

УДК 621.383:537.221

РАЗРАБОТКА ПЛЕНОЧНЫХ СЛОЕВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ ДЛЯ ЭКОНОМИЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Д. А. Кудий, Н. П. Клочко, Г. С. Хрипунов, Н. А. Ковтун,
К. Ю. Крикун, Е. К. Белоногов**

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”,
Харьков, ул. Фрунзе 21, 61002. kudiy@ukr.net

*Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Московский проспект 14.
belonogov@phys.vorstu.ru

РАЗРАБОТКА ПЛЕНОЧНЫХ СЛОЕВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ ДЛЯ ЭКОНОМИЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Д. А. Кудий, Н. П. Клочко, Г. С. Хрипунов, Н. А. Ковтун, К. Ю. Крикун, Е. К. Белоногов

Аннотация. Исследованы структурные и оптические свойства пленок сульфида кадмия, полученных методом химического осаждения из раствора. Структурные параметры определены рентгендифрактометрическим методом, в котором области когерентного рассеивания (о.к.р.) и микродеформации определялись путем аналитической обработки отдельных рентгендифрактограмм. Проведена математическая обработка спектров пропускания слоев сульфида кадмия. Кристаллическая структура и оптические свойства исследованных пленок CdS определяются толщиной и технологией осаждения слоев CdS.

Ключевые слова: химическое осаждение, рентгендифрактометрический метод, область когерентного рассеивания, микро деформации

РОЗРОБКА ПЛІВКОВИХ ШАРІВ СУЛЬФІДУ КАДМІЮ ДЛЯ ЕКОНОМІЧНИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Д. А. Кудий, Н. П. Клочко, Г. С. Хрипунов, Н. А. Ковтун, К. Ю. Крикун, Е. К. Белоногов

Анотація. Досліджено структурні і оптичні властивості плівок сульфідів кадмію, отриманих методом хімічного осадження з розчину. Структурні параметри визначені рентгендифрактометричним методом, в якому області когерентного розсіювання (о.к.р.) та мікродеформації визначались шляхом аналітичної обробки окремих рентгендифрактограм. Проведена математична обробка спектрів пропускання шарів сульфідів кадмію. Кристалічна структура та оптичні властивості досліджених плівок CdS визначаються товщиною та технологією осадження шарів CdS.

Ключові слова: хімічне осадження, рентгендифрактометричний метод, область когерентного розсіювання, мікродеформації

FILM LAYER SULFIDE CADMIUM DEVELOPMENT FOR ECONOMIC SOLAR CELLS

D. A. Kudiy, N. P. Klochko, G. S. Khrypunov, N. A. Kovtun, K. Y. Krikun, E. K. Belonogov

Abstract. The structural and optical properties CdS films, which received by the chemical deposition from solution, are investigated. The structural parameters are determined by the X-Ray diffractogram method, which the definition of dispersion cogent areas and microdeformations were defined by analytical processing X-Ray diffractogram. The mathematical processing of CdS layers transmission specters are carried out. The crystal structure and optical properties investigated CdS films are defined by the thickness and deposition technology CdS layer.

Keywords: Chemical deposition, X-Ray diffractogram method, dispersion cogent area, microdeformations

Пленочные солнечные элементы (СЭ) на основе CdTe/CdS являются одними из наиболее перспективных для широкомасштабного наземного применения [1]. Базовые слои теллурида кадмия имеют максимальный среди однопереходных полупроводниковых СЭ теоретический коэффициент полезного действия (КПД) в наземных условиях — свыше 29%, что обусловлено оптимальной для фотоэлектрического преобразования солнечного излучения в наземных условиях шириной запрещенной зоны теллурида кадмия — 1,46 эВ [2]. Сульфид кадмия является наиболее подходящим гетеропартнером для формирования с теллуридом кадмия эффективного сепарирующего барьера, поскольку, в соответствии с теоретической диаграммой анизатипного гетероперехода pCdTe-nCdS, высота потенциального барьера этого гетероперехода составляет 1,02 эВ [3]. Последнее, позволяет эффективно разделять генерированные под действием света неравновесные носители заряда и теоретически получать величину напряжения холостого хода до 1 В. Кроме того, соединения CdTe-CdS обладают минимальным несоответствием периодов решетки среди прочих соединений A_2B_6 [4], что обуславливает возможность формировать высококачественный сепарирующий переход с низкой плотностью диодного тока насыщения и высоким шунтирующим сопротивлением.

