

УДК 621.315.592

DOI:10.26661/2071-3789-2019-1-41-12

Коломеец Анна Геннадиевна, доцент, кандидат физико-математических наук.
Хрипко Сергей Леонидович, заведующий кафедрой, доктор технических наук

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАБОТЫ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

запорожская государственная инженерная академия

Рассмотрено влияние различных способов получения тонких пленок теллурида кадмия на коэффициент полезного действия (к.п.д.) солнечных элементов на их основе. Сделан прогноз о возможности повышения к.п.д. таких элементов вплоть до теоретического максимума.

Ключевые слова: теллурид кадмия, тонкие пленки, солнечный элемент, к.п.д., p-n переход, ширина запрещенной зоны

Теллурид кадмия ($CdTe$) является весьма перспективным материалом для создания эффективных тонкопленочных солнечных элементов (СЭ) благодаря оптимальной ширине запрещенной зоны (1,5 эВ) и большим значениям коэффициента поглощения [1-3].

Исследовали различные фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) на основе $CdTe$, а именно, ФЭП на барьере Шоттки, на гомо- и гетеропереходах, в сочетании с Cu_2Te , CdS и прозрачным проводящим оксидом индия-олова (ИТО). Наилучшие результаты получены для СЭ на основе гетеропереходов $n-CdS/p-CdTe$ [3].

На рис. 1 показана зонная диаграмма тонкопленочного СЭ на основе гетероперехода $n-CdS/p-CdTe$. Одним из методов исследования зонной диаграммы является метод профилирования по глубине (sputter depth profiling) гетероперехода [4].

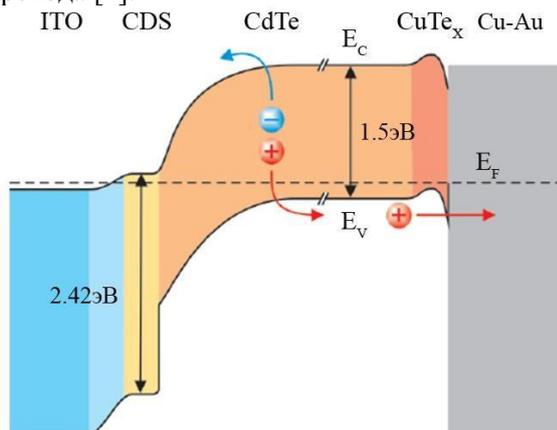


Рисунок 1 – Зонная диаграмма тонкопленочного солнечного элемента на основе гетероперехода $n-CdS/p-CdTe$

Проведенные исследования [4,5] показали, что на границе гетероперехода нет разрыва зоны проводимости.

На сегодняшний день наибольшее значение напряжения холостого хода для СЭ на основе $CdS/CdTe$ составляет около 1,0 В [5]. СЭ на основе гетеросистемы $CdS/CdTe$ бывают двух конфигураций: «тыльной» и «фронтальной». На рис. 2 представлено схематическое изображение поперечного сечения тонкопленочного СЭ на основе гетеросистемы $CdS/CdTe$ в этих конфигурациях. При «тыльной» конфигурации сперва формируется контакт прозрачного проводящего оксида (transparent conducting oxide или TCO) и заканчивается непрозрачным металлическим контактом. При «фронтальной» конфигурации слои формируются обратным чередованием.

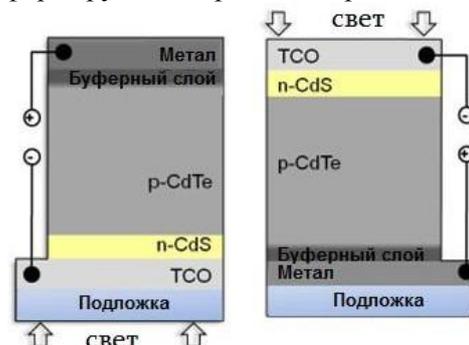


Рисунок 2 – Схематическое изображение поперечного сечения тонкопленочного СЭ на основе гетеросистемы $CdS/CdTe$ в «тыльной» (слева) и «фронтальной» (справа) конфигурациях

Порядок роста слоев имеет важное значение, так как от него зависят как желательные, так и нежелательные химические реакции и процессы диффузии между слоями. Так, при «фронтальной» конфигурации в процессе термообработки происходит нежелательная диффузия металла в слой $CdTe$ и CdS , что оказывает отрицательное влияние на характеристики гетероперехода $CdS/CdTe$. Поэтому более предпочтительными являются СЭ «тыльной» конфигурации, которые имеют более высокую эффективность преобразования.

