

Н.П. Клочко<sup>1</sup>, Н.Д. Волкова<sup>2</sup>, Г.І. Копач<sup>1</sup>, В.І. Шкалето<sup>1</sup>

## Дослідження впливу буферного шару сульфїду кадмію на властивості системи Mo/CuInSe<sub>2</sub>/CdS

<sup>1</sup>Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут"  
вул. Фрунзе, 21, 61002, Харків, Україна

<sup>2</sup>Національний аерокосмічний університет "Харківський авіаційний інститут"  
вул. Чкалова, 17, 61070, Харків, Україна  
fax: 00-38-0572-400-601, E-mail: kopach@kpi.kharkov.ua

Шляхом вивчення впливу хімічно осадженого з розчину шару сульфїду кадмію (CdS) на структуру та електричні властивості системи Mo/CIS/CdS, в якій плівка диселенїду міді та індію (CIS), що виконує функцію базового шару фотоелектричного перетворювача, виготовлена за допомогою електрохімічного нанесення, показано, що за умов нормальних температур CdS виступає в якості хімічного буфера, який захищає базовий шар від атмосферного впливу. Разом з тим, після відпалу структури Mo/CIS/CdS в інертній атмосфері при 400<sup>0</sup>С, а на повітрі вже при 300<sup>0</sup>С захисні властивості CdS втрачаються, що експериментально виявляється у вигляді зруйнування р-п-переходу всередині плівки CIS.

**Ключові слова:** сульфїд кадмію, буферний шар, фотоелектричний перетворювач, електрохімічне нанесення.

*Стаття постуїла до редакції 19.05.2003; прийнята до друку 23.10.2003.*

### I. Вступ

Плівкові фотоелектричні перетворювачі (ФЕП) зі структурами Mo/CIS/CdS/ZnO, в яких CIS – це фотоелектрично активний шар на базі диселенїду міді та індію (CuInSe<sub>2</sub>), на даний час є найбільш перспективними для наземної геліоенергетики [1-3]. Разом з тим вважається, що буферний шар сульфїду кадмію стримує прогрес в галузі підвищення коефіцієнта корисної дії та покращення стабільності роботи цих ФЕП [2]. Найвним недоліком CdS є не дуже велике значення ширини забороненої зони ( $E_{gCdS} = 2,44$  eV), яке не дозволяє опроміненню з блакитної частини сонячного спектра досягати поверхні базового шару. Разом з тим, спроби заміни сульфїду кадмію на більш широкозонний матеріал, наприклад на ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>, поки що призводять лише до зниження ефективності роботи ФЕП. Вказується [1-3], що причина неуспіхів багаточисельних спроб заміни буферного шару CdS на альтернативний полягає в відсутності повного розуміння впливу цього шару на властивості системи Mo/CIS/CdS. Автори [1-3] вважають, що цей шар є необхідним для побудови р-п-переходу з базовою плівкою диселенїду міді та індію. Навпаки, в роботі [4] робиться висновок про те, що тонкий проміжний шар сульфїду кадмію потрібен тільки для того, щоб, з одного боку, покращувати поверхневі якості CIS, а з іншого – бути

хімічним буфером, який захищає базовий шар впродовж усього технологічного циклу виготовлення ФЕП. Разом з цим в [5] було показано, що одержаний хімічним осадженням з розчину CdS обмежує шунтування полікристалічного базового шару CIS крізь межі їх зерен в темряві завдяки своєму високому електричному опору, однак в разі освітлення електричний опір CdS знижується, що призводить до виникнення електричних шунтів між ZnO та Mo крізь межі зерен CIS. Під час виготовлення широкозонного оптичного вікна з ZnO або внаслідок інших технологічних операцій, наприклад селенізації CIS, які виконуються в умовах підвищених температур, захисна функція сульфїду кадмію втрачається, оскільки має місце взаємна дифузія атомів кадмію та міді. Враховуючи актуальність вищевказаної проблеми, в [1] вивчається узгодження зонних структур CIS і CdS, в [2] детально досліджується хімічний склад межі CIS/CdS. В роботі, що зараз пропонуємо ми, подано результати вивчення впливу шару CdS, який було виготовлено шляхом хімічного осадження з розчину, на електричні характеристики структури Mo/CIS/CdS з диселенїдом міді та індію, який одержано за допомогою методу електрохімічного осадження в потенціостатичному режимі.