В настоящее время высокоэффективные пленочных СЭ на основе CdS/CdTe получают высокотемпературными дорогостоящими вакуумными методами [5], что ограничивает возможности снижения себестоимости таких приборных структур. Применение в качестве сопрягающихся слоев, сформированных экономичными и высокотехнологическими методами, тонких полупроводниковых пленок

принципиально позволяет создавать конкурентоспособные, по сравнению с традиционными источниками электроэнергии, пленочные солнечные элементы. Это обуславливает актуальность разработки экономичных, низкотемпературных, химических технологий осаждения таких гетеросистем.

Традиционно, пленочные солнечные элементы на основе CdS/CdTe формируются на стеклянных подложках с подслоем прозрачного проводящего электрода, через который в базовый слой теллурида кадмия поступает солнечное излучение. Типичная конструкция пленочного СЭ на основе CdS/CdTe приведена на рисунке 1.

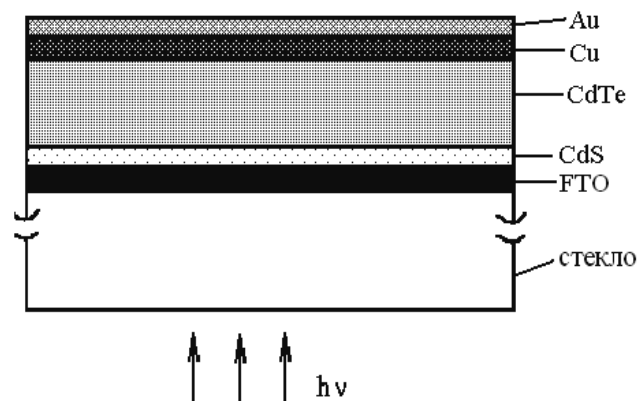


Рис. 1. Конструкция солнечного элемента на основе CdS/CdTe

При мощности солнечного излучения 100 мВт/см² максимальная теоретическая плотность тока короткого замыкания для солнечного элемента с базовым слоем CdTe составляет 30,8 мА/см² [6]. Приблизительно 7,1 мА/см² из плотности тока короткого замыкания приходится на электрический ток, обусловленный генерацией неравновесных носителей заряда

в результате поглощения фотонов с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны CdS. Таким образом, рекомбинация неравновесных носителей заряда в слое CdS может оказывать достаточно существенное негативное влияние на величину фототока, снижая вклад в формирование фото-э.д.с. от неравновесных носителей заряда, генерированных под действием фотонов в спектральном интервале (350-520) нм. Коротковолновый край этой спектральной зависимости обусловлен краем полосы поглощения в прозрачном токосъемном электроде FTO (оксид олова легированный фтором), длинноволновый край — краем полосы поглощения в слое CdS.

Величина коэффициента пропускания слоя сульфида кадмия в диапазоне (520-850) нм также существенно влияет на величину фототока, поскольку она определяет плотность потока фотонов, поступающих в базовый слой теллурида кадмия. Длинноволновый край этого спектрального диапазона обусловлен краем полосы поглощения в слое CdTe. Таким образом, снижение толщины слоя сульфида кадмия при прочих равных условиях должно приводить к росту фототока. Поэтому, традиционно, единственным требованием к свойствам пленок сульфида кадмия, применяемых в конструкции солнечных элементов, было обеспечение высокого коэффициента пропускания в видимом диапазоне.

