MAQNETRON TOZLANDIRILMASI METODU İLƏ ÇÖKDÜRÜLMÜŞ ZnO:Al TƏBƏQƏLƏRİNİN ELEKTRİK VƏ OPTİK XASSƏLƏRİNƏ TERMİK İŞLƏNMƏ TEMPERATURUNUN VƏ RÜTUBƏTİN TƏSİRİ

Ç.E. SƏBZƏLİYEVA[1], N.N. MURSAKULOV[1,2], N.N. ABDULZADƏ[1]
1. Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutu
AZ-1073, Azərbaycan, Bakı, H. Cavid pr.131.
2. Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Radiasiya Problemləri İnstitutu
AZ-1141, Azərbaycan, Bakı, B.Vahabzadə 9.
E-mail: ch.sabzaliyeva@mail.ru tel.: +994 538 04 96

Nazik təbəqəli günəş elementləri üçün omik kontakt kimi istifadə olunan Al-la aşqarlanmış ZnO (ZnO:Al) təbəqələri şüşə altlıqlar üzərində otaq temperaturunda maqnetron tozlandırılması metodu ilə alınmışdır. Rütubətin və havada termik işlənmə temperaturunun ZnO:Al təbəqələrinin elektrik və optik xasələrinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, temperaturu 250°C-dən 300^0C-yə qədər artırdıqda təbəqələrin xüsusi müqaviməti iki tərtib artır.

Açar sözlər: günəş elementləri, ZnO:Al, maqnetron tozlandırması, nazik təbəqələr.
DOI:10.70784/azip.3.2024C09

Giriş

ZnO birləşmələrinin daha geniş qadağan zonaya ($E_g \geq 3.4$ eV), böyük eksiton rabitə enerjisinə (60meV) malik olması, maya dəyərinin ucuz başa gəlməsi və ən əsası zəhərli olmaması onların digərlərinə nisbətən üstünlüyünü artırır. Bu materialın səthinin teksturlu formada hazırlanması düşən işığın optik yolunun artmasına, əksolunma əmsalının azalmasına və beləliklə də günəş elementinin effektivliyinin artmasına səbəb olur [2, 5, 7]. ZnO-un müqavimətini azaltmaq məqsədi ilə onları Al-la aşqarlamaq daha məqsədə uyğundur. Al-la aşqarlanma zamanı qadağan zonanın eninin və yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının artması fotohəssaslıq spektrinin genişlənməsinə bu da günəş modullarının konversiya əmsalının artmasına gətirir. Yaxşı məlumdur ki, görünən və yaxın ultrabənövşəyi oblastda buraxma əmsalının eləcə də keçiriciliyin böyük olması ön kontaktlar üçün qoyulmuş əsas tələblərdəndir. Cu(In,Ga)Se_2 əsaslı günəş elementləri üçün ön kontakt kimi maqnetron tozlandırılması üsulu ilə alınmış Al-la aşqarlanmış və aşqarlanmamış ZnO nazik təbəqələrindən istifadə olunur [1, 3, 6]. ZnO nazik təbəqələri lazer çökdürməsi, kimyəvi buxar çökdürmə, molekulyar şüa epitaksiya üsulları ilə də alınır. Lakin yüksək çökdürmə sürəti, aşağı çökdürmə temperaturu, kiçik maya dəyərli təbəqələrin alına bilməsinə görə bu təbəqələrin maqnetron tozlandırılması ilə alınması daha məqsədə uyğundur. Təbəqələrin keçiriciliyini çökdürmə şərtlərini dəyişməklə, həmçinin valentliyi Zn-dən daha böyük olan Al, In, Ga atomları ilə aşqarladıqda artırmaq mümkündür. Tərkib hissələrin sabitliyi günəş elementləri və modullarının etibarlığını təyin edən əsas parametrlərdəndir. Bu məqalədə ZnO:Al nazik təbəqələrinin elektrik və optik xassələrinə termik işlənmə temperaturu və müddətinin həmçinin rütubətin təsiri öyrənilmişdir [4].

