УДК 621.315.592

© 2005р. Г.С. Хрипунов, Б.Т. Бойко, Г.І. Копач, А.В. Меріуц, Д.А. Кудій, В.О. Новиков

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків

ОПТИМІЗАЦІЯ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПРОЦЕСІВ У ПЛІВКОВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВІ CdTe

Розроблено фізичний підхід до оптимізації технології виготовлення плівкових сонячних елементів ITO/CdS/CdTe/Cu/Au, в основі якого – моделювання впливу світлових діодних характеристик на коефіцієнт корисної дії приладової структури.

A physical approach to the optimization of the ITO/CdS/CdTe/Cu/Au thin film solar cells preparation technology has been developed. The base of this approach is simulation of the influence of light-diode characteristics on the efficiency solar cells.

Плівкові сонячні елементи (СЕ) на основі CdTe перспективні для широкомасштабного наземного використання [1]. Теоретичний к.к.д. таких СЕ складає 29% [1], але максимальна ефективність лабораторних зразків плівкових СЕ з полікристалічним базовим шаром CdTe значно нижче – 16,5% [2]. На сьогодні встановлені (див., наприклад, [3]) структурні та фотоелектричні параметри сполучених шарів приладної структури, які забезпечують максимальну ефективність плівкових СЕ. Тому для підвищення ефективності СЕ зазвичай проводять оптимізацію фізико-технологічних режимів для отримання сполучених шарів із такими параметрами [2]. Але за останні десять років ефективність СЕ на основі CdTe вдалося збільшити всього на 0,8% [2]. Це зумовлює актуальність розробки нових фізичних підходів до підвищення ефективності плівкових СЕ на основі телуриду кадмію.

Плівковий СЕ на основі CdTe – це багатошарова полікристалічна система, сформована при високих температурах осадження. Внаслідок цього ефективність СЕ залежить не тільки від структурних і фотоелектричних параметрів сполучених шарів, а й від дифузійної і міжфазної взаємодії у приладній гетеросистемі, яка відбувається у процесі виготовлення СЕ.

При освітленні СЕ перетворення сонячної енергії в електричну енергію відбувається за рахунок протікання ряду фізичних процесів: генерації, дифузії, дрейфу розділення та збирання нерівноважних носіїв заряду. Інтегральна ефективність цих фотоелектричних процесів зумовлює вихідні параметри СЕ: густину струму короткого замикання $J_{кз}$, напругу холостого ходу U_{xx}, фактор заповнення світлової вольт-амперної характеристики FF і, в кінцевому підсумку, – коефіцієнт корисної дії η [4]:

$$\eta=(J_{кз}\cdot U_{xx}\cdot FF)/P_{в}, \qquad (1)$$

де $P_{в}$ – потужність падаючого сонячного випромінювання.

Згідно з еквівалентною схемою СЕ (див., наприклад, [5]) кількісними характеристиками фотоелектричних процесів є світлові діодні характеристики СЕ: густина діодного струму насичення J_0, густина фотоструму $J_{ф}$, коефіцієнт ідеальності діода A, послідовний опір $R_{п}$ і шунтуючий опір $R_{ш}$, які розраховуються на одиницю площі СЕ. Зв'язок ефективності СЕ зі світловими діодними характеристиками у неявному вигляді описується теоретичною світловою вольт-амперною характеристикою (ВАХ) СЕ [6]:

$$J_{н}= -J_{ф}+J_0\{\exp[e(U_{н} - J_{н}R_{п})/(A\cdot k\cdot T)] -1\}+ +(U_{н}-J_{н}R_{п})/R_{ш}, \qquad (2)$$

де $J_{н}$ – густина струму, що протікає через навантаження, e – заряд електрона, k – постійна Больцмана, T – температура СЕ, $U_{н}$ – падіння напруги на навантаженні.

Шляхом апроксимації експериментальних значень $I_{н}$ і $U_{н}$, теоретично розрахованими за (2), можна визначити вихідні параметри, світлові діодні характеристики й ефективність СЕ [7].

