

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

Б.Т. Бойко, Г.С. Хрипунов, А.В. Меріуц, Е.П. Черних
Дослідження плівкових сонячних елементів ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au

*Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут",
вул. Фрунзе 216, Харків, 610026, Україна
Тел. 380-752-23-57-91 Факс 380-572-587003, E-mail: boyko@kpi.kharkov.ua*

Вперше шляхом аналітичної обробки експериментальних світлових вольт-амперних характеристик сонячних елементів ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au показано, що при проведенні «хлоридної» обробки максимальний коефіцієнт корисної дії спостерігається при товщині хлориду кадмію яка одночасно забезпечує досягнення мінімальних значень послідовного електроопору і щільності діодного струму насичення. Запропоновані фізичні механізми, які визначають ефективність проведення «хлоридної» обробки.

Ключові слова: плівкові сонячні елементи, коефіцієнт корисної дії, світлові вольт-амперні характеристики, вихідні параметри, діодні характеристики.

Стаття постуила до редакції 19.11.2004; прийнята до друку 30.05.2005.

I. Вступ

Обов'язковою технологічною операцією при виготовленні високоефективних плівкових сонячних елементів (СЕ) ІТО/CdTe/CdS/CdTe/Cu/Au є «хлоридна» обробка [1]. Якщо приладова структура формується вакуумним випаром, то «хлоридна» обробка здійснюється шляхом нанесення на поверхню CdTe шару CdCl₂ і наступного відпалу сформованої приладової структури на повітрі при температурі понад 400°C [2]. Така обробка призводить до збільшення коефіцієнта корисної дії (к.к.д.) СЕ в кілька разів [3]. Позитивний вплив «хлоридної» обробки зазвичай пов'язують з: рекристалізацією базового шару телуриду кадмію [4]; генерацією в базовому шарі акцепторних центрів Cl_{Te}-V_{Cd} [5]; зростанням часу життя генерованих під дією світла нерівноважних носіїв заряду [6].

Незважаючи на проведені численні експериментальні дослідження «хлоридної» обробки, більшість авторів наполягають на тому, що оптимальні технологічні рішення СЕ на основі CdS/CdTe будуть розроблені тільки після ідентифікації фізичних механізмів впливу «хлоридної» обробки на кристалічну й енергетичну структуру базових плівкових шарів усередині зерен (див., наприклад, [4]). Кристалічна й енергетична структура базового шару СЕ впливає на його ефективність через світлові діодні параметри [7]: щільність діодного струму насичення (J₀), коефіцієнт ідеальності діода (A), послідовний електроопір (R_n) і електроопір (R_ш), що шунтує. Таким чином дослідження впливу товщини шару CdCl₂ на світлові

діодні характеристики СЕ ІТО/CdTe/CdS/CdTe/Cu/Au є актуальним.

II. Експеримент

Для одержання лабораторних зразків СЕ ІТО/CdTe/CdS/CdTe/Cu/Au на підкладки зі скла із шаром ІТО товщиною 0,5 мкм термічним випаром у вакуумі при тиску 10⁻⁶ мм. рт. ст. послідовно осаджувалися плівки CdS і CdTe при температурах підкладки 200°C і 300°C відповідно. Товщина шару телуриду кадмію складала 4 мкм, товщина сульфиду кадмію – 0,35 мкм. На отриману приладову структуру термічним випаром при тиску 10⁻⁵ мм. рт. ст. наносилися плівки CdCl₂ без нагрівання підкладки. Потім здійснювався відпал приладової структури на повітрі при температурі 430°C протягом 25 хвилин. Для створення фронтальних електродів осаджувалися двохшарові плівки Cu-Au.

Вимір світлових вольт-амперних характеристик (ВАХ) отриманих СЕ ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au здійснювався в режимі освітлення АМ1.5 при потужності світлового випромінювання 100 мВт/см². Відповідно до еквівалентної схеми СЕ теоретична світлова ВАХ сонячного елемента залежить від діодних характеристик згідно з формулою [9]:

$$J_n = -J_f + J_0 \{ \exp[e(U_n + J_n R_n) / (A k T)] - 1 \} + (U_n - J_n R_n) / R_{sh} \quad (1)$$

де J_n – щільність струму скрізь навантаження; J_f – щільність фотоструму; e – заряд електрону; k – постійна Больцмана; T – температура сонячного елемента; U_n – спадання напруги на навантаженні.