Мы считаем, что при разработке технологии формирования слоя сульфида кадмия необходимо проводить оптимизацию слоя в составе многослойной приборной структуры солнечного элемента. Нами было показано [7], что оптимальная толщина пленок CdS, полученных методом вакуумно-термического испарения, составляет 0,35 мкм. Уменьшение толщины слоя приводит к шунтированию сепарирующего барьера из-за наличия в тонких пленках сульфида кадмия пор, через которые осуществляется непосредственный контакт фронтального электрода FTO с базовым слоем CdTe. Таким образом, к требованию обеспечения высокого коэффициента пропускания, необходимо добавить необходимость формирования безпористого слоя. Для получения резкого гетероперехода при высокотемпературном получении приборной гетеросистемы необходимо минимизировать диффузионное взаимодействие между сульфидом и теллури-

дом кадмия, для чего, традиционно, слой CdS перед нанесением CdTe отжигают на воздухе при температуре 400°C в течение 25 минут. Таким образом, необходимо обеспечить получение оптимальных оптических свойств в безпористом слое сульфида кадмия не в исходном состоянии, а после высокотемпературного отжига на воздухе.

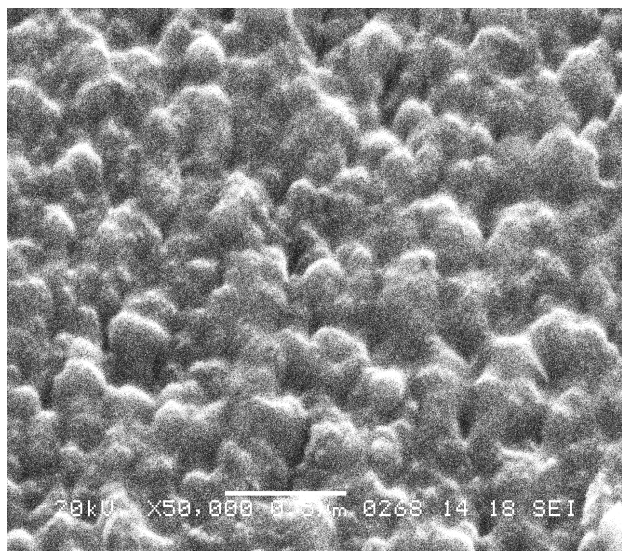
Были исследованы структура и оптические свойства пленок сульфида кадмия, полученных методом химического осаждения. В качестве подложки при осаждении пленок CdS использовались пластины оптического стекла К8, покрытые подслоем FTO, который является прозрачным электродом. Химическое осаждение пленок сульфида кадмия на подложки осуществлялось из хлоридного раствора, в котором соотношение между хлоридом кадмия $CdCl_2$, гидроксидом аммония $CSNH_4OH$ и раствором аммония NH_4OH составляло 0,011 моль : 0,014 моль : 3,0 моль. Эти растворы предварительно нагревались до 70-75°C в отдельных колбах, а потом смешивались с помощью магнитной мешалки в стакане, где находились стеклянные подложки в следующей последовательности: первыми наливали раствор и гидроксид аммония, а потом раствор хлорида кадмия. Через 10 минут химического осаждения пленки промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Исследования пленок методом растровой микроскопии показывают, что при толщине базового слоя порядка 0,1 мкм после отжига на воздухе сквозные поры не наблюдаются на рисунке 2 а, б. При этом происходит уплотнение структуры за счет снижения степени развитости поверхности.