Для ідентифікації домінуючих фізичних механізмів впливу фізико-технологічних режимів отримання СЕ на його ефективність встановлю-

вався кількісний зв'язок між світловими діодними характеристиками і ефективністю приладної структури. Для цього, використовуючи (2), проводилось моделювання впливу варіювання, у відповідних експериментальних значеннях інтервалів, світлових діодних характеристик на ефективність СЕ.

Для отримання лабораторних зразків СЕ на підкладку зі скла з шаром ITO товщиною 0,5 мкм термічним випарюванням осаджувались плівки CdS при тиску 10^{-6} мм рт.ст. і температурі підкладки 200°С. Потім без порушення вакууму при температурі підкладки 300°С осаджувались плівки CdTe. На шари CdTe термічним випарюванням при тиску 10^{-5} мм рт.ст. наносились плівки $CdCl_2$ без нагріву підкладки. Отримані гетеросистеми підлягали відпалюванню на повітрі у замкнутому об'ємі при температурі 430°С протягом 25 хвилин. Після травлення відпалених гетеросистем у розчині бромметанолу на їх поверхні термічним випарюванням наносились двошарові електричні контакти Cu-Au, і потім проводилося відпалювання СЕ на повітрі при температурі 200°С протягом 30 хвилин.

При проведенні досліджень були отримані експериментальні зразки СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au з різною товщиною шару сульфіду кадмію (d_{CdS}). Одержані товщини шарів телуриду кадмію і хлориду кадмію, визначені при проведенні відповідних експериментальних досліджень, складали 4 та 0,35 мкм відповідно і були незмінними при вивченні фізичних механізмів пливу товщини шару сульфіду кадмію на ефективність фотоелектричних процесів у виготовлених СЕ. В режимі освітлювання АМ 1,5 проводились вимірювання світлових вольт-амперних характеристик, одержаних СЕ. Шляхом аналітичної обробки світлових ВАХ визначались вихідні параметри і світлові діодні характеристики досліджених СЕ. За характером залежності ефективності від світлових діодних характеристик можна виділити декілька характерних діапазонів товщини сульфіду кадмію, які відповідають зміні фізичних механізмів впливу товщини шару CdS на к.к.д. СЕ. Вихідні параметри і світлові діодні характеристики зразків, відповідних цим діапазонам, подано в таблиці 1.

Проведене числове моделювання зміни світлових діодних характеристик на ефективність СЕ показало, що при збільшенні товщини CdS до 0,1 мкм (зразки 1, 2 в таблиці 1) зростання ефективності СЕ від 2,5% до 5,0% визначається як і зниженням густини діодного струму насичення, так і ростом шунтуючого електроопору. Дійсно, при незмінних $R_п$=1,8 Ом·см^2, $R_ш$=57 Ом·см^2, A=2,2, $J_ф$=20,5 мА/см^2 (зразок 1, таблиця 1) зменшення густини діодного струму насичення від $J_0=9{,}3\cdot10^{-5}$ до $J_0=4{,}7\cdot10^{-6}$ А/см^2 приводить до збільшення ефективності від 2,5 до 4,2% (рис.1а). При незмінних $R_п$=1,8 Ом·см^2, A=2,2, $J_0=9{,}3\cdot10^{-5}$ А/см^2, $J_ф$=20,5 мА/см^2 (зразок 1 таблиця 1) зростання шунтуючого електроопору від $R_ш$=57 до $R_ш$=178 Ом·см^2 зумовлює збільшення ефективності від 2,5 до 3,2% (рис.1а). Вплив зміни інших діодних характеристик на зміну ефективності СЕ нижче на порядок.