## II. Експериментальна частина

Електроосадження CIS було виконано шляхом використання трьохелектродної системи, яка вміщувала катод (електропровідну підкладку), платиновий допоміжний електрод та насичений хлорсрібний Ag/AgCl електрод порівняння (ХСЕ) ( $E_{ХСЕ} = 0,22$  В відносно стандартного водневого електроду). Значення катодного потенціалу  $U_c$ , які під час електрохімічного осадження плівок CIS забезпечувались за допомогою програмованого потенціостату, вимірювались відносно ХСЕ.

В якості підкладок було використано пластини з натрієвого скла, вкриті за допомогою методу магнетронного осадження шаром молібдену. Всі плівки CIS було електрохімічно осаджено на катоді за умов кімнатних температур з водного хлоридного електроліту, який мав такий склад: 0,9 мМ CuCl, 4,5 мМ InCl<sub>3</sub>, 1,5 мМ SeO<sub>2</sub>, – та рН 1, що досягався шляхом додавання в нього розведеної соляної кислоти. Згідно встановленого раніше [6], такий рецепт електроліту дозволяє електрохімічно осаджувати за умов  $U_c = -0,60$  В плівки CIS завтовшки 1-2 мкм з усередненим впоперек шару відносним складом атомів міді, індію та селену 1:1:2.

Під час електроосадження плівок CIS всі три електроди були нерухомими, а електроліт перемішувався за допомогою магнітної мішалки. Після електроосадження зразки ретельно промивали проточною дистильованою водою та висушували на повітрі. За даними досліджень за допомогою прецизійного профілометра “Alpha-step 200” плівки CIS були завтовшки 1 мкм.

Хімічне осадження з розчину плівок сульфідів кадмію на підкладки з натрієвого скла та на поверхню Mo/CIS за аналогією з [3] виконували з вихідних розчинів, кожен з яких вміщував одну з речовин: 75 мл 0,01 М CdSO<sub>4</sub>, 150 мл 0,5 М (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS або 210 мл 25% NH<sub>4</sub>OH. Ці розчини нагрівали до 60°C в окремих колбах, а потім перемішували за допомогою магнітної мішалки в склянці, в якій знаходились скляні підкладки з шарами Mo/CIS та чисті скляні підкладки в наступній послідовності: спочатку розчин тіосечовини, потім гідроксид амонію і нарешті – сульфат кадмію. Одержаний внаслідок змішування розчин мав наступний склад: 0,0015 М CdSO<sub>4</sub>, 0,15 М (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS та 1,0 М NH<sub>4</sub>OH. Після п'ятихвилинного хімічного осадження з цього розчину плівки промивали дистильованою водою та висушували на повітрі. Одержані на чистих скляних підкладках шари аналізували шляхом визначення їх оптичних властивостей в діапазоні довжин хвиль  $800 \text{ nm} \geq \lambda \geq 300 \text{ nm}$  за допомогою двопроменевого спектрофотометра. Виміри проводили відносно чистих скляних підкладок або відносно скляних підкладок, вкритих шаром сульфідів кадмію меншої товщини. Одержані шляхом хімічного осадження з розчину плівки сульфідів кадмію мали жовтий колір і згідно даних прецизійної профілометрії були завтовшки 50 нм.

Поряд із свіже виготовленими досліджувались

структури Mo/CIS і Mo/CIS/CdS після відпалу в повітрі при 300°C та 400°C, або в струмені сухого чистого аргону при 400°C і тиску аргону 760 Па та парціальному тиску залишкових газів в камері відпалу меншому, ніж 10<sup>-2</sup> Па. Час відпалу дорівнював 0,5 години в повітрі і 1 година в аргоні. Під час усіх відпалів швидкість нагріву та охолодження дорівнювали, відповідно, 7°C/хв та 9°C/хв.