Təcrübənin texniki üsulları

Qalınlığı (0.1 - 1.2) mkm olan Al - la aşqarlanmış ZnO örtükləri (ZnO:Al) maqnetron tozlandırılması metodu ilə şüşə altlıqlar üzərinə çökdürülmüşdür. Diametri 114 mm və qalınlığı 10 mm olan xüsusi iki komponentli hədəf elə yerləşdirulmişdir ki, Zn və Al-un miqdarını (Zn və Al-un təmizliyi 99.99%) dəyişmək mümkün olsun. İstifadə olunan sistem üçün ZnO:Al təbəqələrinin çökdürülməsi optimal şəraitdə - tərkibində 80% Ar və 20% O_2 qaz qarışığı olan atmosferdə və (1.0-1.3) Pa çökdürmə təzyiqində yerinə yetirilmişdir. Altlıq və hədəf arasında məsafə 45 mm, göyərdilmə surəti 30 nm/dəq götürülmüş və sabit cərəyanın gücü 200 Vt-də sabit saxlanılmışdır. Anod üzərindəki altlığın temperaturu əvvəlcədən otaq temperaturuna qədər qızdırılmış və sonra temperatur çökdürmə prosesi zamanı ion bombardmanı səbəbindən 150°C-yə qədər artmışdır. Nümunələrin optik buraxma və əksetdirmə qabiliyyəti (190-3300)nm spektral diapazonda Carry 500 Scan ikiqat şüa spektrometri vasitəsilə ölçülmüşdür. Elektrik müqaviməti Van der Pau metodundan istifadə edilərək Holl effekti ölçmələrindən müəyyən edilmişdir.

Təcrübi nəticələr və onların müzakirəsi

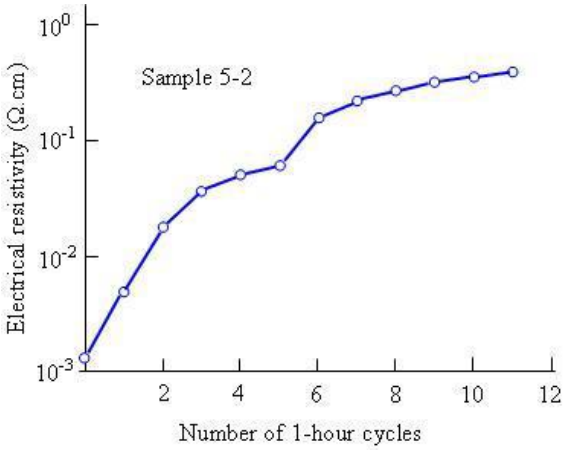
Hazırlanmış təbəqələrin xüsusi müqaviməti otaq temperaturunda geniş intervalda (0,0013-19)Om·sm dəyişmişdir (cədvəl 1 otaq tempraturu sütunu). Müəyyən olunmuşdur ki, xüsusi müqavimət altlığın yekun temperaturu, çökdürmə müddəti və qalınlığın dəyişməsi ilə dəyişir. ZnO:Al təbəqələri emal effektinin ətraflı araşdırılması üçün dörd hissəyə ayrılmaqla hazırlanmışdır (cədvəl 1 otaq temperaturu sütunu, təbəqə 5). 1-ci hissə, 5-1 nümunəsi – havada 300°C temperaturda termik işlənmişdir. Termik işlənmə 50^0C-dən başlayaraq hər bir dövr üçün 1 saat müddətində 50°C - li nominal addımlarla yerinə ye-