Подальше моделювання показало, що зростання ефективності СЕ від 8,2 до 10,3% при збільшенні товщини CdS від 0,2 до 0,4 мкм (зразки 3,4 таблиця 1) спричинене зниженням густини діодного струму насичення. Дійсно, тільки за рахунок зниження J_0 вдається із задовільною точністю змоделювати експериментальне зростання ефективності СЕ (рис.1в). Так, при незмінних $R_п$=3,9 Ом·см^2, $R_ш$=211 Ом·см^2, A=2,6, $J_ф$=20,0 мА/см^2 (зразок 3, таблиця 1) зменшення густини діодного струму насичення від $J_0=4{,}1\cdot10^{-7}$ до $J_0=5{,}7\cdot10^{-8}$ А/см^2 приводить до збільшення ефективності від 8,2 до 10,1% (рис.1в).

Таблиця 1. Вплив товщини шару CdS на вихідні параметри і світлові діодні характеристики СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au

Зразок	1	2	3	4	5
d_{CdS}, мкм	0	0,1	0,2	0,4	0,6
V_{xx}, мВ	295	435	749	774	783
$J_{кз}$, мА/см^2	19,7	20,3	19,7	20,1	17,0
FF, відн.од	0,428	0,566	0,558	0,660	0,661
η,%	2,5	5,0	8,2	10,3	8,8
$R_п$, Ом·см^2	1,8	1,0	3,9	2,8	2,3
$R_ш$, Ом·см^2	57	178	211	954	453
J_0, А/см^2	$9{,}3\cdot10^{-5}$	$4{,}7\cdot10^{-6}$	$4{,}1\cdot10^{-7}$	$5{,}7\cdot10^{-8}$	$1{,}2\cdot10^{-8}$
A, відн. од.	2,2	1,8	2,6	2,3	2,1
$J_ф$, мА/см^2	20,5	20,4	20,0	20,2	17,1

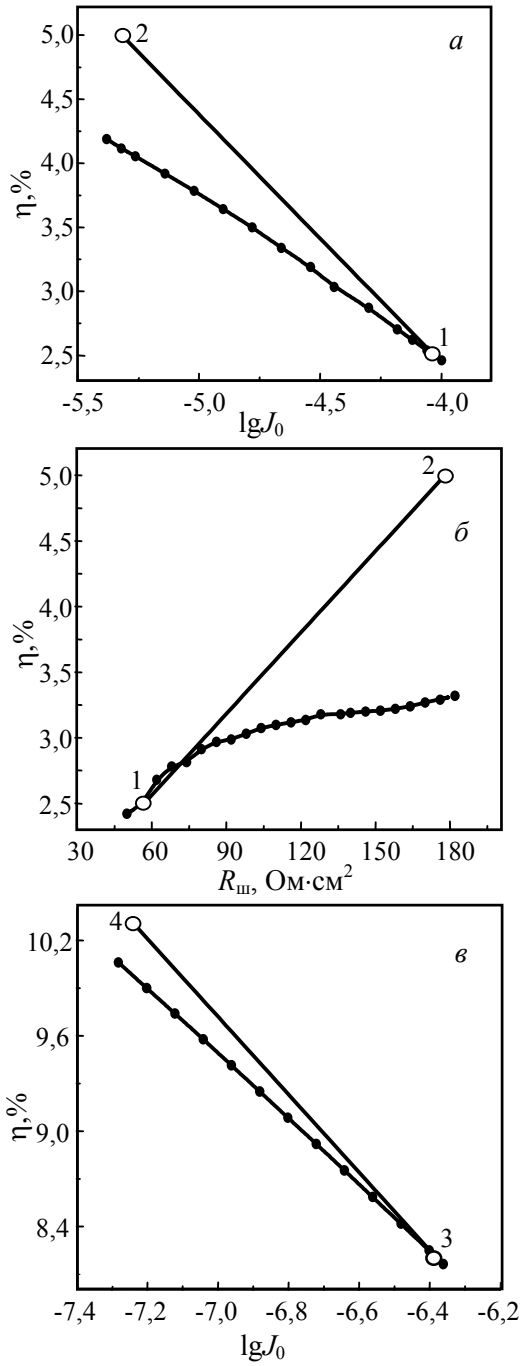

Рис. 1. Моделювання впливу світлових діодних параметрів на ефективність СЕ. о – експериментальні значення, ● – теоретичні значення