Вольтамперні характеристики (ВАХ) структур Mo/CIS і Mo/CIS/CdS вимірювали на повітрі за умов кімнатної температури за допомогою характеріографів EMG-1579-102 “Orion, EMG” та 370 Programmable curver tracer “Sony, Tektronix”. Реверсування полярності електричної напруги, яку прикладали до зразка, виконували за допомогою механічного перемикача. Для вимірювання використовували зразки, в яких молібденова плівка на склі була нижнім електродом. В якості верхнього протиелектроду використовували м'яко піджятий зонд з молібдену або з карбиду вольфраму з полірованою напівсферичною поверхнею, яка мала діаметр менший ніж 50 мкм. Використання такого верхнього протиелектроду дозволяло: 1) запобігти проникненню матеріалу протиелектроду в можливі окремі достатньо глибокі мікропори в плівковій структурі і таким шляхом відвернути їх часткове шунтування протиелектродом; 2) спостерігати вплив електродифузії атмосферних газів в плівках CIS на їх ВАХ. Тип електропровідності плівок CIS визначали методом термозонду на повітрі.

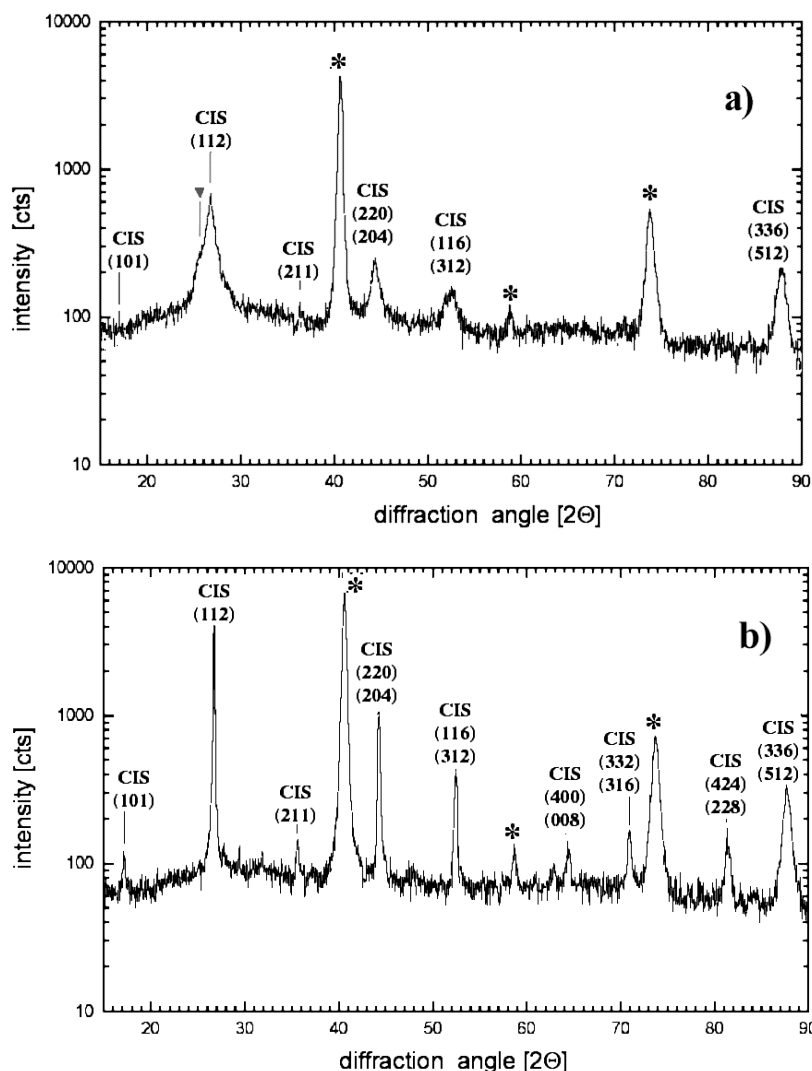
З метою дослідження морфології поверхні та об'ємного хімічного складу плівок CIS було використано растровий електронний мікроскоп “LEO 1530” в режимах РЕМ та Х-променевої дисперсійної спектроскопії (РДС).

