

Т.В. СЕМІКІНА

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03680)

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ CdS/CdTe СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ МЕТОДА КВАЗІЗАМКНЕНОГО ПРОСТОРУ

УДК 539.234, 539.25,
539.26, 621.383.51

Розроблена технологія квазізамкненого простору для осадження шарів CdS та CdTe з подальшим виготовленням сонячних елементів (СЕ). Досліджуються та аналізуються технологічні чинники, від яких залежить структура кристалічної ґратки, ширина оптичної забороненої зони та провідність CdS та CdTe. Запропонована технологія виготовлення омичного контакту до p-CdTe на основі виродженого напівпровідника Cu_xS . Аналізуються характеристики СЕ виготовлених на підкладках з різними провідними плівками (Mo, ZnO, ZnO:Al). Результати обробки світлових та темнових вольт-амперних характеристик показують перевагу ZnO та ZnO:Al плівок, отриманих методом атомного поширювального осадження, для застосування в СЕ. Визначено товщини шарів CdS ($d = 67$ нм), CdTe (~ 1 мкм) та Cu_xS (30 нм), при яких була отримана краща ефективність ($\eta = 1,75\text{--}1,89\%$) та показано, що використання тонких плівок в структурі СЕ покращує їх характеристики.

Ключові слова: метод квазі-замкненого простору, CdS/CdTe сонячні елементи, Cu_xS омичний контакт, провідні плівки Mo, ZnO, ZnO:Al.

1. Вступ

Пошук альтернативних джерел енергії стимулює наукові розробки, спрямовані на створення високоефективних і дешевих сонячних елементів (СЕ). Особливий інтерес викликають сонячні елементи на основі тонких плівок. Тонкоплівкові сонячні елементи (ТСЕ) стають конкурентноздатними в порівнянні з кремнієвими (монокристалічними та полікристалічними) завдяки своїй дешевизні і досягнутих високим значенням ефективності [1]. Сонячні панелі з телуриду кадмію (CdTe) за обсягом виробництва йдуть другими після кремнієвих елементів. У 2016 році для сонячних елементів на основі CdTe вдалося подолати значення ефективності 16,5%, яке трималося впродовж останніх 10 років. В роботі [2] представлені такі значення параметрів ТСЕ на основі CdS/CdTe (при освітленні

1000 Вт/м² (AM1,5), температурі 25 °С): ефективність $21,0 \pm 0,4\%$, область апертури 1,0623 см², напруга холостого ходу $V_{xx} = 0,8759$ В, струм короткого замикання $J_{кз} = 30,25$ мА/см², фактор заповнення $FF = 79,4\%$. Для модулів наземного призначення з тонкоплівковими CdS/CdTe СЕ отримані такі дані за умови освітлення AM 1,5 і температурі 25 °С: ефективність $\eta = 18,6 \pm 0,6\%$, площа апертури 7038,8 см², $V_{xx} = 110,6$ В, $J_{кз} = 1,533$ А, $FF = 74,2\%$. Рекордними результатами для CdS/CdTe СЕ є відповідно значення: $\eta = 22,1 \pm 0,5\%$, освітлена область 0,4798 см², $V_{xx} = 0,8872$ В, $J_{кз} = 31,69$ мА/см², $FF = 78,5\%$ за умов вимірювання AM1,5 та 25 °С. Технологія виробництва CdS/CdTe СЕ придатна для широкомасштабного виробництва з таких причин [3, 4]:

- можливість використання дешевих підкладок на основі натрієво-кальцієвого силікатного скла, які можуть витримати температуру 500 °С;

- кількість використовуваного матеріалу приблизно в 100 разів менша, ніж при виробництві монокристалічних модулів і становить незначну частину від загальної вартості;

- процес виробництва може бути повністю автоматизований і можна отримувати один модуль кожні 2 хв. [3], що дозволяє знизити вартість енергії, що виробляється модулем до 1 євро за піковий ват.

На відміну від виробництва кремнієвих СЕ для отримання CdS/CdTe СЕ не існує єдиної розробленої технологічної лінійки. Тому компанії використовують свої унікальні розробки та обладнання для виготовлення СЕ. Провідними компаніями, що виробляють комерційні модулі на основі CdS/CdTe, є ANTEC GmbH (Німеччина) та First Solar (США). Так, виробничі потужності First Solar перевищують 300 МВт на рік [5]. Обидві компанії використовують процес термічної сублімації для осадження шару CdTe, а саме сублімацію в обмеженому просторі (в англійській літературі метод CSS), де відстань між порошком, що випаровується, та підкладкою становить всього 3–5 мм [6]. До компаній, що використовують інші методи осадження CdTe, відносяться Golden Photon (струменевий піроліз), BP Solar (електроосадження), Matsushita (трафаретний друк) [6, 7]. Однак ці компанії зіткнулися з низкою труднощів. Так, СЕ, отримані струменевим піролізом, мали нестабільність властивостей. Процеси, засновані на використанні методів мокрої хімії, не вдалося вбудувати в єдину технологічну лінію виробництва СЕ. Тому подальше виробництво СЕ цими компаніями було призупинено. Проте саме розвиток виробництва CdS/CdTe СЕ та їх модулів йде найбільш швидко в порівнянні з іншими видами тонкоплівкових СЕ. А оцінки початкового інвестування для виробництва модулів на основі CdS/CdTe СЕ становлять 0,8–2,0 млн євро за мегават енергії [7].

Незважаючи на досягнуті успіхи, необхідно вирішувати завдання, направлені на здешевлення в три рази досягнутого значення 1 євро за піковий ват для того, щоб стати конкурентоспроможними з іншими джерелами енергії [8, 9]. Для цього необхідно використовувати підкладки великої площі, що дозволяють знизити вартість процесу виробництва. Потрібно рости не епітаксiальні, а полікристалічні або аморфні плівки. Необхідно знайти метод для пасивації границь зерен в полікристалічній плівці. Без ефективної пасивації на ме-

жі зерен відбувається “стікання” фотогенерованих носіїв, а значення фотоструму на виході виходить низьким [8, 9].

Типова структура сонячного елемента CdS/CdTe складається з чотирьох шарів [10]. Перший шар це прозорий провідний оксид (ППО), який є струмоз’ємним контактом. Другий шаром є плівка CdS, яка виконує функцію широкозонного вікна. Основним поглинаючим шаром (третім) є CdTe, який наноситься зверху CdS. І на закінчення зверху на CdTe наноситься четвертий шар – струмоз’ємний контакт. Кожен із шарів може бути отримано різноманітними технологічними методами (магнетронного розпилення, термічне випаровування, розпорошення пульверизатором, заглибні методи мокрої хімії і т.п.). Основним при виробництві СЕ є те, що методи нанесення повинні бути суміщені в єдину технологічну лінійку. Також технологія осадження шарів повинна забезпечити виконання певних вимог, що пред’являються до кожного шару, для отримання високоефективних СЕ. Так, до шару ППО ставляться такі вимоги [10]:

- Висока прозорість, не нижча ніж 80–85% в діапазоні (400–600 нм).
- Низький опір близько $2 \cdot 10^{-4}$ Ом·см та питомий опір менш ніж 10 Ом/□.
- Хороша стабільність при високих температурах нанесення наступних шарів, проведенні термічних відпалів і хімічних обробках. Не повинна відбуватися дифузія елементів з ППО в інші шари.