Шляхом апроксимації експериментально

отриманих значень I_n і U_n , з величиною діапазонів товщини хлориду кадмію. К.к.д., вихідні

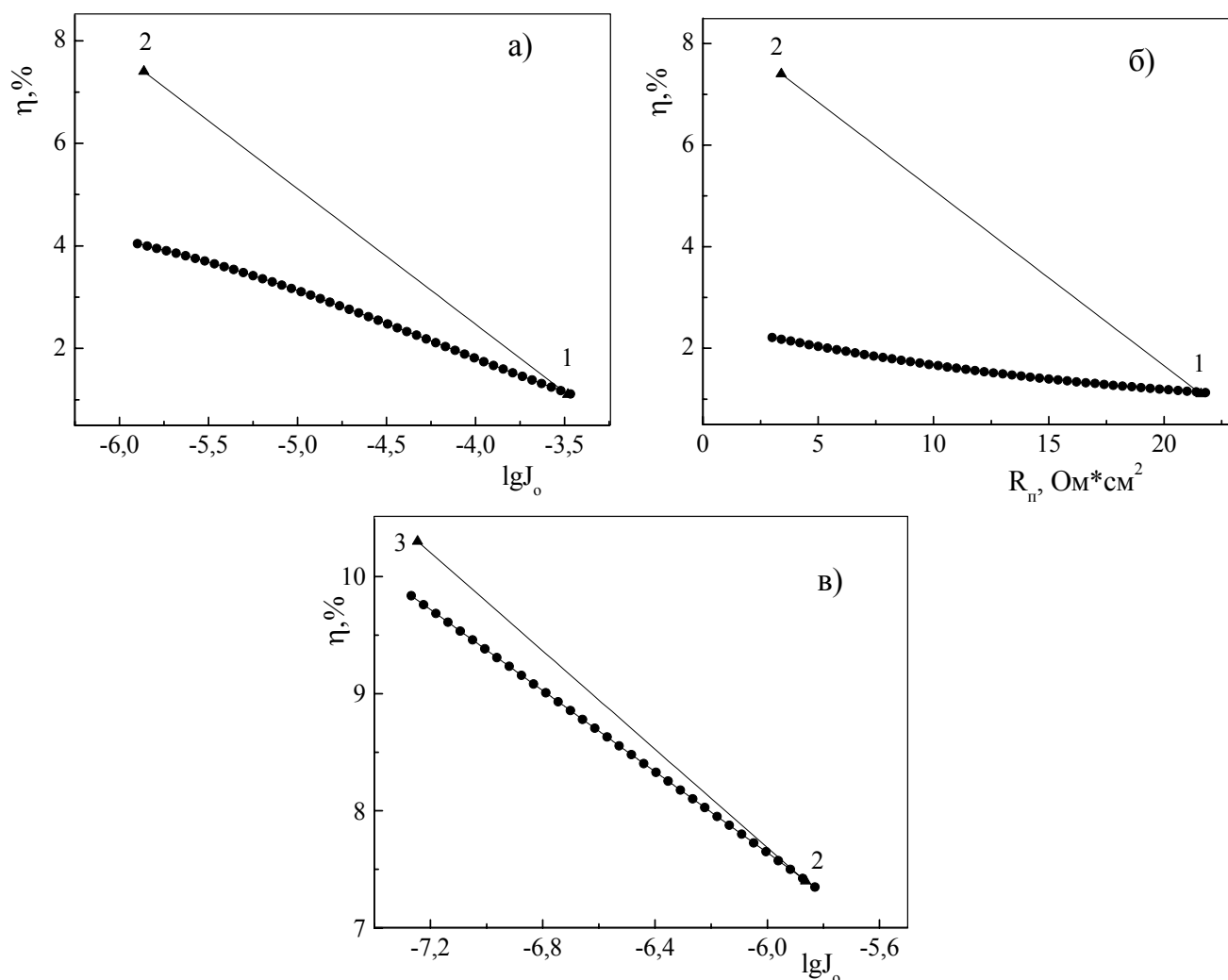


Рис. 1. Моделювання зростання ефективності СЕ ІТО/СdS/СdTe/Сu/Аu при збільшенні товщини шару СdCl₂ від 0 мкм до 0,06 мкм (а, б) і від 0,06 мкм до 0,35 мкм (в); 1,2,3 – зразки в таблиці 1; • – теоретична ефективність; 7 – експериментальна ефективність.