Для підвищення точності визначення об'ємного хімічного складу плівок CIS додатково було використано метод лазерної мас-спектрометрії, який був реалізований за допомогою лазерного енергомасаналізатора “ЭМАЛ-2”.

Дослідження фазового складу та оцінку розмірів мікрочастиниц плівок CdS, структур Mo/CIS та Mo/CIS/CdS було виконано за допомогою методу Х-променевої дифрактометрії (РДМ) із використанням гоніометру “Philips PW 1820” з CuK $\alpha$ - опроміненням. Хімічний склад буферних шарів CdS визначавсь методом РДС за допомогою растрового електронного мікроскопу “LEO 1530”.

## III. Результати та їх обговорення

Як описувалося нами вже раніше на підставі даних РДМ, лазерної мас-спектрометрії та РДС [6], плівки CIS, що були одержані методом електрохімічного осадження з розчину при потенціалі катоду  $U_c = -0,6$  В, мають середній за товщиною склад, який відповідає CuInSe<sub>2</sub>. При цьому в сусідньому з підкладкою шарі вони збагачені індієм і мають n-тип електропровідності, а в зовнішньому шарі – міддю, внаслідок чого поверхня таких плівок



**Рис. 1.** X-променеві дифрактограми структур Mo/CIS/CdS до відпалу (а) та після відпалу в аргоні при 400<sup>0</sup>С (в).

Зірочками позначені дифракційні піки Мо та МоSe<sub>2</sub>, а трикутником позначено In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

має р-тип електропровідності.

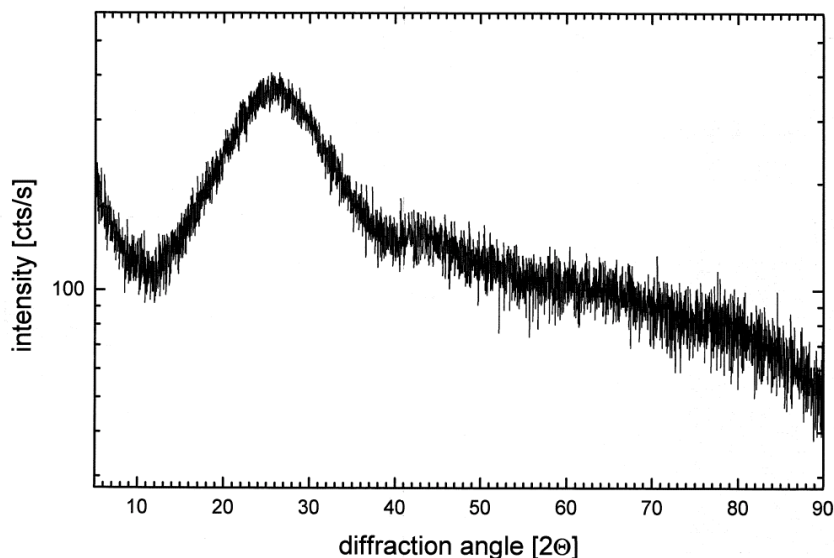
На поверхню невідпалених плівок CIS методом хімічного осадження з розчину наносили буферні шари. Ідентифікацію буферних плівок проводили шляхом аналізу їх оптичних властивостей, однак через непрозорість структур Mo/CIS доводилося досліджувати оптичні властивості буферних шарів, що були нанесені на чисті скляні підкладки.

Аналіз оптичних властивостей хімічно осаджених з розчину шарів підтвердив, що вони складаються з CdS. По-перше, спектр оптичного пропускання  $T = \varphi(\lambda)$  цих плівок в разі їх нанесення на чисті скляні підкладки мав край поглинання при  $\lambda$  близько 500 нм. По-друге, апроксимація лінійною функцією показника поглинання  $\alpha^{1/m} = \varphi(h\nu)$ , де  $h\nu$  – енергія квантів,  $m$  – коефіцієнт, що залежить від характеру оптичних переходів, дозволила зробити висновок, що плівки мають заборонену зону  $E_g = 2,44$  eV і характеризуються прямими дозволеними оптичними переходами.