До шару широкозонного вікна CdS пред’являються вимоги високої концентрації вільних носіїв заряду порядку 10^{17} см⁻³ [10]. Для цього необхідно контролювати стехіометрію, морфологію зростання, кількість границь зерен і типи утворених дефектів. Важливо отримати хорошу якість гетеропереходу, а саме мінімізувати кількість центрів прилипання і рекомбінації між шарами. Для поліпшення якості межі поділу використовують додаткові технологічні прийоми, зокрема операцію хлоридної обробки. Необхідно знайти способи мінімізувати процеси інтердифузії між шарами CdS і CdTe, які впливають на вихідні параметри СЕ [7]. До абсорбуючого шару CdTe також пред’являються вимоги, пов’язані з концентрацією носіїв заряду та їх рухливістю. Актуальною залишається задача отримання шарів без флуктуації параметрів при однакових умовах осадження. Шари, що є струмоз’ємними контактами, не повинні форму-

вати бар'єри з CdS та CdTe. Задачі, пов'язані з розробкою контактів, є до кінця невирішеними [3]. Це пов'язано з тим, що метали, котрі працюють як омичний контакт до CdTe, повинні мати велику роботу виходу, оскільки CdTe важко легувати дірками через сильну тенденцію до самокомпенсації [7]. Таким чином, питання, пов'язані з технологією виготовлення кожного шару, є актуальними.

У представленій роботі було розроблено технологію виготовлення n -CdS/ p -CdTe сонячних елементів методом термічного випаровування в квазізамкненому просторі. Дана технологія має невисоку вартість і в той самий час забезпечує спрямоване зростання полікристалічних плівок. Новизною роботи є використання виродженого напівпровідника p -Cu_xS в ролі струмоз'ємного контакту до CdTe, а також тонких провідних плівок ZnO та ZnO:Al, отриманих методом атомного пошарового осадження (АПО), в ролі контакту до CdS. Метод АПО дозволяє осаджувати щільні, однорідні за складом і товщиною плівки при низьких температурах (100–200 °С) на великій площі (120 × 120 см²) і відноситься до нанотехнологічних методів [1, 11–12]. Здешевлення вартості технологічного процесу методом АПО відбувається за рахунок одночасного завантаження в камеру десятків підкладок великої площі.

В роботі досліджується вплив технологічних режимів на кристалічну структуру зростаючих шарів, їх товщину, електричні властивості. Для цього використовуються методи рентгенівського структурного аналізу, оптичний та скануючий електронний мікроскоп. Залежність оптичної ширини забороненої зони від товщини плівок CdS, Cu_xS і CdTe була визначена за спектрами оптичного відбивання. Товщина плівок вимірювалася на профілометрі, а також розраховувалася на основі спектрів оптичного відбивання. Вимірювалися світлові і темнові характеристики готових СЕ і розраховувалися їх параметри.

2. Технологія нанесення і властивості плівок ZnO і ZnO:Al

Першим етапом створення СЕ є нанесення провідного матеріалу на підкладку. У промисловості для нанесення прозорого провідного оксиду в основному використовуються методи розпилення (магнетронне і т. п.) [3, 13]. Однак мінусами цих методів

є те, що швидкості осадження плівок можуть бути недостатньо високими, а ППО виходять гігроскопічними [3]. Найбільш часто використовуваним ППО є оксид індію, легований оловом In₂O₃:Sn (ІТО). Вартість даного матеріалу стрімко підвищується з кожним роком, крім того він є токсичним. При високих температурах, які використовуються при нанесенні CdS, індій дифундує з ІТО в зростаючий шар, що згодом веде до закорочування структури СЕ.

Нами досліджувалися альтернативні ІТО матеріали в ролі нижнього струмоз'ємного контакту, а саме Mo, ZnO і ZnO:Al, що є новизною даної роботи. Матеріал струмоз'ємного контакту повинен формувати омичний контакт з CdS. Молібденовий контакт теоретично є омичним, оскільки його робота виходу становить $\Phi = 4,8$ eV, що збігається зі значенням Φ для CdS. У разі ZnO і ZnO:Al значення Φ дорівнює відповідно 4,3 eV і 4,53 eV, що також підходить для формування омичного контакту [14]. Молібден наносився на сіталові підкладки методом магнетронного розпилення на установці PVD 75 (Kurt J. Lesker).

Плівки ZnO і ZnO:Al вирощувалися методом атомного пошарового осадження, відомого в літературі як ALD. Плівки ZnO осаджувалися в реакторі АПО Cambridge Nanotech Savannah-100 з парів деіонізованої води і діетилцинку [Zn(C₂H₅)₂] (DEZn). Для легування алюмінієм в реактор додатково вводилися пари триметилалюмінію. Було знайдено, що при концентрації алюмінію в плівці на рівні 3 ат.% опір плівки ZnO:Al дорівнював $8 \cdot 10^{-4}$ Ом·см. Однак, подальші дослідження показали, що навіть в разі, коли легування не проводиться, можливо отримати плівки ZnO з необхідною провідністю. Так, було знайдено, що при температурах підкладки і реактора 200 °С вдається отримати плівки з концентрацією носіїв $\sim 10^{20}$ см⁻³ і провідністю $\sim 10^4$ Ом⁻¹см⁻¹, як і в плівках ІТО. Рухливість носіїв, виміряна методом Холла (обладнання PhysTech GmbH), становила 24,8 см²/В·с. Дане значення рухливості нижче бажаного (65 см²/В·с) [12]. Товщина плівок ZnO і ZnO:Al була на рівні 200 нм. При цій товщині плівки мали стовбчасту полікристалічну структуру та показували пропускання 80–85% у видимому діапазоні [1, 11]. Пропускання плівок ZnO:Al було на тому ж рівні або трохи вище в порівнянні з плівками ZnO. Детально результати розробки

АПО технології для отримання прозорих провідних плівок ZnO і ZnO:Al та результати їх дослідження представлені в роботах [1, 15–20].

3. Технологія отримання шарів CdS та CdTe в квазізамкненому просторі

Технологія осадження в квазізамкненому просторі відрізняється від методу CSS перш за все відстанню між порошком і підкладкою та температурами. В нашому випадку відповідна відстань становила 15 см та температури проведення процесів були нижчими, ніж в методі CSS. Особливістю розробленої нами технології є послідовне проведення процесів осадження шарів CdS та CdTe в єдиному технологічному циклі без переривання вакууму, що відрізняє даний процес від аналогічних. В результаті в процесі росту плівок CdS та CdTe між ними йде формування варизонного шару CdS_xTe_{1-x}, що також є новизною даної роботи. Як відомо [3], постійні кристалічних ґраток CdS та CdTe відрізняються на 9,7%. Формування варизонного шару зменшує кількість дефектів на межі поділу CdS та CdTe, які виникають внаслідок різниці в параметрах кристалічної ґратки шарів та різниці температурних коефіцієнтів розширення. Зменшення дефектів повинно зменшити щільність зворотного струму насичення і, отже, збільшити напругу холостого ходу і фактора заповнення [8]. Процес відбувався в квазізамкненому просторі (кварцовий стакан з двома відростками), в які поміщалися відпалені порошки CdS і CdTe. В результаті нагрівання порошків у вакуумній камері (вакуум 10⁻³ Па) відбувалася їх сублімація з подальшою конденсацією і зростанням плівок на підкладці, температура якої варіювалася в діапазоні 210–290 °С. Було досліджено вплив часу, температури нагрівачів та підкладки на товщину плівок та розмір зерен кристалічної ґратки. Частково результати цих досліджень та детальний опис обладнання представлені в роботі [21].