Формирование СЭ «тыльной» конфигурации на основе $CdTe$ начинается с осаждения слоя ТСО, который служит в качестве фронтального контакта. Слой ТСО обычно осаждают методом магнетронного распыления. Для осаждения его базового слоя используют различные методы, которые подробно описаны в работах [5,6]. Среди этих методов осаждения наиболее перспективными, обеспечивающими большие значения эффективности преобразования являются метод вакуумного физического осаждения и метод сублимации из закрытого объема. Эти методы осаждения схематически представлены на рис. 3.

Вакуумное физическое осаждение (physical vapor deposition или PVD) относится к низкотемпературным методам осаждения (рис. 3а). Осаждение пленок $CdTe$ из паровой фазы происходит на основе обратимой равновесной реакции $Cd + 0,5Te_2 \rightleftharpoons CdTe$ между парами кадмия, теллура и твердым веществом из $CdTe$. Как следствие, $CdTe$ может осаждаться путем совместного испарения из элементарных источников кадмия и теллура путем прямой сублимацией из источника $CdTe$. Конгруэнтная сублимация соединения $CdTe$ фиксирует состав газовой фазы для осаждения из источника $CdTe$, а относительно низкое давление паров $CdTe$ по сравнению с элементарными кадмием и теллуrom способствует осаждению однофазных твердых пленок в широком диапазоне температуры подложки.

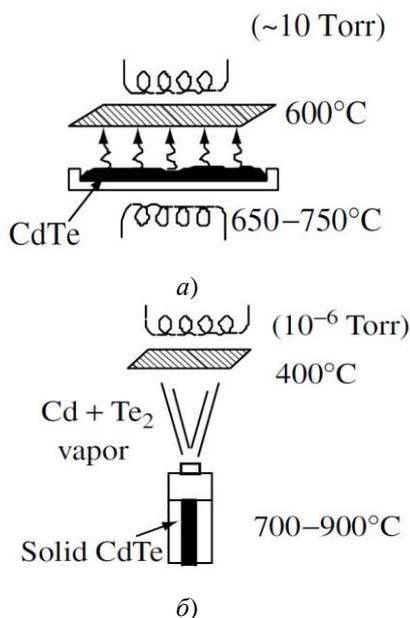


Рисунок 3 – Схематические представления методов для осаждения тонкопленочных слоев $CdTe$: а) физическое осаждение из паровой фазы (PVD) и б) сублимация из закрытого объема (CSS)

Наиболее используемым является метод сублимации соединения $CdTe$, который осуществляется из открытого тигля или эффузионной ячейки Кнудсена. При эффузионном испарении скорость осаждения и однородность осаждаемых компонентов, поступающих на подложку, контролируются температурой источника и подложки, геометрией эффузионной ячейки, расстоянием между источником и подложкой, а также давлением [6].

При температуре подложки ~ 100 °С коэффициенты прилипания кадмия и теллура близки к единице. При более высоких температурах подложки коэффициенты прилипания уменьшаются, что приводит к более низкой скорости осаждения. Это определяет предел температуры подложки 400 °С при осаждении $CdTe$. Пленки демонстрируют доминирующую (111) ориентацию. Средний размер зерен пленок зависит от толщины пленки и температуры подложки, например для пленок толщиной 2,0 мкм средний диаметр зерен составляет около 100 нм при температуре подложки 100 °С. Увеличение температуры подложки сопровождается возрастанием среднего размера зерен. Процесс вакуумного физического осаждения подробно описан в работах [5,6].

Сублимация из закрытого объема (closed-space sublimation или CSS) в отличие от метода вакуумного физического осаждения относится к высокотемпературным методам формирования пленок $CdTe$ (рис. 3б). Процесс осаждения осуществляется при температурах подложки выше 500 °С. Как было отмечено, в вакууме при таких температурах происходит реиспарение кадмия и теллура с поверхности растущего слоя $CdTe$. Процесс реиспарения может быть исключен, если операцию осаждения выполнять при давлении $\sim 133,322$ Па. Повышение давления от $133,322 \cdot 10^{-6}$ Па до 133,322 Па приводит к снижению диффузионного переноса компонентов от источника к подложке. Поэтому, для обеспечения нормальных скоростей роста пленки источник и подложку располагают очень близко друг к другу.