X-променеводифрактометричні дослідження

структур Mo/CIS до їх відпалів виявляли [6] розмиті піки, що відносились до молібденових підкладок, а також піки CuInSe<sub>2</sub> та невеликий пік In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> при  $2\theta = 27^\circ$ . При цьому не виключалася наявність в таких мікросталічних плівках домішок різних селенідів міді Cu<sub>x</sub>Se та селенідів індію In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, оскільки JCPDS цих речовин є дуже близькими [7]. Відпал плівок CIS в атмосфері аргону при 400<sup>0</sup>С забезпечує їх рекристалізацію з утворенням єдиної фази CuInSe<sub>2</sub> модифікації халькопірит.

X-променеводифрактометричний аналіз структур Mo/CIS/CdS, що були виготовлені шляхом хімічного осадження з розчину плівок CdS на поверхню CIS, свідчить про їх практичну ідентичність з вищеописаними структурами Mo/CIS як до, так і після відпалу таких структур в атмосфері аргону (рис. 1). Дифрактограми структур Mo/CIS/CdS, що були відпалені в аргоні, мають тільки піки Мо, МоSe<sub>2</sub> та фази CuInSe<sub>2</sub> модифікації халькопірит. Це може бути пояснено не тільки через недостатню товщу плівки сульфїду кадмію в порівнянні з CIS. Як показує X-променеводифрактометричний аналіз



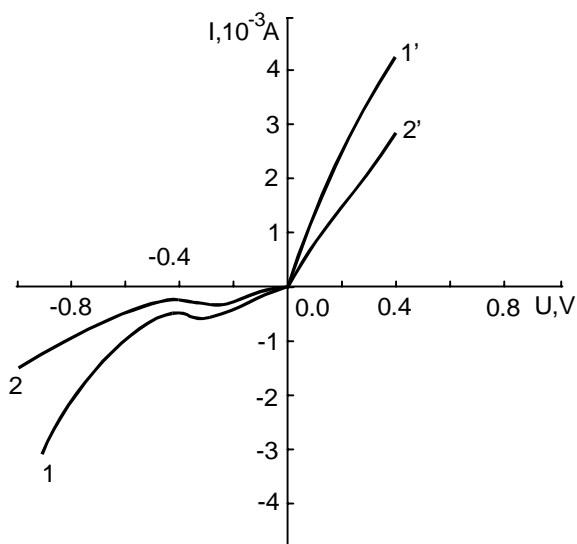
**Рис. 2.** X-променева дифрактограма шару CdS, який було одержано хімічним осадженням з розчину на підкладці зі скла.

шару CdS, хімічного осадженого з розчину у тому ж режимі на підкладку з чистого скла (рис. 2), він має нанокристалічну структуру. Піки на дифрактограмі, зображеній на рис. 2, зливаються в єдиний “пагорб”, який не можна розрізнити на фоні потужних піків CIS (рис. 1). Разом з цим дані РДС свідчать, що хімічний склад буферних шарів відповідає CdS.

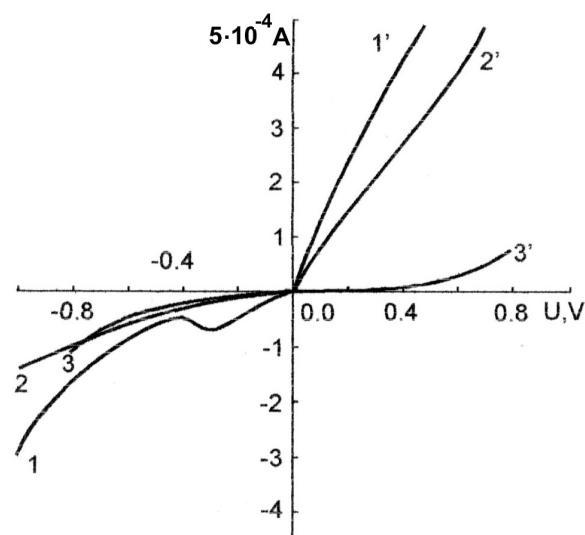
Оскільки вплив тонкого шару CdS на систему Mo/CIS/CdS є незаперечним [1-5], з метою аналізу цього впливу ми виконали дослідження електричних характеристик Mo/CIS та Mo/CIS/CdS.