3.1. Дослідження шарів CdS

Плівки CdS осаджувалися при температурі нагрівача 700–750 °С на кварцове скло, вкрите тонкими плівками ZnO або ZnO:Al та сіталові підкладки, металізовані молібденом. На основі результатів, представлених в роботі [21], були вибрані вага порошку, температура камери (склянки) і випарника для отримання плівок заданої товщини. Відомо,

що втрати сонячного світла в шарі CdS ведуть до зменшення значення струму короткого замикання, тому товщину CdS в разі використання в сонячних елементах мінімізують. Однак зробити шари CdS дуже тонкими (<50 нм) не можна, оскільки ці шари будуть аморфними і, отже, матимуть високий опір, що знижує вихідні параметри СЕ [22]. Крім того, при товщині меншій, ніж 200–300 нм в плівках часто спостерігаються наскрізні мікроотвори [23]. У разі плівок CdS малої товщини (≤100 нм) може формуватися паралельний перехід між CdTe і ППО, який дає значно більш високе значення рекомбінаційного струму, ніж перехід CdS/CdTe [23]. Найчастіше в літературі вказується значення 200–300 нм для шару CdS [8]. При цій товщині світло ($\lambda < 500$ нм) практично повністю поглинається в CdS. Тому в нашому процесі вирішувалась задача знаходження умов осадження для отримання полікристалічної плівки мінімальної товщини, а також осадження плівок товщиною 200 нм, які рекомендується для виготовлення СЕ, та 800 нм, з подальшим вивченням властивостей плівок.

Аналіз зображень плівок CdS, отриманих на оптичному мікроскопі axioskop -2 MATmot “Carl Zeiss”, показав, що половини хвилини вже досить для зростання полікристалічної плівки (середній розмір зерна 0,5 мкм, максимальний – 1,0 мкм) товщиною 0,44 мкм. При цьому температура підкладки становила 278 °С, температура нагрівача порошку 750 °С.

Структура плівок (тип кристалічної ґратки, фазовий склад і розмір зерен) були вивчені на X'Pert MPD дифрактометрі в кутовому діапазоні 20°–100°. Спектр полікристалічної плівки CdS, осадженої на сіталову підкладку металізовану молібденом, наведений на рис. 1. Ідентифікація фазового складу матеріалу проходила шляхом порівняння отриманих піків з базою даних. Аналіз спектрів показав, що в ході технологічного процесу ростуть плівки з переважно гексагональної фазою в площині (002). Піки від кубічної фази не були виявлені. Ріст плівок з переважною фазою забезпечує зменшення кількості структурних дефектів. Розмір областей когерентного розсіювання був розрахований за формулою Шеррера

$$D_{hkl} = n\lambda/\beta \cos \theta, \quad (1)$$

де D – розмір області когерентного розсіювання (ОКР) в ангстремах, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ – довжина хвилі

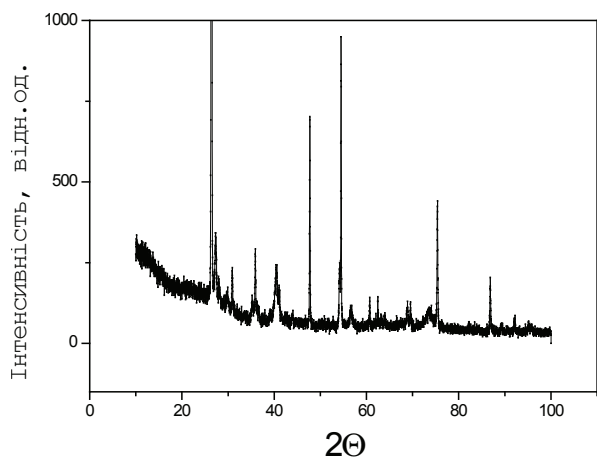


Рис. 1. Спектр рентгенівського дифракційного розсіювання плівки CdS

випромінювання мідної трубки, лінія CuK-alpha, θ – кут розсіювання, β – фізичне розширення лінії на дифрактограмі в радіанах (в шкалі 2θ), визначається як повна ширина лінії на половині висоти інтенсивності піка, n – коефіцієнт, котрий залежить від форми частинки (ОКР) та близький до одиниці. Розрахунок розмірів ОКР проходив по піках з максимальною інтенсивністю, а саме біля рефлексів $2\theta = 26,507$ град в площині (002), розмір ОКР становив 552–736 Å. Гексагональна структура плівок вважається кращою для виробництва СЕ завдяки більш високій стабільності цієї фази в порівнянні з кубічною [23].

Отримання нами CdS з гексагональною структурою при температурі підкладки 278 °С корелює з даними роботи [23], де досліджувався вплив температури підкладки на структуру і провідність плівок CdS, методом термічного випаровування у вакуумі. В роботі [23] було зроблено висновок, що плівкова структура чутлива до температури підкладки. При осадженні плівки на підкладку, нагріту нижче 100 °С, структура в основному була кубічною [23]. В температурному інтервалі 100–200 °С плівки містили як гексагональну, так і кубічну фазу. У плівках, осаджених при 300 °С, спостерігалася чиста гексагональна фаза в площині (100) [23]. У нашому експерименті температура підкладки була близько 280 °С, що відповідає умовам монофазного зростання плівки за результатами роботи [23].