tərilmişdir (nümunə 5-1-ə aid nəticələr cədvəldə göstərilmişdir, sıra 5, otaq temperaturu sütunu istisna olmaqla). 2-ci hissə, 5-2 nümunəsi - 100°C-də qaynar su buxarında 1 saat müddətində qızdırılmışdır. 3-cü hissə, 5-3 nümunəsi - doymuş su buxarı atmosferində otaq temperaturunda saxlanılmış və xüsusi müqaviməti bir gün müddətində ölçülmüşdür. Nümunəsinin son işlənməmiş hissəsi 5-0 kimi qeyd olunaraq istinad kimi istifadə edilmişdir. Seçilmiş müxtəlif qalınlıqlı ZnO:Al və 1-5 təbəqələrinin xüsusi müqavimətinin termik işlənmə temperaturundan asılılığı cədvəl 1-də göstərilmişdir. Cədvəldə havada 1 saat müddətində termik işlənmədən əvvəl və sonra (otaq temperaturu sütunu) Holl effekti ölçmələrindən təyin edilmiş ZnO:Al təbəqələrinin xüsusi elektrik müqavimətinin qiymətləri verilmişdir. İlk olaraq müəyyən edilmişdir ki, havada 50°C-də 1 saat termik işləndikdən sonra ZnO:Al təbəqələrinin xüsusi elektrik müqaviməti azalır və sonra termik işlənmə temperaturunun artması ilə tədricən artır. Müqavimətin belə dəyişməsi 1, 2, 3 və 5 nümunələri üçün də müşahidə olunur. Bu, çökdürülmüş təbəqələrin diffuziya və adgeziyası eləcə də nümunələrin uzun müddət havada termik işlənməsi və yüksək temperaturda oksidləşməsi ilə izah edilr. 50°C-də termik işlənmə prosesindən sonra təbəqələrin quruluşu daha mükəmməl olur, eləcə də havada uzun müddət və yuxarı temperaturda termik işlənmə bu nümunələrin oksidləşməsi ilə nəticələnir. Nümunə 5-2 ardıcıl olaraq 100°C-də su buxarının rütubəti 100 % olan atmosferdə 1 saat qızdırıldıqda onun müqaviməti nəzərə çarpacaq dərəcədə artır (şəkil 1). Əgər belə nəm şəraitdə emalın ilk 5 dövründən sonra müqavimətin iki tərtib artması aşkar edilirsə, 6 - 8 dövr emaldan sonra müqavimətin qiyməti stabilləşir və (2,5 - 3,0) 10^{-1} Om· sm -ə yaxın qiymət alır. Otaq temperaturunda bir günlük 100 % rütubətin təsirinə məruz qalma müddətinin artması ilə 5-3 nümunəsinin elektrik müqavimətinin davamlı artmasını müşahidə edirik (şəkil 2). Şəkil 1 və 2-dən aydın olur ki, nümunələr daha yuxarı temperaturda termik işləndikdə və rütubətə daha uzun müddətdə məruz qoyulduqda ZnO:Al təbəqələrinin xüsusi müqaviməti artır. Oksigen adətən, elektrik və optik xassələrin pozulmasına (məs. mütəhərriklik və daşıyıcıların konsentrasiyası) səbəb olan oksigen vakansiyalarının yaranmasının qarşısının alınması üçün əlavə edilir [10].

Cədvəl 1.

ZnO:Al təbəqələrinin xüsusi müqavimətinin termik işlənmə temperaturundan asılılığı

Seçilmiş ZnO:Al təbəqələri	*ρ*, Om sm						
	Otaq temperaturu	50^0 C	100^0 C	150^0C	200^0C	250^0C	300^0C
1	4.6 10^{-2}	2.7 10^{-2}	3.6 10^{-2}	1.5 10^{-1}	8.7 10^{-1}	8.1 10^0	-
2	4.3 10^{-2}	1.9 10^{-2}	2.8 10^{-2}	1.4 10^{-1}	2.5 10^{-1}	4.3 10^0	-
3	1.9 10^1	1.4 10^1	2.2 10^1	1.5 10^2	3.1 10^3	-	-
5	1.3 10^{-3}	1.1 19^{-2}	1.4 10^{-3}	3.7 10^{-3}	1.0 10^{-2}	1.5 10^{-1}	7.7 10^{-1}



