu intensitate mai slabă situate la  $33,87^\circ$  și  $34,84^\circ$ ; probabil, aceste noi maxime aparțin fazei  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Însă, după efectuarea tratamentului termic în vid al probelor dopate aceste maxime de difracție ( $33,87^\circ$  și  $34,84^\circ$ ) dispar. Parametrii microstructurali pentru straturile subțiri de ZnTe, ZnTe:Cu și ZnTe:Cu tratate în vid sunt prezentate în Tabelul 1.

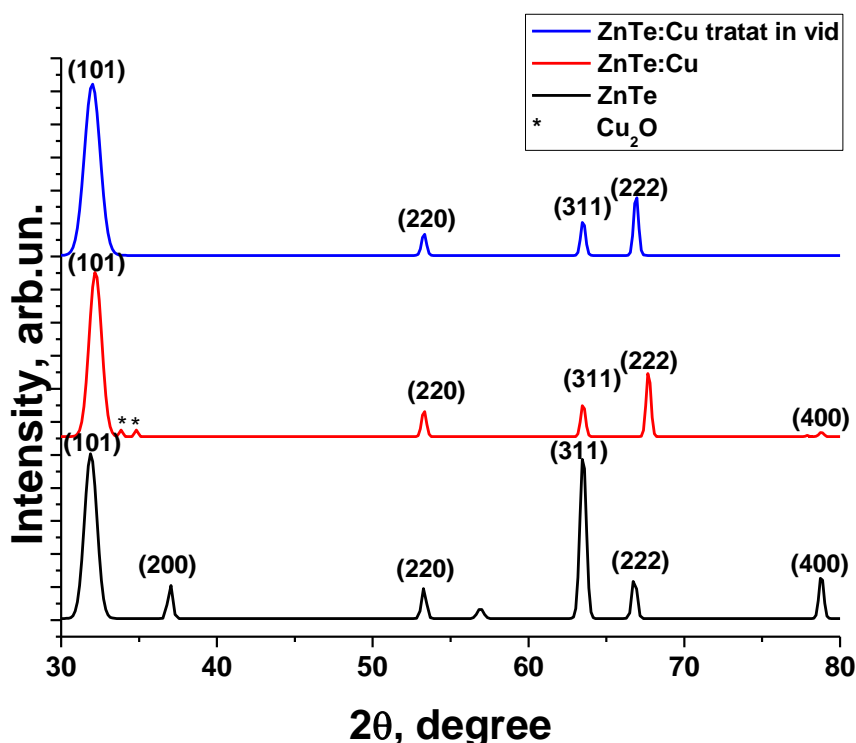
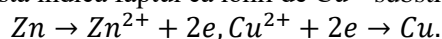


Fig.2. Difractogramele XRD pentru straturile subțiri de ZnTe, ZnTe:Cu și ZnTe:Cu tratate în vid.

Conform Tabelului 1, distanța interplanară ( $d$ ) a maximelor cu orientarea (101) și (220) nu suportă modificări în urma tratării termice, pe când intensitatea maximelor cu orientarea (311) și (220) crește de la 1,7503 Å la 1,8382 Å. Observăm că dimensiunea cristalitelor ( $D$ ), estimată din maximul de difracție cel mai intensiv situat la  $31,80^\circ$ , se micșorează de la 164,95 Å până la 128,30 Å după ce straturile subțiri de ZnTe au fost dopate cu nitrat de Cu(II). În urma efectuării tratării termice în vid valoarea dimensiunii cristalitelor crește din nou până la 164,95 Å. Pe când deformarea rețelei cristaline ( $\epsilon$ ) crește de la  $10,72 \cdot 10^{-3}$  până la  $13,79 \cdot 10^{-3}$  după ce probele au fost dopate cu nitrat de Cu(II). Aceasta indică faptul că ionii de  $\text{Cu}^{2+}$  substituie ionii de  $\text{Zn}^{2+}$  conform reacțiilor:



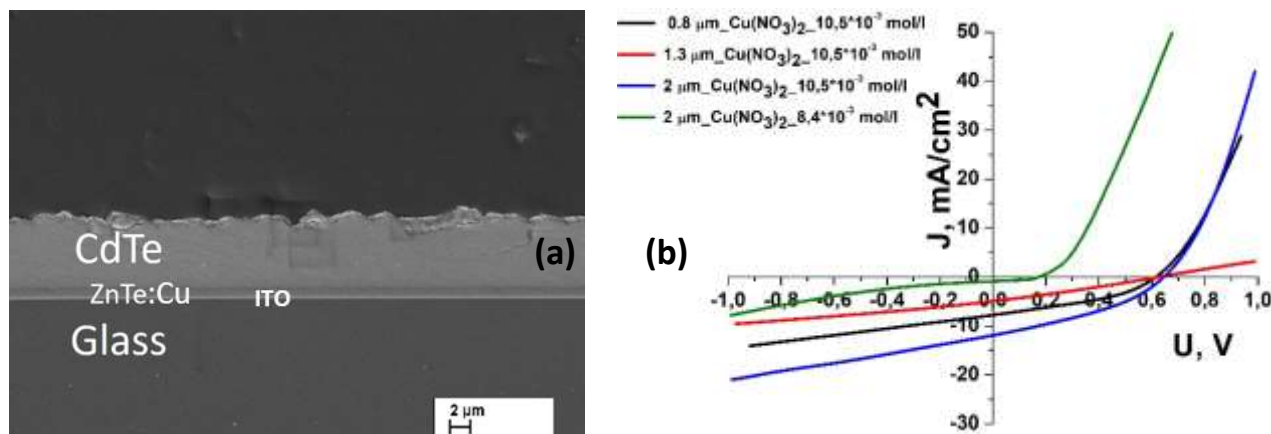
Tabelul 1

Proprietățile structurale ale straturilor subțiri de ZnTe, ZnTe:Cu și ZnTe:Cu tratate în vid

Proba	2θ, grade	d, Å	D, Å	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
ZnTe	31,80	3,5375	164,95	10,72
	37,08	3,0479	390,42	3,9
	53,36	2,1583	310,68	3,47
	57,08	2,0284	383,03	2,65
	66,89	1,7583	221,78	3,96
	78,69	1,5285	358,90	2,13

<b>ZnTe:Cu</b>	31,80	3,5375	128,30	13,79
	33,87	3,3270	331,67	5,02
	34,84	3,2371	581,93	2,78
	53,37	2,1579	310,70	3,47
	63,63	1,8382	290,37	3,17
<b>ZnTe:Cu tratată</b>	78,69	1,5285	358,90	2,13
	31,80	3,5375	164,95	10,72
	53,36	2,1583	310,68	3,47
	63,63	1,8382	435,56	2,11
	66,89	1,7583	380,19	2,31