Отримані плівки вперше були досліджені оптичними методами за методикою, представленою в

роботах [24, 25]. Оптична ширина забороненої зони $E_{\text{опт}}$ визначалась із спектральних залежностей оптичних констант n та k (величини з комплексного індекса діелектричної проникності $N = n + ik$) плівок, напиливених на підкладках-супутниках – сітлових пластинах або кварцовому склі. Оскільки досліджувані плівки є прямозонним матеріалом, коефіцієнт їх поглинання $\alpha = 4\pi k/\lambda = \sim (1/h\nu) \cdot (h\nu - E_{\text{опт}})^{1/2}$ – пропорційний кореню квадратному з різниці енергії кванта світла $h\nu$, що падає на плівку і оптичної ширини забороненої зони $E_{\text{опт}}$ [24]. Таким чином, побудована в координатах залежність $(\alpha h\nu)^2$ від енергії кванта світла $(h\nu)$ (так званий Таус plot [24]) є прямою в околі енергій поблизу забороненої зони $E_{\text{опт}}$, з відсінки якої на осі енергій кванта світла можна визначити ширину забороненої зони $E_{\text{опт}}$. Спектральні залежності комплексного показника заломлення, в свою чергу, визначались із спектрів пропускання та/або відбивання світла та підгонки їх до розрахункових за формулами Френеля для багатошарових тонких плівок, так як це зроблено в роботі [25]. Розрахунки показали, що оптична ширина забороненої зони $E_{\text{опт}}$ дещо змінюється в залежності від товщини плівки. Так, для плівок товщиною 0,44 мкм $E_{\text{опт}} = 2,46$ еВ, а для товщини 0,76 мкм $E_{\text{опт}} = 2,454$ еВ. Збільшення оптичної ширини забороненої зони в порівнянні із значенням 2,42 еВ для об'ємного матеріалу пов'язано з тим, що стехіометрія тонкої плівки гірша, ніж в об'ємному матеріалі. Крім того, в роботі [23] вказується на те, що значення оптичної ширини забороненої зони залежить від структури плівки. Так, плівки з кубічною фазою мають оптичну ширину забороненої зони 2,4 еВ, а плівки з гексагональної 2,5 еВ. Виходячи з цих даних, в отриманих нами плівках може бути присутня кубічна фаза.

Незважаючи на майже монофазний ріст плівки і, отже, задовільну структурну досконалість, отримані плівки CdS не мали необхідної провідності 10^{17} см^{-3} . Концентрація електронів $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ була виміряна для товстих плівок (5–7 мкм) [26, 27]. Відомо [23], що джерелами вільних носіїв заряду в CdS є вакансії сірки (Vs дефект) і атоми сірки в міжвузлах (Is дефекти). Обидва типи дефектів є джерелом донорів. Завдяки наявності даних дефектів концентрація носіїв заряду, і, отже, провідність збільшуються. Кількість дефектів можна регулювати, зокрема, зміною температури підклад-

ки [23]. Так, при осадженні плівок на підкладку з температурою 150–200 °С, в роботі [23] спостерігалася низька провідність близько 10^{-11} (Ом·см)⁻¹. Даний факт пояснювався зменшенням кількості Іs дефектів. Так, під час росту плівки при відносно низьких температурах підкладки (<150 °С) атоми мають низьку рухливість і залишаються практично в тих же місцях, куди вони потрапили при осадженні з парової фази. Це веде до появи сірки в міжвузлях. При збільшенні температури підкладки (150–200 °С) рухливість атомів на поверхні росту збільшується. Вони можуть досягти більш стабільних положень в кристалічній ґратці, що веде до зменшення кількості міжвузлових дефектів. При збільшенні температури до 300 °С в роботі [23] спостерігалось збільшення провідності до значення 10^{-6} (Ом·см)⁻¹. Авторами було зроблено висновок, що при збільшенні температури від 200 °С до 300 °С відбувається вихід сірки з плівки через летючість сірки з подальшим утворенням вакансій сірки, що веде до збільшення провідності. Аналогічний результат наведено в роботі [8], в якій для збільшення концентрації носіїв (до 10^{15} – 10^{16} см⁻³) в шарі CdS, отриманому напиленням у вакуумі, рекомендується використовувати гарячу підкладку (≥ 300 °С). Спостережуване низьке значення провідності в нашому експерименті при температурі підкладки 280 °С (температурний режим, який гіпотетично повинен забезпечувати високу провідність) швидше за все пов'язано з тим, що вимірювання проводилися на досить товстих плівках (>4 мкм). У той час, як відомо [28], що концентрація термічно генерованих носіїв в плівках CdS збільшується при зменшенні товщини.

3.2. Дослідження шарів CdTe

В технології сублімації CSS, що використовувався, наприклад, компанією First Solar, осадження CdTe відбувається при температурах 500–600 °С. Відомо, що при температурі підкладки вище 449 °С відбувається стехіометрична конденсація CdTe у вигляді стабільної фази [7]. Плівки при цьому виходять *p*-типу з концентрацією носіїв $p < 10^{15}$ см⁻³ завдяки невеликому дефіциту кадмію. Низька концентрація носіїв в діапазоні 10^{14} – 10^{15} см⁻³ замість бажаних 10^{16} – 10^{17} см⁻³ є однією з причин, чому протягом більше десяти років не вдавалося підвищити ефективність SE вище 16,5% [29], оскільки

при такій низькій концентрації знижується висота бар'єра в місці гетероперехода і створюються складності з формуванням омичного контакту. Обидва ефекти ведуть до зменшення значення V_{xx} і, як наслідок, ефективності. В роботі [30] в результаті проведеного математичного розрахунку було показано, що додаткове легування CdTe може бути успішно проведено тільки в умовах квазі- або нерівноважного зростання. Неefективним буде також введення в парову фазу додаткових легуючих домішок. Показано, що саме в разі CdTe методи додаткового легування не можуть збільшити розчинність бажаних легуючих домішок, а також не можуть змінити положення мілкого рівня залягання акцепторів. В роботі [30] було рекомендовано пригнічувати формування вторинних фаз, що включають акцептори під час процесу росту.

У зв'язку з цим в ході проведеного нами технологічного процесу домішки для збільшення концентрації носіїв не використовувалися. Ми розраховували знайти технологічне вікно, в якому, завдяки самолегуванню, концентрація носіїв заряду буде $\sim 10^{16}$ – 10^{17} см⁻³. Так, після виключення нагрівачів для випаровування CdS, починався процес випаровування порошку CdTe при температурі нагрівача 480–550 °С. Температура підкладки при цьому становила 130–245 °С, що значно нижче температури (449 °С) стехіометричного зростання. В експерименті змінювалась також вага порошку і час напилення (від 90 сек до 10 хв.). Товщина досліджуваного шару CdTe при цьому становила 0,414–3 мкм. Ми не ставили завдання виростити CdTe товщиною понад 3 мкм, оскільки теоретичний розрахунок, виконаний в роботі [10], показав, що оптимальна товщина шару CdTe для SE становить 2–4 мкм. Характеристики вирощеного CdTe в основному залежать від його кристалічної структури [3]. Відомо, що границі зерен можуть розміщувати на собі всі елементарні металеві домішки, відповідальні за *p*- або *n*-тип легування, на кілька порядків більше, ніж об'єм матеріалу.