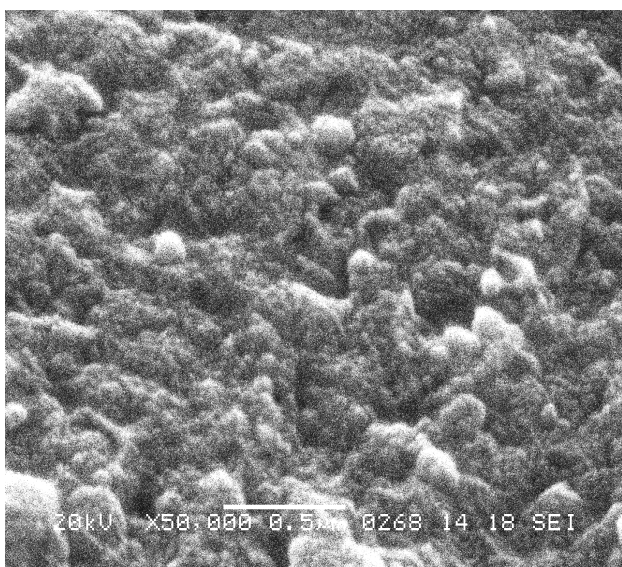
Рентгendifрактометрические исследования слоев до и после отжига на воздухе, приведенные на рисунке 3 а, б, свидетельствуют о том, что на рентгendifрактограммах образцов стекло/FTO/CdS обнаруживаются отражения только от слоя оксида олова. Таким образом, слой сульфида кадмия в исходном состоянии являются рентгеноаморфными. После отжига обнаруживается отражение (100) сульфида кадмия гексагональной модификации.

Результаты рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, выполненные на приборе JSM — 840 с системой энергодисперсионного анализа LINK-860 свидетельствуют о том, что полученные слои CdS обладают

достаточно высокой стехиометрией, поскольку отношение атомной концентрации кадмия к атомной концентрации серы составляет всего 1,1. Отжиг приводит к некоторому обеднению легколетучего компонента серы, в результате это соотношение возрастает до 1,2.



а)

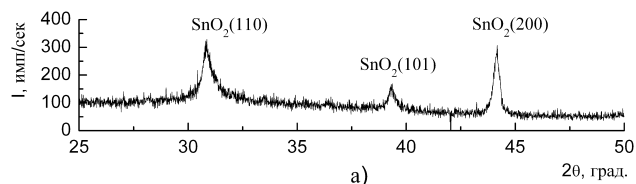


б)

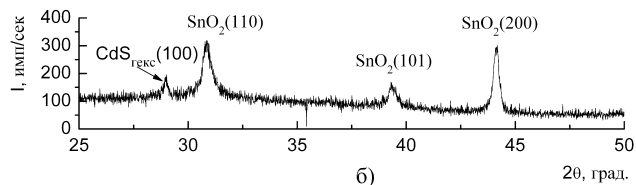
Рис. 2. Микрофотографии поверхности пленок сульфида кадмия до (а) и после (б) отжига на воздухе

Аналитическая обработка спектров пропускания и отражения, представленная на рисунке 4 а, б, показала, что в поликристаллических пленках сульфида кадмия наблюдаются прямые межзонные переходы. До отжига ширина запрещенной зоны слоев составляет 2,27 эВ.

Отжиг на воздухе приводит к увеличению ширины запрещенной зоны до 2,35 эВ.

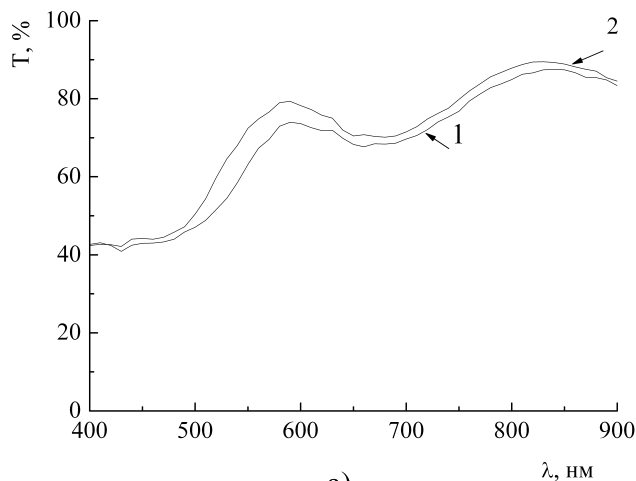


а)