A fost obținut un set de dispozitive fotovoltaice ZnTe:Cu/CdTe pe substraturi de sticlă cu o suprafață de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  acoperite cu un strat subțire de ITO comercial cu o rezistivitate de aproximativ  $10 \Omega/\text{cm}$ . În Figura 3(a) este ilustrată secțiunea transversală a structurii ZnTe:Cu/CdTe. Se observă că straturile nu sunt identice după grosime, interfața dintre straturi prezintă o linie destul de conturată. Pentru a determina regimul optimal de dopare a stratului de ZnTe cu nitrat de Cu(II) a fost obținut un set de probe cu concentrația molară de  $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  și  $10,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ . După depunerea stratului de CdTe, structurile au fost scufundate în soluții saturate de  $\text{CdCl}_2$  / metanol și apoi tratate în aer la  $400^\circ\text{C}$  timp de  $\sim 30 \text{ min}$ . Structurile cu concentrația molară cu nitrat de Cu(II) de  $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ,  $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  a ZnTe indică densitatea curentului de scurtcircuit de  $0,2 \dots 0,5 \text{ mA/cm}^2$  și tensiune a circuitului deschis de  $0,1 \dots 0,15 \text{ V}$ , respectiv. Deoarece parametrii fotovoltaici sunt destul de modești pentru structurile cu astfel de concentrații ale nitrului de Cu(II), ei nu vor mai fi luați în considerare în lucrare. În Figura 3(b) se prezintă caracteristica J-U a heterostructurilor ZnTe:Cu/CdTe obținute cu concentrația molară cu nitrat de Cu(II) de  $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  și  $10,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  a ZnTe:Cu și cu diferite grosimi ale stratului ZnTe:Cu ( $0,8$ ;  $1,3$  și  $2 \mu\text{m}$ ) pentru structura cu concentrația molară cu nitrat de Cu(II) de  $10,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ . Parametrii fotovoltaici ai structurilor obținute sunt prezentați în Tabelul 2. Cea mai mare eficiență de conversie a energiei a fost obținută pentru heterostructura ZnTe:Cu/CdTe cu concentrația molară a nitrului de Cu(II) de  $10,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  și cu grosimea de  $2 \mu\text{m}$ , valoarea eficienței de conversie fiind de  $2,81\%$ .



**Fig.3.** Secțiunea transversală a structurii ZnTe:Cu/CdTe (a) și caracteristica J-U a heterostructurii ZnTe:Cu/CdTe cu concentrația molară cu nitrat de Cu(II) de  $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  și  $10,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  a ZnTe:Cu și cu diferite grosimi ale ZnTe:Cu (b).

**Tabelul 2**

**Parametrii fotovoltaici ai heterojuncțiunii ZnTe:Cu / CdTe**

d, ( $\mu\text{m}$ )	$C_M$ , mol/l	$J_{sc}$ , mA/cm <sup>2</sup>	$U_{CD}$ , V	FF	$\eta$ , %	$R_{sh}$ , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_s$ , $\Omega \cdot \text{cm}^2$
0,8	$10,5 \cdot 10^{-3}$	7,76	0,61	0,37	1,75	144	27
1,3	$10,5 \cdot 10^{-3}$	7,8	0,61	0,18	0,86	172	98
2	$10,5 \cdot 10^{-3}$	12,03	0,64	0,36	2,81	91	20
2	$8,4 \cdot 10^{-3}$	0,89	0,17	0,44	0,06	226	114

Se observă că concentrația molară a nitratului de Cu(II) din ZnTe:Cu și grosimea stratului de ZnTe:Cu influențează asupra parametrilor fotovoltaici  $J_{sc}$ ,  $U_{cd}$  și  $\eta$ . Factorul de umplere este mic din cauza influenței rezistenței serie mari și rezistenței sunt mici.

### Concluzii

În acest studiu au fost obținute straturi subțiri de ZnTe dopat cu diferită concentrație molară a nitratului de Cu(II) cu scopul a depista condițiile optimale pentru elaborarea dispozitivelor fotovoltaice pe baza heterostructurii ZnTe:Cu/CdTe. Nivelul optim al concentrației nitratului de Cu(II) este de  $10,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Grosimea optimă a stratului ZnTe:Cu este de 2  $\mu$ m. Studiul XRD al probelor tratate termic în vid indică asupra faptului că ionii de  $Cu^{2+}$  substituie ionii  $Zn^{2+}$ , iar aceasta conduce la îmbunătățirea conductivității straturilor de ZnTe. Cei mai buni parametri fotovoltaici prezintă structura ZnTe:Cu/CdTe cu concentrația molară a nitratului de Cu(II) de  $10,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l și cu grosimea de 2  $\mu$ m a stratului ZnTe:Cu. Parametrii fotovoltaici ai celulei solare ZnTe:Cu/CdTe cu concentrația molară a nitratului de Cu(II) de  $10,5 \cdot 10^{-3}$  mol/l și cu grosimea de 2  $\mu$ m în ZnTe la iluminare cu lumină integrală 100 mW/cm<sup>2</sup>, 300 K sunt:  $U_{oc} = 0,64$  V,  $J_{sc} = 12,03$  mA/cm<sup>2</sup>,  $FF = 0,36$ , eficiența de conversie de cca 3%.