Результати дослідження отриманих плівок CdTe методом термо-едс показали, що плівки мають слабку провідність *p*-типу. Для дослідження електричних властивостей плівок CdTe була виготовлена серія зразків Mo/CdTe/*p*-Cu₂S, де товщина шару CdTe змінювалась від 270 нм до 2,100 мкм. Виміряні вольт-амперні характеристики (ВАХ) зразків були лінійними. Оскільки ми не

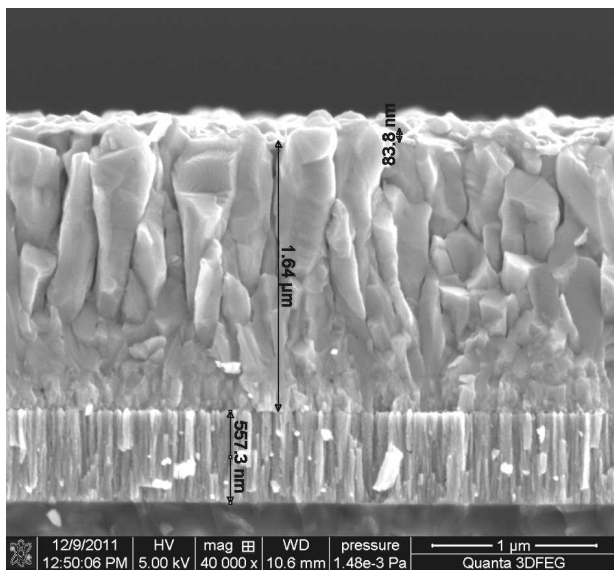


Рис. 2. Зображення скола структури CdS/CdTe/Cu_xS

спостерігали на ВАХ випрямлення, то можна зробити висновок, що бар'єр Шотки між молібденом та CdTe не був сформований. Скоріш за все рівень Фермі в отриманих шарах CdTe знаходився біля рівня власної провідності, що зменшило значення роботи виходу носіїв заряду та дозволило отримати омичний контакт. З ВАХ були обчислені значення концентрації носіїв, які становили $6,154 \cdot 10^{15}$ – $6,91 \cdot 10^{15}$ см⁻³ при товщині $d = 1,540$ – $2,100$ мкм. Однак було отримано значення $3,5 \cdot 10^{17}$ см⁻³ для тонкої плівки $d = 270$ нм. Це говорить про те, що кількість дефектів в товстій плівці істотно зменшує число вільних носіїв заряду. Отримане значення концентрації носіїв для товстих плівок CdTe p -типу є типовим (10^{14} – 10^{15} см⁻³) [29] і нижче бажаного значення 10^{16} – 10^{17} см⁻³. Електричні характеристики гетеропереходу з плівкою CdTe залежать від мікроструктури на межі поділу з плівкою-партнером і границь зерен в самій плівці CdTe [8]. Структурна недосконалість межі поділу і шунтуючий ефект в результаті протікання заряду по границях зерен зменшують напругу холостого ходу і фактор заповнення [8].

Дослідження кристалічної структури було проведено на електронному скануючому мікроскопі. На рис. 2 наведено скол структури CdS/CdTe/Cu_xS, осадженої на ситалову підкладку, металізовану молібденом. На рисунку відзначені товщини

шарів CdS $d = 557,3$ нм, CdTe (включаючи товщину варізонного прошарку) $d = 1,64$ мкм, Cu_xS $d = 83,8$ нм. Плівка CdTe має стовбчасту структуру з перпендикулярним до підкладки напрямком росту. На зображенні (рис. 2) видно, що прошарок між дрібнозернистою стовбчастою плівкою CdS і більш крупнозернистою CdTe щільний, без пор. Даний факт є перевагою, оскільки з літератури відомо, що в технології CSS ростуть зерна великих розмірів (~ 5 мкм) [3]. Через великий розмір зерен між ними формуються пори і для того, щоб зменшити мікроотвори доводиться рости плівку завтовшки 8–10 мкм. Плівка такої товщини має високе значення послідовного опору, що веде до погіршення значення ефективності [3].

Як правило, при виготовленні CE після нанесення шару CdTe йде проведення хлоридної і температурної обробки [3–4, 6, 8,10]. Без хлоридної обробки ефективність CE мала. Під час хлоридної обробки на шар CdTe зверху наноситься плівка CdCl₂ товщиною 300–400 нм. Далі проводиться відпал структури при температурі 400 °C протягом 15–20 хвилин на повітрі або в середовищі інертного газу (наприклад Ar). Під час відпалу невеликі за розміром зерна CdTe сублімують, а потім знову кристалізуються. Така перекристалізація дає зерна більшого розміру, але пустот між великими зернами стає значно менше. Через перекристалізацію кількість дефектів в плівці зменшується. Присутність Cl₂ забезпечує локальний транспорт парів CdTe всередині полікристалічної плівки. В результаті обробки відбувається реорганізація межі поділу CdS/CdTe і зерна малого розміру зникають [10]. Хлоридна обробка стимулює реакцію між CdS і CdTe [8]. В результаті на межі поділу формується тонка плівка CdS_xTe_{1-x} [8]. Дослідження показали [6], що Cl легує CdS, збільшуючи кількість електронів як у CdS, так і на межі поділу CdS/CdTe. Ефективність CE після обробки збільшується, наприклад, від 1% до 9% [8], і від 10% до 25% [4]. Однак проведення хлоридної обробки пов'язано з низкою серйозних проблем [3]. Так, наприклад, CdCl₂ є гігроскопічним і токсичним матеріалом. Тому не можна проводити процес хлоридної обробки на повітрі. Для цього повинно використовуватися окреме вакуумне обладнання. У зв'язку з цим на даному етапі роботи хлоридна обробка нами не проводилася.

4. Виготовлення омичного контакту

Оскільки *p*-CdTe має високе значення електронної спорідненості, з більшістю металів він формує бар'єр Шотки, який обмежує рух дірок в *p*-CdTe [29]. Мідь є найбільш часто використовуваним металом для формування непрямої контакту з *p*-CdTe.

До осадження міді зазвичай проводять хімічне травлення поверхні *p*-CdTe, щоб збагатити її телуrom, який реагуючи з Cu, формує сполуку Cu_xTe ($1 \leq x \leq 2$) [31]. Сполука Cu_xTe також виконує функцію буферного шару, що запобігає дифузії міді по границях зерен в матрицю CdTe і далі до місця гетеропереходу. Дифузія міді створює доріжки шпунтування, що знижує термін експлуатації СЕ [3]. З іншого боку, дифузія міді безпосередньо в шарі CdTe знижує його опір і, тим самим, збільшує ефективність СЕ [31]. Більшість дослідників роблять контакт на CdTe *p*-типу з використанням Cu-містких сполук, таких як Cu-Au шари, Cu_2Te , ZnTe:Cu або Cu_2S [3]. Існують також інші технічні рішення для створення омичного контакту. Наприклад, формування сильно легованого p^+ -шару в місці контакту з подальшим напыленням золота [5], нанесення контакту Sb_2Te_3 [3] та ін. [31].