Спочатку було виявлено, що нанесення CdS на CIS підвищує шаровий електроопір структури в

цілому. Більш детальну інформацію дали вольтамперні характеристики. Як вже згадувалося раніше [6], електроосаджені в потенціостатичному режимі при  $U_c = -0,6$  В плівки CIS вміщували в собі р-n-перехід. Пряма гілка ВАХ цих плівок (при позитивній полярності зонду) мала N-подібну форму, яка є типовою для тунельних діодів (рис. 3, криві 1,1'), але відрізнялася від останніх невеликою сублінійністю залежності струму I від напруги U в разі негативної полярності зонду. Після відпалів таких зразків Mo/CIS на повітрі при  $300^{\circ}\text{C}$  N-подібна форма гілки ВАХ зникала, що свідчило про зруйнування р-n-переходу в CIS через дифузійні та



**Рис. 3.** ВАХ структур Mo/CIS (криві 1,1') та Mo/CIS/CdS (криві 2,2'). Позитивній полярності підкладки та негативній полярності зонду відповідають  $V > 0$  (криві 1' та 2').



**Рис. 4.** ВАХ структур Mo/CIS/CdS: криві 1,1' – перед відпалом, криві 2,2' – після відпалу на повітрі при  $300^{\circ}\text{C}$ ; криві 3, 3' – після відпалу в аргоні при  $400^{\circ}\text{C}$ . Позитивній полярності підкладки та негативній полярності зонду відповідають  $V > 0$  (криві 1', 2' та 3').

окиснювальні процеси. Внаслідок відпалів структур Mo/CIS на повітрі при 400°C їх ВАХ ставали симетричними та лінійними, а значення електроопору, визначене за такими ВАХ, становило приблизно 1 Ом, що вказувало на появу в плівках значних кількостей електропровідних фаз  $Cu_xSe$  та  $In_2O_3$ .

Хоча нанесення плівок CdS на поверхню CIS призводило до підвищення електроопору системи, що пояснюється значним електричним опором сульфїду кадмію ( $R_{sh} = 10 \text{ МОм}$ ), форма ВАХ в цілому зберігалася (рис. 3, криві 2, 2'). Зменшувався час встановлення форми ВАХ до 1 с, що свідчило про зменшення впливу атмосферних газів на базовий шар, поверхня та межі зерен якого захищені сульфїдом кадмію імовірно так, як вказувалося в [4].

Відпал протягом 25 хвилин структури Mo/CIS/CdS на повітрі при 300°C також призводить до руйнування р-п-переходу всередині базового шару CIS, оскільки ВАХ втрачають N-подібну форму (рис. 4, криві 2, 2'). Ми пояснюємо спостережене взаємною дифузїєю атомів кадмію та міді крізь міжфазну поверхню CIS/CdS та окисненням цих шарів з утворенням фаз, що мають незначний електричний опір.

Відпал структури Mo/CIS/CdS при 400°C в атмосфері аргону призводить до симетричності ВАХ. Електричний опір структури збільшується. Спостерігається (рис. 4, криві 3, 3') руйнування вбудованого р-п-переходу в CIS, яке, ймовірно, пояснюється перекристалізаційними та дифузійними процесами в базовому та буферному шарах та створенням сполук, які мають малий електричний опір.

#### IV. Висновки

Тонкий шар сульфїду кадмію в структурі Mo/CIS/CdS за нормальних умов не приймає участі в побудові р-п-переходу з базовим шаром, але виконує роль хімічного буфера, оскільки знижує можливість проникнення чужорідних атомів з навколишнього середовища.