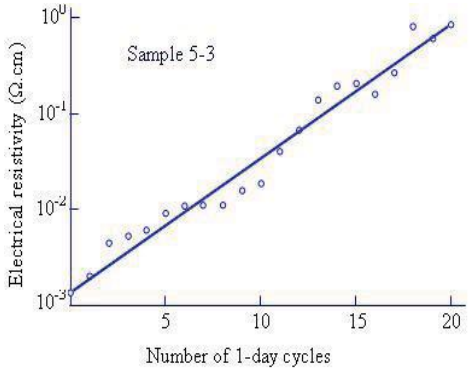
Şəkil 1. 100°C-də qaynar suyun buxarında hər dəfə 1 saatlıq temperatur işlənməsinə məruz qalan ZnO:Al təbəqəsindən ibarət 5-2 nümunəsinin xüsusi müqavimətinin temperatur işlənmələrinin sayından asılılığı

Bununla belə, oksigen həmçinin ZnO:Al təbəqələrinin göyərdilməsi və termik işlənməsi zamanı Al oksidin formalaşmasına səbəb olur. Polikriskal təbəqələrdə oksigen atomlarının belə əlavə daxil olması qranula sərhəddlərində meydana gələ bilər və bu da elektrik bariyerlərinin formalaşmasına səbəb olur [8,9]. Nümunələrin tərkib analizlərinin nəticələri cədvəl 2-də göstərilmişdir. Cədvəldə təqdim olunan nümunələrin tərkib-element analizinin nəticələri göstərir ki, işlənmə temperaturunun və müddətinin, o cümlədən atmosferdə su buxarının konsentrasiyasının artması əsasən 5-2 nümunənsinin tərkibində Zn və Al elementlərinin miqdarının dəyişməsi ilə müşayiət olunur. Səthin sahəsinin təbəqədəki qranulaların həcminə nisbətinə görə onların sərhədlərinin quruluşu və kimyəvi tərkibi polikristal təbəqələrin fiziki xassələri üçün xüsusi əhəmiyyətə malik ola bilər. Deməli, ZnO:Al nümunələrinin keçiriciliyinin azalmasını, əsasən səth qranullarının elektron quruluşunun həcmdəki qranulların elektron quruluşu ilə müqayisədə dəyişməsi ilə əsaslandırmaq olar [11,12].

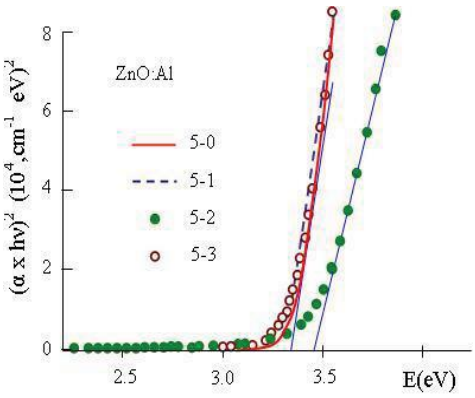
Cədvəl 2.

ZnO:Al təbəqələrinin tərkibi (%-lə)

Nümunələr (uyğun son emaldan sonra)	Konsentrasiya,% - lə		
	Zn	O	Al
5-0	44.83	49.20	5.97
5-1	44.72	48.72	6.56
5-2	46.38	48.89	4.73
5-3	44.36	48.76	6.87



Şəkil 2. Qaynar suyun buxarında 1 günlük təsirə məruz qalan ZnO:Al təbəqəsindən ibarət 5-3 nümunəsinin otaq temperaturunda müqavimətinin su buxarında təsir dövrələrinin miqdarından (cəmi 20 dövrə) asılılığı.



Şəkil 3. ZnO:Al təbəqələrinin udulma spektri. (Burada 5-0 temperatur işlənməsinə məruz qalmayan; 5-1 havada 300°C temperatur işlənməsinə məruz qalmış; 5-2 və 5-3 100°C-də 11 saat ərzində və otaq temperaturunda 20 gün ərzində temperatur işlənməsinə məruz qalmış nümunlərdir).