Плівки Cu_2S використовувалися в CdS/ Cu_2S СЕ, розроблених ще в 1954 р. [8]. Даний тип СЕ не отримав свого подальшого розвитку через електрохімічне розкладання Cu_2S при напрузі вище 0,33 В і подальшої дифузії міді через гетероперехід [8]. Однак, як відомо [30], мідь і сірка утворюють кілька кристалографічних і стехіометричних форм: халькозин (Cu_2S з орторомбічною кристалічною ґраткою), джарлеїт ($Cu_{1,96}S$, орторомбічна структура), дігеніт ($Cu_{1,8}S$, орторомбічна), аніліт ($Cu_{1,75}S$, орторомбічна), ковеллін (CuS , гексагональна) та ін. Оптичні та електричні властивості залежать від складу Cu_xS , який, в свою чергу, залежить від умов зростання. У проведеному нами експерименті для виготовлення контакту проводилося термічне випаровування порошоків сірки і міді у вакуумній камері. Попереднє напылення сірки забезпечувало створення буферного шару, який заважає міді дифундувати всередину структури. Товщина шару Cu_xS становила 30–80 нм. Вибір товщини плівки був зумовлений такими факторами. Товщина шару не могла бути менша, ніж 30 нм, оскільки дуже тонкі плівки мають недостатню провідність, щоб виконувати функцію стру-

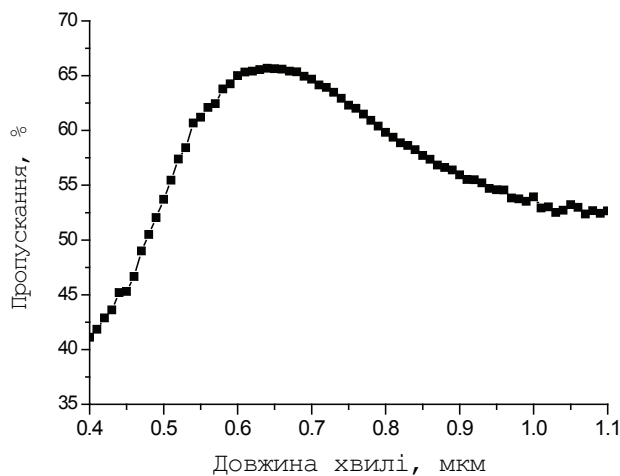


Рис. 3. Спектр оптичного пропускання світла скрізь скляну підкладку з шаром Cu_xS при нормальному падінні світла

мом'ємного контакту. Дуже тонкі плівки не є суцільними. Товсті ж плівки будуть поглинати світло, не пропускаючи його до шару CdTe, тим самим погіршуючи параметри СЕ. На рис. 3 наведено спектр оптичного пропускання плівки Cu_xS товщиною ~ 50 нм, нанесеної на скляну підкладку. З спектра видно, що вже при 50 нм Cu_xS має значне поглинання (35–50%), що буде погіршувати характеристики СЕ.

Результати рентгенівської дифракції отриманої плівки Cu_xS показали присутність піків тетрагональної структури $Cu_{1,81}S$, β - Cu_2S гексагональної і $Cu_{1,8}S$ ромбоїдричної. Переважна орієнтація росту не спостерігалася. Вимір питомого опору чотирьохзондовим методом показав значення $4,9 \cdot 10^{-3}$ Ом·см. Електричні властивості плівки $Cu_{1,8}S$ розглядаються в роботах [26, 27, 33], де представлені значення концентрації дірок $p = 5 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$ та роботи виходу 5,5 еВ.

5. Дослідження ВАХ структур

Таким чином, нами були виготовлені такі сонячні елементи: металізовані молибденом сітлавові підкладки, на яких послідовно були вирощені шари CdS і CdTe в квазізамкненому просторі, поверх яких в наступному технологічному кроці наносився вироджений напівпровідник *p*- Cu_xS . Аналогічні структури були отримані на підкладках зі скла з тонкими плівками ZnO або ZnO:Al. Величина робочої площі СЕ становила 0,196 см 2 .

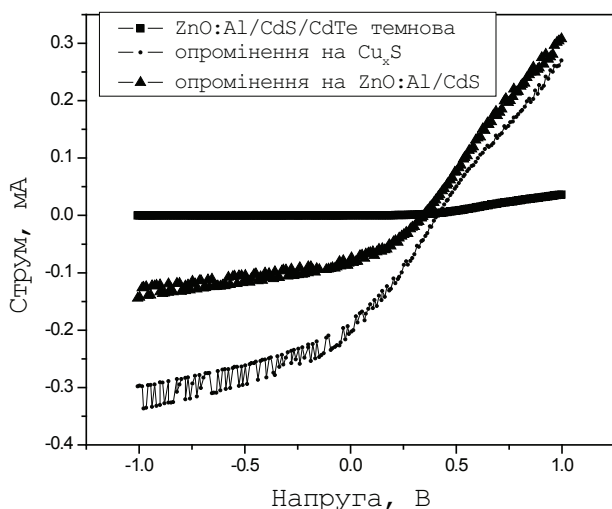


Рис. 4. ВАХ зразка СЕ при тильному та фронтальному опроміненні

Відомо, що в залежності від того з якого боку освітлюється СЕ, конфігурації бувають фронтальні, коли світло падає з боку контакту, нанесеного на CdTe (frontwall або substrate configuration) і тильні, коли світло падає з боку підкладки (скла) з прозорим провідним оксидом і CdS (back wall або superstrate configuration) [3].

Ми вимірювали темнові і світлові вольт-амперні характеристики отриманих структур при освітленні як з боку тильного контакту, так і з боку фронтального. В ролі освітлювача використовувалася вольфрамова лампа розжарювання, потужність освітлення становила 0,013 і 0,136 Вт/см². Досліджувався вплив типу підкладки (Mo, ZnO або ZnO:Al) і товщини шарів CdS (67 нм, 200 нм, 800 нм), CdTe (1 мкм, 1,5 мкм, 2 мкм і 3 мкм) і Cu_xS (30 нм і 80 нм) на параметри СЕ. Розрахунок параметрів СЕ проводився за методикою, описаною в роботі [34].

Результати ВАХ показали, що при освітленні з боку Cu_xS (фронтальна конфігурація) спостерігається більш високий фактор заповнення (рис. 4) в порівнянні з освітленням з боку прозорої підкладки.

Отриманий результат говорить про те, що незважаючи на високе пропускання світла плівками ZnO і ZnO:Al, їх невелику товщину (200 нм) і тонкий шар (200 нм) CdS, оптичні та електричні втрати в них вище в порівнянні з шаром Cu_xS. Тому після серії експериментів, які підтвердили перевагу

фронтальної конфігурації, наступні експерименти виконувалися тільки за умови освітлення з боку Cu_xS. Досліджувався вплив товщини Cu_xS (30 і 80 нм) на характеристики СЕ. Збільшення товщини призвело до зменшення фактора заповнення, що корелює з нашими результатами по оптичному пропусканню (рис. 3), що показало значне поглинання світла плівками товщиною ~50 нм. Подальші експерименти виконувалися при товщині Cu_xS близько 30 нм.

Збільшення товщини шару CdTe від 1 мкм до 3 мкм призвело до зростання ефективності від 1,23% до 1,71%. В основному це поліпшення відбулося за рахунок збільшення фактора заповнення для випадку більш товстого CdTe. Однак в наступних експериментах подібне значення ефективності 1,75–1,77% було отримано і для товщини ~1,0 мкм.

Вплив товщини CdS на результати ВАХ не виявив чітких закономірностей, проте при найменшій товщині (67 нм), число умовно хороших зразків було найбільшим. Це збігається з висновками роботи [28], що в тонких плівках CdS досягається більша кількість носіїв заряду в порівнянні з більш товстими.