В технологии CSS исходный материал $CdTe$ помещают в держатель, имеющий такую же площадь, что и подложка. Источник и подложка отделены друг от друга при помощи изолирующей прокладки для обеспечения разности температур. Процесс осаждения обычно выполняют в среде инертных газов, таких как аргон или неон. Небольшое парциальное давление кислорода, по-видимому, имеет решающее значение для получения высококачественных пленок $CdTe$.

Пленки, полученные при температуре свыше 550 °С, имеют поликристаллическую структуру, зерна которой ориентированы хаотично и имеют средний размер порядка 1-2 мкм, сравнимый с толщиной пленки. Процесс сублимации из закрытого объема подробно описан в работах [5,6].

Наилучшие показатели эффективности СЭ получают при формировании базового слоя *CdTe* методом сублимации из закрытого объема.

Исходя из вышеприведенных литературных данных выполняем анализ преимуществ и недостатков тонкопленочных солнечных элементов на основе *CdTe*.

Преимущества: радиационная стойкость, что делает их востребованными для космического применения; возможность достижения больших значений эффективности (больше чем 30 %); малый расход полупроводниковых материалов (в сто раз меньше, чем для кремниевых СЭ); большой срок эксплуатации СЭ (25 лет и более); возможность промышленного производства СЭ с использованием рулонной технологии; малое потребление энергии на производство; более короткий период окупаемости; возможность использования простых и дешевых подложек (стекло, тонкая металлическая фольга); возможность создания СЭ на гибких полиамидных подложках и существенное снижение массы (более чем на 95 %) по сравнению с СЭ на основе кремния; достижение рекордных значений электрической мощности, вырабатываемой на единицу массы приборной структуры (для военного и космического использования).

Недостатки тонкопленочных СЭ на основе *CdTe*: использование компонентов, представляющих угрозу для окружающей среды, что требует разработки дополнительной техно-

гии для утилизации СЭ после их срока эксплуатации; ограниченное количество кадмия и теллура для их применения в тераваттной энергетике.

Заключение. Несмотря на тот факт, что метод сублимации из закрытого объема является значительно более сложным и дорогостоящим, чем метод физического осаждения из паровой фазы, образцы тонкопленочных солнечных элементов на основе теллурида кадмия, полученные методом CSS, в подавляющем большинстве случаев демонстрируют намного большие значения коэффициента полезного действия, чем образцы, полученные вторым методом. Кроме того, метод сублимации из закрытого объема позволяет более легко получать гетеропереходы *CdS-CdTe*, обладающие еще более высоким значением коэффициента полезного действия. Поскольку теллурид кадмия отличается наибольшим разрывом между практически достигнутым максимальным коэффициентом полезного действия солнечных элементов на его основе и теоретическим максимумом коэффициента полезного действия по сравнению с другими полупроводниками, существуют большие возможности для увеличения коэффициента полезного действия солнечных элементов на основе *CdTe*, и в частности, тонкопленочных солнечных элементов. В этой связи большие перспективы наблюдаются в усовершенствовании тонкопленочных солнечных элементов на основе гетеропереходов *CdS-CdTe*. Кроме того, в таких гетеропереходах отсутствует разрыв зоны проводимости. Это позволяет сделать предположение, что перспективным может оказаться поиск оптимального соотношения толщин слоев двух полупроводников в этой гетеропаре.

Библиографический список

1. **Bonnet, D.** Cadmium Telluride-Material for Thin Film Solar Cells [Text] / D. Bonnet, P. V. Meyers// J. Mater. Res. – 1998. – Vol. 13, No. 10. – P. 2740-2753.
2. **Meyer, P. V.** Technical and Economic Optimization for CdTe PV at the Turn of the Millennium [Text] / P. V. Meyer // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. – 2000. – Vol. 8. – P. 161-169.
3. **Фонаш, С.** Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики [Текст] / С. Фонаш; под ред. Т. Коутса, Дж. Микина. – М. : Мир, 1988. – 306 с.
4. **Fritsche, J.** Utilization of sputter depth profiling for the determination of band alignment at polycrystalline CdTe/CdS heterointerfaces [Text] / J. Fritsche, T. Schulmeyer, D. Kraft and etc. // Applied Physics Letters. – 2002. – Vol. 81. – P. 2297-2299.
5. **Fritsche, J.** Band energy diagram of CdTe thin film solar cells [Text] / J. Fritsche, D. Kraft, A. Thißen and etc. // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 252. – P. 403-404.
6. **Burst, J. M.** CdTe solar cells with open-circuit voltage breaking the 1 V barrier [Text] / J. M. Burst, J. N. Duenow, D. S. Albin and etc. // Nature Energy 1. – 2016. – Article number: 16015.
7. **Джордан, Д. Ф.** Некоторые экономические вопросы, связанные с созданием тонкопленочных элементов [Текст] / Д. Ф. Джордан. – Солнечная энергетика. – М. : Мир, 1979. – С. 296-313.
8. **Lindquist, P. F.** Critical Materials Problems in Energy Production [Text] / P. F. Lindquist, R. H. Bube // J. Electrochem. Soc. – 1972. – Vol. 119. – P. 936-941.