Şəkil 3-də $(\alpha \cdot h\nu)^2$ və $h\nu$ koordinatlarında ZnO:Al təbəqələrinin udulma spektri verilmişdir. Bu nümunələrin qadağan zonasının eninin qiyməti qrafikin xətti hissəsinin hν oxuna ekstrapolyasiyası ilə hesablanmışdır [13,14]. Qadağan zonanın eninin qiyməti 5-0, 5-1, 5-3 nümunələri üçün 3.3 eV və 5-2 nümunəsi üçün isə 3.4 eV olduğu müəyyən edilmişdir. 5-2 nümunəsinin qadagan zonasının eninin geniş olması üç səbəblə - sərbəst yükdaşıyıcıların konsentrasiyasının artması, təmizliyin artması və ya qranula ölçülərinin azalması ilə əlaqədar ola bilər [15,16]. Əhəmiyyətli dərəcədə müqavimət artımı müşahidə edildiyindən birinci hal bizim üçün uyğun deyil. Bundan əlavə, Al (alüminium)-un miqdarının azalması nümunədə Al hissəsinin elektrik aktiv olmadığını göstərir. Biz udma kəndarında işığı buraxmanın kəskin aşağı düşməsini müşahidə edirik və bu da təbəqədə yaxşı kristallığın göstəricisidir. Al_2O_3-ün zərün formalaşmasına görə nümunə 5 - 2 daha kiçik qranula və geniş qadağan zonaya malik ola bilər. Əvvəlki hər iki effekt müqavimətin artmasının səbəbi ola bilər[4,17].

Nəticə

ZnO:Al nazik təbəqələri 100^0 C-də və otaq temperaturunda rütubətli havaya məruz qaldıqda elektrik keçiriciliyinin azalması müşahidə olunur. Termik işlənmə temperaturunu 250^0C-dən 300^0C-yə qədər artırdıqda təbəqələrin elektrik müqaviməti iki tərtib artır. Maqnetron tozlandırılması metodu ilə şüşə altlıqlar üzərinə çökdürülmüş ZnO:Al nazik təbəqələrinin elektrik keçiriciliyinin azalmasını, əsasən səth qranullarının elektron quruluşunun həcmdəki qranulların elektron quruluşu ilə müqayisədə dəyişməsi ilə əlaqədardır.

[1] *J. Hedstrom, H. Ohlsen, M. Bodegart, Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, H.W. Sckock.* Proc 23rd PSE IEEE Photovolt. Spes. Conf. (IEEE, New York, 1993, p. 364.

[2] *N.N. Abdulzadə, S.T. Ağaliyeva, K.Ə. Əsgərova, D.A. Əhmədova, Ç.E. Səbzəliyeva, A.K. Zamanova, N.N. Mursakulov.* Maqnit sistemləri sürüşdürülmüş iki maqnetrondan tozlandırılma üsulu ilə nazik təbəqəli günəş elementləri üçün $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ təbəqələrinin alınması və tədqiqi, AJP FİZİKA, section:Az,2018, v. XXIV, p.13-17.

[3] *F.H. Karg.* Sol. Energy Mater. Sol. Cells 66, 2001, 645.

[4] *E.P. Zaretskaya, I.A. Victorov, O.V. Goncharova, T.R. Leonova, M. Gartner, N.N. Mursakulov, N.N. Abdulzade, Ch.E. Sabzaliyeva.* Deposition of Al-doped ZnO films by DC maqnetron sputtering: efects of damp exposure and annealing on their properties. AJP. 2012, v. XVII, № 4, p. 26-27.

[5] *E.P. Zaretskaya, V.F. Gremenok, A.P. Odrinsky, N.N. Abdulzade, N.N. Mursakulov, Ch.E. Sabzaliyeva.* Structure and electrical activity of structure defects of $Cu(InxGa_{1-x})(S_{1-y}Se_y)_2$ thin films. Azerbaijan Journal of Physics. 2012, v. XVIII, p. 20-22.

[6] *N.N. Abdulzadə, V.M. Andreev, D.A. Əhmədova, N.N. Mursakulov, Ç.E. Səbzəliyeva, M. Yakuşev.* CIGSS əsaslı konsentratorlu günəş çeviriciləri. AJP. 2018, v.XXIV, № 3, s. 165-166.