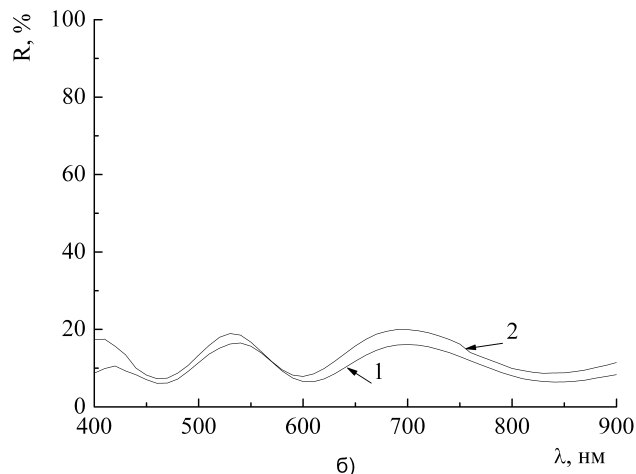


б)

Рис. 3. Рентгенодифрактограммы образцов стекло/FTO/CdS до (а) и после (б) отжига на воздухе



а)



б)

Рис. 4. Спектры пропускания (а) и отражения (б) образцов стекло/FTO/CdS до (1) и после (2) отжига

При этом, в диапазонах длин волн (400-550) нм и (550-850) нм наблюдается увеличение среднего значения коэффициента пропускания

ния от $T_{400-550} = 47,14\%$ до $T_{400-550} = 50,57\%$ и от $T_{550-850} = 75,29\%$ до $T_{550-850} = 78,62\%$.

Таким образом, методом химического осаждения получены пленки сульфида кадмия, пригодные для использования в конструкции высокоэффективных солнечных элементов на основе сульфида и теллурида кадмия. Поскольку, после отжига на воздухе при температуре 400°C в течении 25 минут, что соответствует технологии формирования указанных приборных гетероструктур, слои демонстрируют необходимое сочетание оптических и структурных параметров. После отжига на воздухе в полученных слоях сульфида кадмия отсутствуют поры, пленки обладают стабильной гексагональной модификацией. Коэффициент пропускания слоев в диапазоне длин волн (400-550) нм достигает $T_{400-550} = 50,57\%$, а в диапазоне длин волн (550-850) нм составляет $T_{550-850} = 78,62\%$.

Работа поддержана грантом РФФИ №08-08-99071-р_офи

Список литературы

1. Goetzberger A., Luther J., Willere G. Solar cells: past, present, Future // Solar Energy Material & Solar Cells. — 2002. — Vol. 74, №1-4. — P.1-11.
2. Hamakawa Y. Solar PV energy conversion and 21st century's civilization // Solar Energy Materials & Solar Cells. — 2002. — Vol. 74, № 1- 4. — P. 13-23.
3. Andersson B.A. Materials Availability for large-scale thin-film photovoltaic // Progress of Photovoltaic: Research and Applications. — 2000. — Vol. 8, №1. — P. 61-76.
4. Bube R. Properties of Semiconductors Materials. Photovoltaic Materials. — USA: Imperial College Press, 1999. — Vol.1.
5. 16.5% — Efficiency CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells / Wu X., Keame J.C., Dhare R.G., De Hart C., Duda A., Gessert T.A., Asher S., Levi D.H., Sheldon P. // Proceeding 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference. — Munich (Germany). — 2001. — P. 995- 999.
6. Device performance characterization and junction mechanisms in CdS/CdTe solar cells / Oman D.M., Dugan K.M., Killian J.K., Cekala C.S., Ferikides C.S., Morel D.L. // Solar Energy Materials Solar Cells. — 1999. — Vol. 58, №3. — P. 361-373.
7. Хрипунов Г.С., Бойко Б.Т., Копач Г.І., Мериуц А.В., Кудий Д.А., Новиков В.О. Оптимізація фотоелектричних процесів у плівкових сонячних елементах на основі CdTe // Науковий вісник Чернівецького університету. — Фізика. Електроніка. — 2005. — В.237. — С.80-85.