9. **Материаловедение и проблемы энергетики** [Текст] / под ред. Г. Либовица, М. Уиттингем. – М. : Мир, 1982. – 585 с.
10. **Колтун, М. М.** Солнечные элементы [Текст] / М. М. Колтун. – М. : Наука, 1987. – 191 с.

Коломоєць Ганна Геннадієвна, кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри мікроелектроніки інформаційних технологій, Запорізька державна інженерна академія (Україна, Запоріжжя). E-mail: kolombozgia@gmail.com

Хрипко Сергій Леонідович, доктор технічних наук, завідувач кафедри мікроелектроніки інформаційних технологій, Запорізька державна інженерна академія (Україна, Запоріжжя). E-mail: meis.feeit@gmail.com

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК Телуриду кадмію НА ЕФЕКТИВНІСТЬ РОБОТИ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Розглянуто вплив різних способів одержання тонких плівок телуриду кадмію на коефіцієнт корисної дії сонячних елементів на їх основі. Зроблено прогноз про можливість підвищення коефіцієнта корисної дії таких елементів аж до теоретичного максимуму.

Ключові слова: телурид кадмію, тонкі плівки, сонячний елемент, коефіцієнт корисної дії, p-n перехід, ширина забороненої зони

Kolomoets' Hanna, candidate of physical and mathematical science, Associate Professor of Department of the Microelectronics of Information Technologies, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail kolombozgia@gmail.com

Khripko Sergey, doctor of technical science, the Head of Department of the the Microelectronics of Information Technologies, Zaporizhzhia State Engineering Academy (Ukraine, Zaporizhzhia). E-mail: meis.feeit@gmail.com

INFLUENCE OF TECHNOLOGY OF RECEIPT OF THIN-FILMS OF CADMIUM TELLURIDE ON EFFICIENCY OF WORK OF SUN ELEMENTS ON THEIR BASIS

The influence of different methods of production Cadmium Telluride thin-films on efficiency coefficient of solar elements on their base is observed. The prognosis about possibility of efficiency coefficient increasing up to the theoretical maximum is made. Different photo-electric transformers investigated on the basis of CdTe, namely, photo-electric transformers on the Schottky barrier, on homo- and heterotransitions, in combination with Cu₂Te, CdS and transparent conducting oxide of indium-tin (ITO). The best results are got for sun elements on the basis of heterotransitions of n-dS/p-CdTe. Solar elements on the basis of heterosystem of CdS/CdTe are two configurations: "back" and "frontal". At "back" configuration at first the contact of transparent conducting oxide (transparent conducting oxide or TCO) is formed and ends with an opaque metallic contact. The order of height of layers matters very much, because on him both desirable and undesirable chemical reactions, and processes of diffusion, depend between layers. So, during "frontal" configuration in the process of heat treatment there is undesirable diffusion of metal in the layer of CdTe and CdS that renders negative influence on descriptions of heterotransition of CdS/CdTe. Therefore more preferable are solar elements of "back" configuration, which have higher efficiency of transformation. Telluride of cadmium differs in a most break between practically attained maximal efficiency coefficient of sun elements on its basis and by theoretical a maximum of efficiency coefficient as compared to other semiconductors; Its are exist large possibilities for the increase of efficiency coefficient of sun elements on the basis of CdTe, and in particular, thin-filmed sun elements. So large prospects are observed in the improvement of thin-filmed sun elements on the basis of heterotransitions of CdS-CdTe. In addition, the break of area of conductivity absents in such heterotransitions that compels to do supposition of about prospectivity search of optimal correlation of thicknesses of layers of two semiconductors in this heteropair.

Key words: efficiency coefficient, solar element, thin films, cadmium telluride, p-n transition, value of band gap.

Стаття надійшла до редакції 15.02.2019 р.
Рецензент, проф. Т.В. Критська