Вивчення впливу типу підкладок показало, що статистично більше число зразків, виготовлених на скляних підкладках з ZnO плівками, мали ефективність 1,75–1,89%. Деяко менша кількість умовно хороших зразків була отримана на плівках ZnO:Al, і ще менша на Mo. Кращі характеристики для СЕ на кварцовому склі з плівками ZnO були такими: струм короткого замикання $j_{кз} = 2,49$ мА/см², напруга холостого ходу $U_{хх} = 0,3695$ В, фактор заповнення $FF = 26,7\%$, ефективність 1,89% в умовах освітлення 0,013 Вт/см². Значення $U_{хх} = 0,3695$ В є близьким до значення 0,38 В, що було отримано в роботі [35], де також використовувалася технологія термічного випаровування при виготовленні CdS/CdTe структур. Кращі зразки мали ефективність 1,75–1,89% при товщині шарів $d = 67$ нм для CdS, $d \sim 1,0$ мкм для CdTe і $d \sim 30$ нм для Cu_xS. Значення величин послідовного $R_{посл}$ і шунтуючого опору $R_{шунт}$, обчислені із світлових ВАХ, показали, що $R_{посл}$ становить сотні Ом (наприклад, 550 Ом), що є завеликим у порівнянні з необхідним значенням в десятки Ом. Значення $R_{шунт}$ навпаки є занадто малим (наприклад, 912 Ом) в порівнянні з необхідними

сотнями кОм. Мале значення $R_{\text{шунт}}$ веде до того, що генерований фотострум “стікає” по поверхні структури, не даючи внесок в значення фотоструму. Невисоке значення $U_{\text{хх}}$ в першу чергу зумовлено низькою провідністю шару CdTe. Незважаючи на факт використання нами шарів мінімально можливої товщини для зменшення рекомбінаційних струмів, значення $j_{\text{кз}}$ також мало, що говорить про присутність значної кількості дефектів в об’ємі шарів і місцях переходів між шарами. Низьке значення фактора заповнення може бути також викликано високим опором на струмомінімальних контактах [35].

Аналізуючи причини отримання значно більшого числа хороших зразків на підкладках з плівками ZnO в порівнянні із зразками на Mo при одночасному осадженні структур на ці підкладки, можна зробити висновок про те, що полікристалічна стовбчаста структура використаних плівок ZnO [36–37] стимулює ріст більш орієнтованого і, отже, менш дефектного шару CdS. Число рекомбінаційних центрів, таким чином, зменшується. Енергетична зонна діаграма отриманих структур розглядається в роботі [11], де зроблено висновок про те, що бар’єр, котрий формується між шарами ZnO і CdS, дає додатковий внесок в збільшення значення вбудованого електричного поля, підвищуючи тим самим фотострум.

Таким чином, можна сформулювати ряд проблем, які необхідно вирішувати для виготовлення SE методом квазізамкненого об’єму. Оскільки CdTe і CdS є самолегованими напівпровідниками, провідність яких значною мірою залежить від умов росту, необхідно продовжити вивчення умов осадження на електричні властивості цих матеріалів. Для збільшення значення $R_{\text{шунт}}$ необхідно знайти метод пасивації поверхні.

6. Висновки

В ході виконання даної роботи показано, що метод квазізамкненого простору дозволяє осаджувати полікристалічні орієнтовані плівки n -CdS і p -CdTe з концентрацією носіїв близько $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ для товстих плівок. Концентрація носіїв $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ отримана тільки у випадку тонкої (270 нм) плівки CdTe. Знайдені температурні режими дозволяють отримувати n -CdS плівки з переважно гексагональною структурою, що задовольняє вимо-

ги щодо CdS для SE. Шар CdTe має спрямоване стовпчасте зростання зерен з відсутністю видимих пор між ними. Використання в ролі фронтального контакту виродженого напівпровідника p -Cu_xS дозволило сформувати омичний контакт до CdTe. Результати вимірювання ВАХ показали, що структура CdS/CdTe працює як сонячний елемент з ефективністю 1,75–1,89%, фронтальна структура має кращі характеристики в порівнянні з тильною. Визначено товщини шарів $d = 67 \text{ нм}$ для CdS, $d \sim 1,0 \text{ мкм}$ для CdTe і $d \sim 30 \text{ нм}$ для Cu_xS, при яких отримані кращі характеристики SE.

Порівняння параметрів SE, які були сформовані на підкладках з Mo і ZnO, дозволяє рекомендувати плівки ZnO, отримані методом атомного пошарового осадження, для виготовлення SE.

Автор висловлює подяку проф. М. Годлевському за можливість проведення технологічних і дослідницьких робіт в інституті фізики (Варшава, Польща), а також К. Копалко за спільну роботу по нанесенню плівок ZnO і Mo. Висловлюю подяку проф. В. Пашковичу і Р. Мінікаєву (Варшава, Польща) за проведення вимірювань рентгенівських дифракційних спектрів. Автор дякує С. Мамікіна (ІФП, НАНУ) за оптичні вимірювання і спільне вимірювання характеристик сонячних елементів і В. Косарева за виконання технологічних робіт по нанесенню шарів A₂B₆.

1. T.V. Semikina, S.V. Mamykin, G.I. Sheremet, L.N. Shmyreva. ZnO Thin Films Obtained by Atomic Layer Deposition as a Material for Photovoltaics. *Ukr. J. Phys.* **61** (8), 732 (2016).
2. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, D.H. Levi, A.W.Y. Ho-Baillie. Solar cell efficiency tables (version 49). *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **25**, 3 (2017).
3. A. Bosio, N. Romeo, S. Mazzamuto, V. Canevari. Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **52**, 247 (2006).
4. L.L. Kazmerski. Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview. *J. Elect. Spectrosc. Related Phenomena* **150**, 105 (2006).
5. A.G. Aberle. Thin-film solar cells. *Thin Solid Films* **517**, 4706 (2009).
6. R.W. Miles, K.M. Hynes, I. Forbes. Photovoltaic solar cells: An overview of state-of-the-art cell development and environmental issues. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **51**, 1 (2005).