середньоквадратичного відхилення (G^2) не більш 10^{-7} теоретичним вираженням (1) визначалися вихідні параметри і світлові діодні характеристики СЕ. Для визначення кількісного внеску в зміну ефективності кожної світлової діодної характеристики відповідно до виразу (1) проводилося моделювання світлових вольт-амперних характеристик. Моделювання полягало у варіюванні у відповідних експериментальним значенням інтервалах світлових діодних характеристик.

III. Результати та обговорення

Були проведені дослідження світлових вольт-амперних характеристик СЕ ІТО/СdS/СdTe/Сu/Аu після проведення «хлоридної» обробки з використанням шару хлориду кадмію товщиною від 0 мкм до 1,2 мкм. У експериментальних зразків СЕ по характеру залежності к.к.д. від діодних характеристик можна виділити кілька характерних

параметри і діодні характеристики характерних зразків наведені в таблиці. Аналіз таблиці показує, що зростання товщини шару СdCl₂ від 0 мкм до 0,35 мкм призводить до збільшення ефективності СЕ від $\eta = 1,1\%$ до $\eta = 10,3\%$. Проведене чисельне моделювання впливу зміни світлових діодних характеристик на ефективність показало, що при збільшенні товщини сульфиду кадмію до 0,06 мкм зростання ефективності СЕ визначається зниженням щільності діодного струму насичення і послідовного електроопору. Дійсно промоделювати зростання ефективності від 1,1% до 7,4% (див. табл.), який спостерігається експериментально при цьому, тільки за рахунок одного з зазначених вище діодних параметрів не вдається (рис. 1 а,б). Подальше моделювання показало, що при збільшенні товщини СdCl₂ від 0,06 мкм до 0,36 мкм визначальний внесок у зростання к.к.д. СЕ ІТО/СdS/СdTe/Сu/Аu до 10,3% вносить зниження щільності діодного струму насичення. (рис. 1 в).

На наш погляд, ідентифіковані закономірності у

Таблиця

Вплив товщини шару хлориду кадмію на вихідні характеристики та діодні параметри СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au

Зразок		1	2	3	4
Товщина шару CdCl ₂ d _{CdCl₂} , мкм		0	0,06	0,35	1,20
Вихідні параметри	V _{xx} , мВ	379	640	774	713
	J _{кз} , мА/см ²	10,8	19,8	20,1	18,3
	FF, від,од,	0,277	0,583	0,660	0,410
	η, %	1,1	7,4	10,3	5,4
Діодні характеристики	R _п , Ом*см ²	21,6	3,4	2,8	13,2
	R _ш , Ом*см ²	83	507	954	200
	J _о , А/см ²	3,3*10 ⁻⁴	1,4*10 ⁻⁶	5,7*10 ⁻⁸	4,7*10 ⁻⁶
	A, від,од,	3,9	2,5	2,3	3,2
	J _{ф2} , мА/см ²	17,0	20,0	20,2	19,6
	G ²	8,6*10 ⁻⁸	2,5*10 ⁻⁹	7,0*10 ⁻⁹	3,0*10 ⁻⁸