### Referințe:

1. WOLF, H., BURCHARD, A., DEICHER, M., FILZ, T., JOST, A., LAUER, S., MAGERLE, R., OSTHEIMER, V., PFEIFFER, W., WICHERT, T. Doping of ZnSe, ZnTe, and CdTe with group V elements. In: *Mater Sci Forum*, 1995, no.196, p.309.
2. BARON, T., SAMINADAYAR, K., MAGNEA, N. Nitrogen doping of Te-based II–VI compounds during growth by molecular beam epitaxy. In: *Journal of Applied Physics*, 1998, no.83, p.1354.
3. SOUNDARAJAN, D., MANGALARAJ, D., NATARAJ, D., DOROSINSKII, L., KIM, K. Magnetic properties of Cr doped ZnTe alloy powder. In: *Mater Lett.*, 2012, no.87, p.113.
4. DEMTSU, S.H., SITES, J.R. Effect of back-contact barrier on thin-film CdTe solar cells. In: *Thin Solid Films*, 2006, no.510, p.320.
5. FAHRENBRUCH, A.L. Exploring back contact technology to increase CdS/CdTe solar cell efficiency. In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2007, no.1012, p.Y07-05.
6. SPÄTH, B., FRITSCH, J., KLEIN, A., JAEGERMANN, W. p-ZnTe for back contacts to CdTe thin film solar cells. In: *MRS Proc.*, 2005, no.865, p.F8.3.
7. POTLOG, T., SPALATU, N., FEDOROV, V., MATICIUC, N., ANTONIUC, C., BOTNARIUC, V., HIE, J., RAADIK, T., VALDNA, V. The performance of thin film solar cells employing photovoltaic ZnSe/CdTe, CdS/CdTe and ZnTe/CdTe heterojunctions. In: *37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 19-24 June 2011.
8. VENKATACHALAM, S., MANGALARAJ, D., NARAYANDASS, S.A. K., KIM, K., YI, J. Structure, optical and electrical properties of ZnSe thin films. In: *Physica B.*, 2005, no.358, p.27.
9. WAGNER, C.D., RIGGS, W.M., DAVIS, L.E., MOULDER, J.F., MUILENBERG, G.E. Handbook of XPS, Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, USA, 1979.
10. LANGER, D.W., VESELY, C.J. Electronic core levels of zinc chalcogenides. In: *Phys. Rev. B.*, 1970, no.2, p.4885.
11. WANG, W., XIA, G., ZHENG, J., FENG, L., HAO, R. Study of polycrystalline ZnTe (ZnTe:Cu) thin films for photovoltaic cells. In: *Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2007, no.18, p.427.
12. BOZZINI, B., LENARDI, C., LOVERGINE, N. Electrodeposition of stoichiometric polycrystalline ZnTe on n+GaAs and Ni–P. In: *Mater. Chem. Phys.*, 2000, no.66, p.219.
13. CHOWDARI, B., KUMARI, P.P. Thermal, electrical and XPS studies of Ag<sub>2</sub>O TeO glasses. In: *J. Non-Cryst. Solids.*, 1996, no.197, p.31.

**Notă:** Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului național 20.80009.5007.16.

Aduc mulțumiri conducătorului de doctorat dr., conf.univ. Tamara Potlog pentru sprijinul acordat în realizarea experimentelor, interpretarea rezultatelor.

### Date despre autor:

**Ion LUNGU**, doctorand, Școala doctorală Științe Fizice, Matematice, ale Informației și Inginerești; cercetător științific stagiar în LCS Materiale Organice/Anorganice în Optoelectronică; Universitatea de Stat din Moldova.

**E-mail:** ionlungu.usm@gmail.com

Prezentat la 06.05.2021