Під час технологічних операцій селенізації CIS та нанесення прозорого низькоомного оксиду ZnO, які проводяться за умов підвищених температур (300-400°C) в інертному середовищі, ймовірно, має місце інтердифузія кадмію та міді зі створенням на межах зерен міжфазної поверхні CIS/CdS напівпровідникових сполук, що мають великий електричний опір, а в повітрі на інтердифузїю також накладаються окиснювальні процеси. Тобто, за цих температур CdS втрачає свої буферні функції і не захищає базовий шар від температурного та інших енергетичних впливів. Тому в якості альтернативи для буферного шару CdS вважаємо за доцільне вибирати матеріал, який забезпечуватиме більшу стійкість приладової структури від деградації під впливом температури та окиснюючого середовища, що стане метою наших наступних досліджень.

**Клочко Н.П.** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;

**Копач Г.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

**Шкалето В.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент, старший науковий співробітник;

**Волкова Н.Д.** – кандидат хімічних наук, професор, зав. каф. екології та хімії.

- [1] L. Weinhardt, M. Morkel, Th. Gleim et al. Band alignment at the CdS/CuIn(S,Se)<sub>2</sub> heterojunction in thin film solar cells // *17 European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Munich, Germany, pp. 1261-1264 (2001).
- [2] S. Ould Saad, Z. Djebbour, D. Mencaraglia et al. // *17 European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Munich, Germany, pp. 1114-1117 (2001).
- [3] H.W. Schock. Solar cells based on CuInSe<sub>2</sub> and related components: recent progress in Europe // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **34**, pp. 19-26 (1994).
- [4] K. Ramanathan, R.N. Bhattacharya, J. Granata et al. Advances in the CIS research at NREL // *26<sup>th</sup> Photovoltaic Solar Cells Conference (PVSC)*, Anaheim, CA, pp. 319-322 (1997).
- [5] D. Braunger, D. Harikos, T. Walter, H.W. Schock. An 11.4% efficient polycrystalline thin film solar cell based on CuInS<sub>2</sub> with Cd-free buffer layer // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **40**, pp. 97-102 (1996).
- [6] N.P. Klochko, V.R. Kopach, V.O. Novikov et al. Structure and composition of CIS films electrodeposited under potentiostatic and potentiodynamic conditions // *Functional Materials*, **7**, (4(2)), pp. 843-847 (2000).
- [7] B.T. Boiko, A.I. Chernikov, P.A. Panchekha et al. Correction of XRD help data for phases of Cu-In-Se system // *Ukrainian Vacuum Society*, **3**, Part 3, pp. 161-164 (1977).

N.P. Klochko<sup>1</sup>, N.D.Volkova<sup>2</sup>, G.I. Kopach<sup>1</sup>, V.I. Shkalet<sup>1</sup>

## **Investigation of Cadmium Sulfide Buffer Layer Influence on Properties of Mo/CuInSe<sub>2</sub>/CdS System**

<sup>1</sup>*National Technical University (KhPI), 21, Frunze Str., 61002 Kharkiv, Ukraine*

<sup>2</sup>*National Aerospace University (KhAI), 17, Chkalov Str., 61070, Kharkiv, Ukraine*

*fax: 00-38-0572-400-601, E-mail: [kopach@kpi.kharkov.ua](mailto:kopach@kpi.kharkov.ua)*

As have been shown by means of investigation of chemical bath deposited cadmium sulfide (CdS) layer influence on structure and electrical properties of Mo/CIS/CdS system in which copper indium diselenide (CIS) film played a role of base layer in photovoltaic device was obtained by electrochemical deposition, under normal temperatures CdS fulfilled functions of a chemical buffer, that protected base layer from atmosphere. However, after Mo/CIS/CdS annealing in argon at 400<sup>0</sup>C and ever at 300<sup>0</sup>C on an air the protective properties of CdS lost that was experimentally discovered as a destruction of p-n-junction inserted inside CIS.