У тонких шарах сульфіду кадмію (d_{CdS}≤0,1 мкм) методом просвічуваної електронної мікроскопії нами були виявлені прохідні пори. Наявність прохідних пор приводить до шунтування гетеросистеми *n*CdS/*p*CdTe гетеропереходом *n*ITO/*p*CdTe. Згідно з результатами досліджень (зразок 1, таблиця 1), гетероперехід *n*ITO/*p*CdTe має низькі діодні характеристики Це обумовлено тим, що різниця у періодах гратки ITO і CdTe складає 20%. Тому міжфазна поверхня ITO-CdTe характеризується підвищеною швидкістю поверхневої рекомбінації, що знижує якість сепаруючого бар'єру *n*ITO/*p*CdTe. Отже, зростання шунтуючого електроопору досліджених СЕ при збільшенні товщини CdS зумовлено зменшенням концентрації прохідних пор у плівках сульфіда кадмію.

Різниця в періодах гратки CdS і CdTe складає 9,7%, тому сепаруючий бар'єр *n*CdS/*p*CdTe має кращі діодні характеристики у порівнянні з гетеропереходом *n*ITO/*p*CdTe. Проведений елементний аналіз виготовлених СЕ свідчить про дифузію сірки у базовий шар телуриду кадмію (рис. 2). Дифузії телуру в шар сульфіду кадмію не зафіксовано.

Дифузія сірки приводить до утворення поблизу міжфазної межі CdS-CdTe у базовому шарі телуриду кадмію прошарку твердих розчинів CdS_xTe_{1-x}. Згідно з [8], прошарки твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} мають *n*-тип електропровідності, їх ширина забороненої зони менша, ніж у телуриді кадмію [9]. Утворення твердих розчинів знижує різницю у періодах гратки телуриду і сульфіду кадмію, а також зміщує область вбудованого електричного поля в глибину базового шару телуриду кадмію. На наш погляд, це й зумовлює зниження густини діодного струму насичення при збільшенні товщини шару сульфіду кадмію. Отже, стає очевидним, що зростання товщини сульфіду кадмію до 0,1 мкм приводить до збільшення ефективності СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au за рахунок зниження концентрації прохідних пор у шарі сульфіду кадмію і збільшення товщини прошарку твердих розчинів *n*CdS_xTe_{1-x}. Збільшення ефективності СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au із зростанням товщини CdS понад 0,2 мкм спричинене зростанням товщини прошарку твердих розчинів CdS_xTe_{1-x}, оскільки при такій товщині плівок CdS прохідні пори в них зникають.

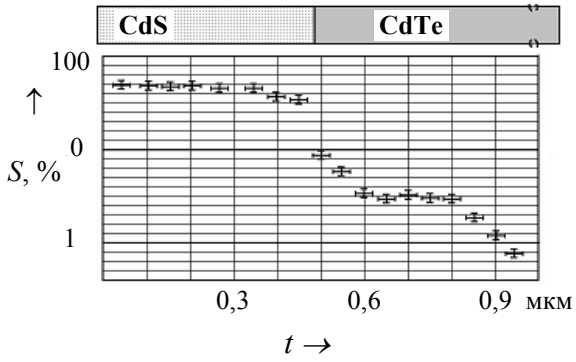

Рис. 2. Пошаровий елементний аналіз гетеросистеми CdS/CdTe (d_{CdS}=0,5 мкм)

Таблиця 2. Вплив товщини шару $CdCl_2$ на вихідні параметри і світлові діодні характеристики СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au

Зразок	1	6	4	7
d_{CdCl_2}, мкм	0	0,06	0,35	1,20
V_{xx}, мВ	379	640	774	713
$J_{кз}$, мА/см^2	10,8	19,8	20,1	18,3
FF, відн.од	0,287	0,583	0,660	0,410
η,%	1,1	3,4	10,3	5,4
$R_п$, Ом·см^2	21,6	7,4	2,8	13,2
$R_ш$, Ом·см^2	83	507	954	200
J_0, А/см^2	$3{,}3\cdot10^{-4}$	$1{,}4\cdot10^{-6}$	$5{,}7\cdot10^{-8}$	$4{,}7\cdot10^{-6}$
A, відн. од.	3,9	2,5	2,3	3,2
$J_ф$, мА/см^2	17,0	20,0	20,2	19,6