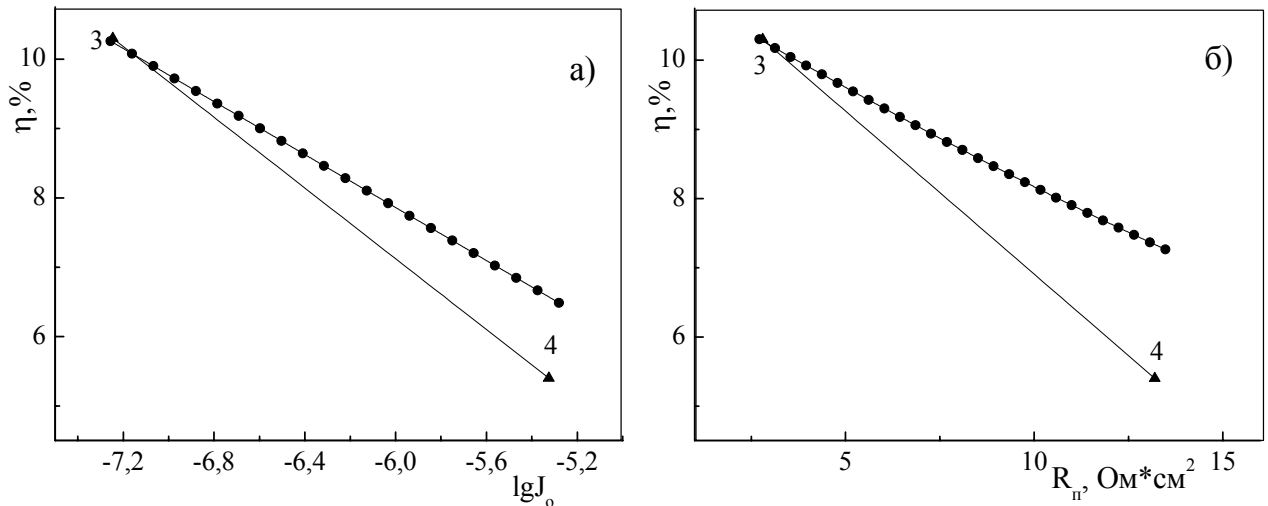


Рис. 2. Моделювання зниження ефективності СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au при збільшенні товщини шару CdCl₂ від 0,35 мкм до 1,20 мкм; 3, 4 – зразки в таблиці; • – теоретична ефективність; 7 – експериментальна ефективність.

впливі зміни діодних параметрів на зростання ефективності СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au при збільшенні товщини шару CdCl₂ до 0,35 мкм дозволяють запропонувати наступну кінетику процесу «хлоридної» обробки. На початку в результаті міжфазної взаємодії CdCl₂-CdTe відбувається зростання концентрації основних носіїв заряду за рахунок генерації електрично активних точкових дефектів Cl_{Te}-V_{Cd}. Це призводить до зниження послідовного опору, яке спостерігається експериментально. Потім, при досягненні необхідної концентрації хлору в об'ємі телуриду кадмію починається процес рекристалізації базового шару, що призводить до експериментально спостереженого зниження щільності діодного струму насичення за рахунок росту часу життя нерівноважних носіїв заряду в результаті зниження ступеня розвиненості зернограничної поверхні.

Подальше збільшення товщини шару хлориду кадмію від 0,35 мкм до 1,20 мкм призводить до зниження ефективності СЕ від 10,3% до 5,4% (табл.). Моделювання показало, що в основному це

обумовлено ростом щільності діодного струму насичення (рис. 2 а). При цьому, помітний внесок у зменшення ефективності вносить збільшення послідовного електроопору (рис. 2 б).

Зростання послідовного опору при збільшенні товщини шару CdCl₂, на перший погляд, виглядає парадоксально, тому що при цьому інтенсивність «хлоридної» обробки зростає. Проте, згідно [5], зростання концентрації хлору в базовому шарі телуриду кадмію здатне призводити до якісної еволюції електрично активних точкових дефектів: замість акцепторних рівнів, які утворюються комплексами Cl_{Te}-V_{Cd}, формуються ізо-електронні рівні, які утворюються комплексами 2Cl_{Te}-V_{Cd}, що і призводить до спостереженого експериментально зростання R_п. Зафіксоване експериментально зростання щільності діодного струму насичення, згідно [10], може бути обумовлено підвищенням рівня мікронапруги за рахунок зниження адгезії шару CdTe до CdS при інтенсифікації процесів рекристалізації, яке викликається надлишком хлору поблизу міжфазної поверхні CdS-CdTe.

IV. Висновки

Уперше показано, що при проведенні «хлоридної» обробки максимальний к.к.д. СЕ ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au визначається такою товщиною шару хлориду кадмію при якій одночасно досягається мінімальне значення послідовного опору і щільності діодного струму насичення. При цьому експериментально спостережена зміна інших діодних параметрів на к.к.д. істотно не впливає.