7. A. Jager-Waldau. Status of thin film solar cells in research, production and the market. *Solar Energy* **77**, 667 (2004).
8. T.L. Chu, S.S. Chu. Thin film II–VI photovoltaics. *Solid State Electronics* **38** (3), 533 (1995).
9. A.D. Compaan. Photovoltaics: Clean power for the 21st century. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90**, 2170 (2006).
10. A. Morales-Acevedo. Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells? *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90**, 2213 (2006).
11. T.V. Semikina, S.V. Mamykin, M. Godlewski, G. Łuka, R. Pietruszka, K. Kopalko, T.A. Krajewski, S. Gieraltowska, J. Wachnicki, L.N. Shmyryeva. ZnO as a conductive layer prepared by ALD for solar cells based on *n*-CdS/*n*-CdTe/*p*-Cu_{1.8}S heterostructure. *J. Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **16** (2), 111 (2013).
12. Т.В. Семікіна. Атомное послойное осаждение как нанотехнологический метод для получения функциональных материалов: Обзор. *Учёные записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия "Физика"* **22** (61) №1 116 (2009).
13. C.G. Granqvist. Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **91**, 1529 (2007).
14. X. Jiang, F.L. Wong, M.K. Fung, S.T. Lee. Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1875 (2003).
15. M. Godlewski, E. Guziewicz, K. Kopalko, G. Łuka, M.I. Lukasiewicz, T. Krajewski, B.S. Witkowski, S. Gieraltowska. Zinc oxide for electronic, photovoltaic and optoelectronic applications. *Low Temperature Physics* **37** (3), 235 (2011).
16. N. Huby, S. Ferrari, E. Guziewicz, M. Godlewski, V. Osinniy. Electrical behavior of zinc oxide layers grown by low temperature atomic layer deposition. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 023502 (2008).
17. S. Gieraltowska, L. Wachnicki, B.S. Witkowski, M. Godlewski, E. Guziewicz. Atomic layer deposition grown composite dielectric oxides and ZnO for transparent electronic applications. *Thin Solid Films* **520**, 4694 (2012).
18. T.A. Krajewski, G. Łuka, L. Wachnicki, A.J. Zakrewski, B.S. Witkowski, M.I. Lukasiewicz, P. Kruszewski, E. Lusakowska, R. Jakiela, M. Godlewski, E. Guziewicz. Electrical parameters of ZnO films and ZnO-based junctions obtained by atomic layer deposition. *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 085013 (2011).
19. T. Krajewski, E. Guziewicz, M. Godlewski, L. Wachnicki, I.A. Kowalik, A. Wojcik-Glodowska, M. Lukasiewicz, K. Koplako, V. Osinniy, M. Guziewicz. The influence of growth temperature and precursors' doses on electrical parameters of ZnO thin films grown by atomic layer deposition technique. *Microelectronics J.* **40**, 293 (2009).
20. G. Łuka, M. Godlewski, E. Guziewicz, P. Stahira, V. Cherpak, D. Volonyuk. ZnO films grown by atomic layer deposition for organic electronics. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 074006 (2012).
21. Н.В. Ярошенко, Т.В. Семікіна, Ю.Н. Бобренко, W. Pashkovich, R. Minikayev, Л.Н. Шмырева, В.Н. Комащенко. Получение тонкопленочных гетероструктур методом горячих стенок и исследование механизмов токопереноса. *Электроника и связь* **2**, 28 (2011).
22. Л.А. Косяченко, Є.В. Грушко. Перспективи застосування тонкоплівкового телуриду кадмію в сонячній енергетиці. *Укр. фіз. журн. Огляди* **7** (1), 3 (2012).
23. A.Y. Jaber, S.N. Alamri, M.S. Aida, M. Benganem, A.A. Abdelaziz. Influence of substrate temperature on thermally evaporated CdS thin films properties. *J. Alloys and Compounds* **529**, 63 (2012).
24. H. Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* (John Wiley & Sons, 2007) [ISBN: 9780470016084].
25. N. Dmitruk, L. Dózsa, S. Mamykin, O. Kondratenko, G. Molnár. Effect of annealing on optical properties of thin films with β -FeSi 2 quantum dots. *Vacuum* **84**, 238 (2009).
26. С.Ю. Павелець, Ю.М. Бобренко, А.М. Павелець, М.М. Кретуліс. Высокоэффективные поверхностно-барьерные сенсоры с низкоомными поверхностными слоями. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника* **37**, 112 (2002).
27. Ю.Н. Бобренко, А.М. Павелець, С.Ю. Павелець, В.М. Ткаченко. Коротковолновая фоточувствительность поверхностно-барьерных структур на основе переходов вырожденный полупроводник–полупроводник. *Письма в ЖТФ* **20** (12), 9 (1994).
28. S.A. Mahmoud, A.A. Ibrahim, A.S. Riad. Physical properties of thermal coating CdS thin films using a modified evaporation source. *Thin Solid Films* **372**, 144 (2000).
29. K.K. Chin. p-Doping limit and donor compensation in CdTe polycrystalline thin film solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94**, 1627 (2010).
30. S.B. Zhang, S.-H. Wei, Y. Yan. The thermodynamics of codoping: How does it work? *Physica B* **302–303**, 135 (2001).
31. N. Romeo, A. Bosio, A. Romeo. An innovative process suitable to produce high-efficiency CdTe/CdS thin-film modules. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **94**, 2 (2010).
32. M. Ramaya, S. Ganesan. Study of thickness dependent characteristics of Cu₂S thin film for various applications. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering* **8** (2), 34 (2011).
33. Yu.N. Bobrenko, S.Yu. Pavelets, T.V. Semikina, O.A. Stadenyuk, G.I. Sheremetova, M.V. Yaroshenko. Thin-film solar

- converters based on the p-Cu_{1-8S}/n-CdTe surface-barrier structure. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **18** (1), 101 (2015).
34. Г.С. Хрипунов, Г.І. Копач, Р.В. Зайцев, А.І. Доброжан, М.М. Харченко. Гнучкі сонячні елементи на основі базових шарів CdTe, отриманих методом магнетронного розпилення. *Журнал нано- та електронної фізики* **9** (2), 02008 (2017).
 35. S.S. Babkair. Charge transport mechanisms and device parameters of CdS/CdTe solar cells fabricated by thermal evaporation. *JKAU: Sci.* **22** (1), 21 (2010).
 36. A. Wojcik, M. Godlewski, E. Guziewicz, R. Minikaev, W. Paszkowicz. Controlling of preferential growth mode of ZnO thin films by atomic layer deposition. *J. Crystal Growth* **310**, 284 (2008).
 37. E. Przeździecka, Ł. Wachnicki, W. Paszkowicz, E. Łusakowska, T. Krajewski, G. Łuka, E. Guziewicz, M. Godlewski. Photoluminescence, electrical and structural properties of ZnO films, grown by ALD at low temperature. *Semicond. Sci. Technol.* **24**, 105014 (2009).

Одержано 03.07.17

T. V. Semikina

FABRICATION OF CdS/CdTe SOLAR CELLS BY QUASICLOSED SPACE TECHNOLOGY AND RESEARCH OF THEIR PROPERTIES

S u m m a r y

A quasiclosed space technology has been developed for the deposition of CdS and CdTe layers, while fabricating solar cells (SCs). Technological factors affecting the crystal lattice structure, the optical band gap width, and the conductivity in the CdS and CdTe layers are studied and analyzed. A technology to produce an ohmic contact with *p*-CdTe, by using the degenerate Cu_xS semiconductor, is proposed. The characteristics of SCs fabricated on substrates covered with various conducting films (Mo, ZnO, ZnO:Al) are analyzed. The measurement results of light and dark voltage-current characteristics testify to the better characteristics of ZnO and ZnO:Al films obtained by the atomic layer deposition from the viewpoint of their application in SCs. The optimum thicknesses of the CdS (67 nm), CdTe (about 1 μm), and Cu_xS (30 nm) layers, at which the best SC efficiency ($\eta = 1.75 \div 1.89\%$) is obtained, are determined. The application of thin films in SC structures is shown to improve the characteristics of the latter.