Подальше збільшення товщини шару сульфіду кадмію від 0,4 мкм до 0,6 мкм (зразки 4,5 в таблиці 1) приводить до зниження ефективності СЕ від 10,3% до 8,8%. Математичне моделювання свідчить про те, що зменшення ефективності обумовлене зниженням густини фотоструму від $J_ф$=20,2 до $J_ф$=17,1 мА/см^2. Цілком очевидно, що зниження густини фотоструму зумовлене зменшенням коефіцієнта пропускання шару CdS при збільшенні його товщини, що приводить до зменшення потоку фотонів, які надходять до базового шару СЕ. Це, в свою чергу, викликає зниження кількості генерованих під дією світла нерівноважних носіїв заряду.

Важлива технологічна операція при створенні ефективних плівкових СЕ на основі CdS/CdTe – нанесення на поверхню базового шару плівки $CdCl_2$ і наступний високотемпературний відпал сформованої структури на повітрі. Згідно з літературними даними [1], при проведенні такої технологічної операції, яка називається "хлоридна" обробка, за рахунок збільшення часу життя нерівноважних носіїв заряду ефективність СЕ на основі телуриду кадмію збільшується у 3–5 рази. В роботі були проведені дослідження впливу зміни товщини шару хлориду кадмію d_{CdCl_2} при проведенні "хлоридної" обробки на ефективність СЕ. Товщина шару сульфіду кадмію і телуриду кадмію були незмінними і складали 0,4 і 4 мкм відповідно. За характером впливу світлових діодних характеристик на зміну ефективності можна виділити кілька характерних діапазонів товщини хлориду кадмію, які характеризують зміну фізичних механізмів впливу параметрів "хлоридної" обробки на ефективність СЕ (таблиця 2).

Проведене числове моделювання впливу зміни світлових діодних характеристик на ефективність показало, що при збільшенні товщини хлориду кадмію до 0,06 мкм (зразки 1, 6, таблиця 2) зростання ефективності СЕ від 1,1 до 7,4% визначається зниженням густини діодного струму насичення від J_0=3,3·10^{-4} до J_0=1,4·10^{-6} А/см^2 і послідовного електроопору від $R_п$=21,6 до $R_п$= =3,4 Ом·см^2. При збільшенні товщини $CdCl_2$ від 0,06 до 0,35 мкм, (зразки 9, 4, таблиця 2) визначальний внесок у зростання ефективності СЕ від 7,4 до 10,3% вносить зниження густини діодного струму насичення від J_0=1,4·10^{-6} до J_0=5,7·10^{-8} А/см^2. Дослідження методами растрової електронної мікроскопії поперечного сколку прилад-ної гетеросистеми свідчить про суттєве зменшення ступеню розвитку зернограничної поверхні шару телуриду кадмію при збільшенні товщини плівки хлориду кадмію до 0,35 мкм (зіставте рис.3а та рис.3б).

Згідно з [1], рекристалізація базового шару телуриду кадмію при проведенні "хлоридної" обробки відбувається через рідку фазу, що зумовлене наявністю низькотемпературної евтектики у системі $CdCl_2$-CdTe. Під час рекристалізації розмір зерен базового шару збільшується. Зниження ступеня розвиненості зернограничної поверхні базового шару знижує швидкість зернограничної рекомбінації генерованих під дією світла нерівноважних носіїв заряду. Внаслідок чого знижується густина діодного струму насичення. У праці [10] було показано, що при "хлоридній" обробці за рахунок генерації акцепторів Cl_{Te}–V_{Cd} відбувається зниження питомого електроопору базових шарів. Це приводить до експериментально спостереженого зниження послідовного електроопору СЕ. Отже, при збільшенні товщини шару хлориду натрію до 0,06 мкм збільшення ефективності фотоелектричних процесів відбувається за рахунок двох описаних вище фізичних механізмів. При подальшому збільшенні