Ідентифіковані закономірності зміни діодних параметрів і к.к.д. дозволили запропонувати фізичні механізми впливу товщини шару хлориду кадмію на ефективність фотоелектричних процесів у СЕ

ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au. Мінімальне значення послідовного опору спостерігається при такій товщині шару хлориду кадмію, яка, забезпечуючи максимальну концентрацію акцепторних центрів $Cl_{Te}-V_{Cd}$, не викликає генерацію ізо-електронних точкових дефектів $2Cl_{Te}-V_{Cd}$. Мінімальна щільність діодного струму насичення спостерігається при такій товщині шару хлориду кадмію, яка, забезпечуючи максимально можливе зниження ступеня розвиненості зернограничної поверхні, не викликає суттєвого зростання рівня мікронапруги на міжфазній границі CdTe-CdS.

- [1] R. Bube. *Properties of Semiconductors Materials. Photovoltaic Materials.* vol. 1. Imperial College Press, USA, 281 p. (1999).
- [2] A. Romeo, A.N. Tiwari, D.L. Batzner, H. Zogg. Recrystallization in CdTe/CdS // *Proceeding of 1999 European Material Conference*, 1-4 June, Strasbourg (France), pp. 420-425 (2000).
- [3] K. Gurose, P.R. Edwards, D.P. Halliday. Materials aspect of CdTe/CdS solar cells // *Journal of Crystal Growth*, 197, pp. 733-742 (1999)
- [4] M. Terheggen, H. Heinrich, G. Kostorz, A. Romeo, A.N. Tiwari. Structural and chemical studies on CdTe/CdS thin film solar cells with analitic transmission electron microscopy // *Proceeding 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 22-26 October, Munich (Germany), pp. 1188-1191 (2001).
- [5] V. Valdna, J. Hiie. Efficiency limits of CdTe thin film solar cells // *Proceeding 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 22-26 October, Munich (Germany), pp. 1233-1235 (2001).
- [6] A. Sandhu, K. Kobayashi, T. Okamoto et al. Effect of CdCl₂ treatment conditions on the deep level density, carrier lifetime and conversion efficiency of CdTe thin film solar cells // *Proceeding Mat. Res. Soc. Symp.*, 16-20 April, San Francisco (USA), pp. H8.13.1-H8.13.6 (2001).
- [7] B.E. McCandless. CdS/CdTe solar cells proceeding cells // *Proceeding Mat. Res. Soc. Symp.*, 16-20 April, San Francisco (USA), pp. H1.6.1-H1.6.12 (2001).
- [8] G. Khrypunov, B. Boyko, O. Chernykh, A. Meriuts. The simulation of diode parameters influence on photovoltaic characteristics on the Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells // *Proceeding 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 22-26 October, Munich (Germany), pp. 1140-1142 (2001).
- [9] H.S. Rauschenbach. Solar Cell Array design "*The principles and Technology of photovoltaic Energy Conversion*". Litton Educational Publishing, New York, 350 p. (1980).
- [10] X. Wu, J.C. Keame, R.G. Dhere et al. 16.5%-Efficient CdS/cdTe polycrystalline thin-film solar cells // *Proceeding 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 22-26 October, Munich (Germany), pp. 995-999 (2001).

B.T. Boyko, G.S. Khrypunov, A.V. Meriuts, O.P.Chernykh

The Investigation ITO/Cds/CdTe/Cu/Au Thin Film Solar Cells

National Technical University "Kharkov polytechnical institute"
21, Frunze Str., Kharkov, 61000, Ukraine
Tel. 380-752-23-57-91 Fax 380-572-587003 E-mail: boyko kpi.kharkov.ua

By use modeling experimental light current-voltage characteristics of the ITO/CdS/CdTe/Cu/Au thin film solar cells was shown, that after CdCl₂ treatment the maximal efficiency is observed at the CdCl₂ thickness, which provides the minimal values of series resistance and diode saturation current density simultaneously. The physical mechanisms which determine ITO/CdS/CdTe/Cu/Au thin film solar cells efficiency after CdCl₂ treatment are offered.