[7] *Niyazi N. Mursakulov, Nigar N. Abdulzade, Sakin H. Jabarov, Chinara E. Sabzalieva.* Investigation of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ thin films for solar cells obtained by the magnetron sputtering method from two magnetrons shifted to each other. New Materials, Compounds and Applications. 2022, vol.6, № 2, p 1-3.

[8] *B.Oh et al.* Jpn. J. Appl. Phys. 44, 4776, 2005.

[9] *R. Menner, R. Schaffler, B. Sprecher and B. Dimmerler.* Proc. of the 2-nd Itern. Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, 1998, p. 660.

[10] *M.K. Jayaraj, A. Antony and M. Ramachandran.* Bull. Mater. Sci. 25, 227 (2002).

[11] *Igalson, M. Wimbor and J. Wennerberg.* Thin Solid Films 403-404, 320, 2002.

[12] *O.V. Goncharova, F.V. Karpushko and G.V.Sinitsyn*, Technical Physics 28, 1142, 1982.
[13] *P. Voitovich, O.V. Goncharova and V.S.Kalinov.* J.Appl. Spectrosc. 72, 301 (2005).
[14] W.*E.Dewaney, W.S.Chen, J.M.Stewart, R.A.Mickelsen.* IEEE Transicions on Electron Devices. 1990, v. 37, № 2, p 428-430.
[15] *K.Kim et al*.. Jpn. Appl. Phys. 44,4776, 2005.
[16] *T.Minami, H.Nanto and S. Takata*. Jpn. J. Appl. Phys. 24, L605, 1985.
[17] *L-S. Hsu et al., J. Optoelectr*. Adv. Mater. 7, 3039, 2005.
[18] *Niyazi N. Mursakulov, Nigar N. Abdulzade, Sakin H. Jabarov, Chinara E. Sabzalieva.* Investigation of $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ thin films for solar cells obtained by the magnetron sputtering method from two magnetrons shifted to each other. New Materials, Compounds and Applications. 2022, vol.6, № 2, p 1-3.
[19] *B.Oh et al*.. Jpn. J. Appl. Phys. 44, 4776, 2005.
[20] *R. Menner, R. Schaffler, B. Sprecher and B. Dimmerler.* Proc. of the 2-nd Itern. Conf. on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, 1998, p. 660.
[21] *M.K. Jayaraj, A. Antony and M. Ramachandran.* Bull. Mater. Sci. 25, 227 (2002).
[22] *Igalson, M. Wimbor, and J. Wennerberg*. Thin Solid Films 403-404, 320, 2002.
[23] O.*V. Goncharova, F.V. Karpushko and G. V. Sinitsyn.* Technical Physics 28, 1142, 1982.
[24] *P. Voitovich, O.V. Goncharova and V.S.Kalinov.* J.Appl. Spectrosc. 72, 301, (2005).
[25] *W.E. Dewaney, W.S. Chen, J.M. Stewart, R.A.Mickelsen.* IEEE Transicions on Electron Devices. 1990, V. 37, № 2, p 428-430.
[26] *K.Kim et al.* Jpn. Appl. Phys. 44,4776, 2005.
[27] *T.Minami, H.Nanto, and S. Takata*. Jpn. J. Appl. Phys. 24, L605, 1985.
[28] L-S. Hsu et al., J. Optoelectr. Adv. Mater. 7, 3039, 2005.

Ch.E. Sabzaliyeva, N.N. Mursakulov, N.N. Abdulzade

EFFECT OF THERMAL TREATMENT AND HUMIDITY ON ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF ZnO:Al LAYERS DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING METHOD

Al-doped ZnO (ZnO:Al) films used as ohmic contacts for thin-film solar cells were obtained by magnetron sputtering at room temperature on glass substrates. The effect of humidity and thermal treatment in air on electrical and optical properties of ZnO:Al films was studied. It was determined that when the temperature is increased from 250^0C to 300^0C, the electrical resistance of the films increases by two orders of magnitude.