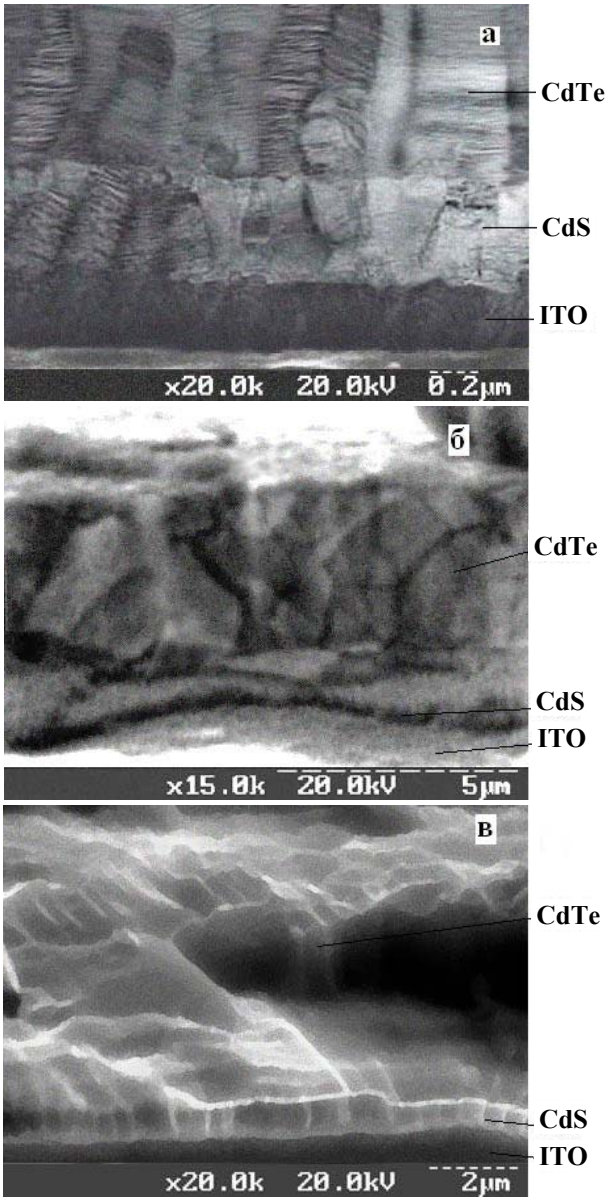

Рис. 3. Поперечний скол гетеросистем ITO/CdS/CdTe. d_{CdCl_2}=0 мкм (а), d_{CdCl_2}=0,35 мкм (б), d_{CdCl_2}=1,2 мкм (в)

d_{CdCl_2} до 0,35 мкм послідовний електроопір перестає лімітувати к.к.д. і збільшення ефективності відбувається, в основному, за рахунок зниження швидкості зернограничної рекомбінації.

Подальше збільшення товщини шару хлориду кадмію від 0,35 до 1,2 мкм приводить до зниження ефективності СЕ від 10,3 до 5,4% (зразки 4, 7, таблиця 2). Моделювання показало, що зниження ефективності СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au при збільшенні товщини шару хлорида кадмія від 0,35 до 1,2 мкм визначається зростанням густини діодного струму насичення J_0=5,7·10^{-8} до J_0=4,6·10^{-6} А/см^2. При цьому помітно на зменшення ефективності впливає зростання послідовного електроопору від $R_п$=2,8 до $R_п$=13,2 Ом·см^2. Дослідження поперечного сколку СЕ свідчить про те, що при товщині хлориду кадмію 1,2 мкм розвивається рельєф та знижується товщина базового шару (рис. 2а). Це може бути зумовлене надмірною інтенсифікацією процесу міжфазної взаємодії [11]:

$$CdCl_{2(т)}+O_{2(г)}+CdTe_{(т)}=TeCl_{2(г)}+2CdO_{(т)}. \quad (3)$$

Поява рельєфу базового шару при дифузії домішки (наприклад, атомів міді) з фронтального контакту призводить до погіршення якості сепаруючого бар'єра, що викликає, зафіксоване експериментально, зниженні густини діодного струму насичення. Згідно [10], зростання концентрації атомів хлору у базовому шарі телуриду кадмію викликає еволюцію ансамблю електрично активних точкових дефектів: замість акцепторних центрів Cl_{Te}–V_{Cd} відбувається генерація ізоелектронних дефектів $2Cl_{Te}$–V_{Cd}, що, найімвірніше, й зумовлює спостережене зростання послідовного електроопору СЕ (зразки 4,7, таблиця 2).

Виновки

Нами проведена експериментальна апробація нового фізичного підходу для оптимізації технології виготовлення високоефективних плівкових СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au. При реалізації такого підходу на першому етапі шляхом математичного моделювання встановлюється кількісний плив діодних характеристик на ефективність СЕ при зміні його конструктивно-технологічного рішення. Це дозволяє ідентифікувати одну або кілька світових діодних характеристик, які найбільше жумовлюють зміну ефективності СЕ. На другому етапі відбувається аналіз впливу кристалічної та енергетичної структури приладної гетеросистеми на виділені світлові діодні характеристики. В результаті таких досліджень встановлюється домінуючий фізичний механізм впливу зміни фізико-технологічних режимів одержання СЕ на його ефективність. Це дозволяє розробляти фізичні основи технології виготовлення високоефективних СЕ на основі телуриду кадмію.

В подальшому розроблений підхід можна застосовати при оптимізації технології одержання будь-який сонячних елементів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Durose K., Edvards P.R., Halliday D.P.* Materials aspects of CdTe/CdS solar cells // Journal of Crystal Growth. – 1999. – **197**. – P.733-742.
2. *Wu X., Keame J.C., Dhere R.G., Dehart C., Albino D.S.,*

Duda A., Gessert T.A., Asher S., Levi D.H., Sheldon P. 16.5% – Efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells // Proceeding of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, October 22-26, 2001. – Munich, Germany, 2001. – P. 995-999.

3. *Bube R*. Properties of Semiconductors Materials. Photovoltaic Materials. – USA: Imperial College Press, 1999. Vol.1.
4. *Фаренбрух А., Бьюб Ф.* Солнечные элементы: Теория и эксперимент. – М.: Энергоиздат, 1987.
5. *Rauschenbach H.S.* Solar Cell Array design "The principles and Technology of photovoltaic Energy Conversion". – New York: Litton Educational Publishing, 1980.
6. *Fahrenbruch A.L., Bube R.H.* Fundamentals of Solar Cells // Photovoltaic Solar Energy Conversion. – New York: Academic Press, 1983.
7. *Khrypunov G., Boyko B, Chernykh O., Meriuts A.* The simulation of diode parameters influence on photovoltaic characteristics of the $Cu(In,Ga)Se_2$ thin film solar cells // Proceeding of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, October 22-26, 2001. – Munich, Germany, 2001. – P.1140-1142.
8. *Romeo A, Batzner D.L., Zogg H., Tiwari A.N.* // Proceeding of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, October 22-26, 2001. – Munich, Germany, 2001. – P.843-1846.
9. *Бойко Б.Т., Хрипунов Г.С., Юрченко Г.В.* Вплив сполучених шарів на фотоелектричні властивості плівкових полікристалічних гетеросистем на основі телуриду кадмію // УФЖ. – 2000. – **45**, №11. – С.1352-1355.
10. *Valdna V., Hiie J.* Efficiency limits of CdTe thin film solar cells // Proceeding of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, October 22-26, 2001. – Munich, Germany, 2001. – P.1233-1235.
11. *McCandless B.E.* CdS/CdTe solar cells proceeding // Proceeding Mat. Res. Soc. Symp, November 4-6, 2001. – San Francisco, USA, 2001. – P.H1.6.1-H1.6.12.