

## Гнучкі сонячні елементи на основі базових шарів CdTe, отриманих методом магнетронного розпилення

Г.С. Хрипунов, Г.І. Копач\*, Р.В. Зайцев, А.І. Доброжан, М.М. Харченко

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 21,  
61002 Харків, Україна

(Одержано 15.12.2016; в отредактированной форме – 27.04.2017; опубліковано online 28.04.2017)

Досліджено кристалічну структуру та оптичні властивості полікристалічних шарів CdTe, отриманих методом нереактивного магнетронного розпилення при постійному струмі на поліімідних плівках. В результаті аналітичної обробки світлових вольт-амперних характеристик отримані значення вихідних параметрів гнучких тонкоплівкових сонячних елементів на їх основі. Показано, що проведення «хлоридної» обробки шарів CdTe, отриманих при  $T_n < 300$  °C, сприяє фазовому переходу в'юртцит-сфалерит та знижує коефіцієнт пропускання плівок на 20-40 % в інфрачервоній області спектру, не змінюючи значення ширини забороненої зони CdTe. Охолодження гетеросистеми ІТО/CdS до кімнатної температури перед нанесенням базового шару CdTe, винесення на повітря та послідовний нагрів до необхідної температури підкладки у вакуумі призводять до зростання значень напруги холостого ходу та коефіцієнту корисної дії досліджених гнучких сонячних елементів ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au.

**Ключові слова:** Телурид кадмію, Сонячний елемент, Магнетронне розпилення, Плівки, «Хлоридна» обробка.

DOI: [10.21272/jnep.9\(2\).02008](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02008)

PACS numbers: 81.05.Dz, 81.15.Cd

### 1. ВСТУП

Основними техніко-економічними показниками сонячних елементів (СЕ) космічного призначення є коефіцієнт корисної дії (ККД), ступінь стійкості фотоелектричних характеристик до радіації, величина електричної потужності, що виробляється на одиницю ваги (приведена потужність) та собівартість. З точки погляду радіаційної стійкості та економічності, тонкоплівкові СЕ з базовим шаром CdTe є альтернативою приладовим структурам на основі монокристалічного Si і GaAs, що зазвичай використовуються задля електрозабезпечення космічних апаратів. Сонячні елементи на основі полікристалічних шарів CdTe с ККД до 16,5 %, як правило, мають «тильну» конфігурацію [1], тобто формуються на прозорих підкладках, через які світло надходить до базового шару. Такі СЕ характеризуються низькими значеннями приведеної потужності, так як в якості прозорої підкладки в конструкції СЕ зазвичай використовується скляна пластина, мінімальна товщина якої із-за необхідності забезпечення механічної міцності не може бути менше кількох міліметрів. В результаті вага підкладки становить 98 % ваги всієї приладової структури. Останнім часом активно розробляються гнучкі СЕ, в яких в якості підкладок використовуються поліімідні плівки. Таке конструктивно-технологічне рішення дозволяє монтувати гнучкі СЕ на поверхнях лобих форм та досягати величини приведеної потужності у декілька раз вище, ніж у традиційних СЕ. Одним з етапів розробки ефективних гнучких ФЕП є створення економічної промислової технології виготовлення плівкових гетеросистем «тильної» конфігурації: поліімідна плівка, прозорий електрод, шар «широкозонного вікна» CdS та базовий шар CdTe. В якості такої технології пер-

спективно використовувати широко впроваджений у виробництво метод нереактивного магнетронного розпилення на постійному струмі. У [2] запропоновані фізико-технологічні режими осадження тонких плівок CdTe методом магнетронного розпилення на постійному струмі, які знижують рівень енергозатрат для отримання тонких напівпровідникових шарів в конструкції СЕ на основі телуриду кадмію.

Таким чином є актуальними експериментальні дослідження кристалічної структури, оптичних характеристик базових шарів CdTe, отриманих методом нереактивного магнетронного розпилення при постійному струмі на поліімідних плівках, та вихідних параметрів гнучких тонкоплівкових сонячних елементів на їх основі.

### 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для отримання лабораторних зразків СЕ ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au спочатку на поліімідні плівки фірми Upilex (товщиною 12.5 мкм) методом магнетронного розпилення на постійному струмі осаджувались шари ІТО. При розпиленні використовувалась мішень, яка містить спресовану механічну суміш порошків  $\text{In}_2\text{O}_3$  (90 ваг. %) і  $\text{SnO}_2$  (10 ваг. %) напів-провідникової чистоти. Формування шарів ІТО товщиною 0.3 мкм здійснювалось в атмосфері аргону при тиску 0.8 Па. Електричні параметри плазмового розряду становили: напруга на магнетроні 500 В, густина струму розряду 12,6 мА/см<sup>2</sup>. Температура підкладки  $T_n = 300$ -350 °C. Ці режими магнетронного розпилення дозволяють отримувати шари ІТО на поліімідних підкладках з оптимальними електричними та оптичними властивостями. Далі на шари ІТО осаджувались плівки CdS при тиску аргону

\* [gkopach@ukr.net](mailto:gkopach@ukr.net)

0,8 Па и  $T_n = 270-280$  °С (електричні параметри плазмового розряду становили: напруга на магнетроні 550-600 В, густина струму плазмового розряду 2.8 мА/см<sup>2</sup>). Досліджені СЕ, в яких базові шари телуриду кадмію були отримані двома способами:

1. Шар CdTe відразу вирощувався на плівках CdS/ITO при  $T_n = 280-320$  °С без проміжного охолодження підкладки та порушення вакууму (Зразки 1);

2. Підкладка з шарами CdS/ITO охолоджувалась до кімнатної температури і виносилась на повітря. Після повернення до робочого об'єму вакуумної камери гетеросистеми CdS/ITO нагрівались до  $T_n = 280-320$  °С, при яких формувався базовий шар CdTe (Зразки 2).

Для отримання шарів телуриду кадмію методом магнетронного розпилення на постійному струмі використовувались наступні електричні параметри плазмового розряду: напруга на магнетроні 650-700 В, густина струму плазмового розряду 4.2 мА/см<sup>2</sup>.

Отримані гетеросистеми ITO/CdS/CdTe підлягали «хлоридній» обробці [3]. Для цього на шари CdTe без розігріву підкладки, термічним випарюванням при тиску  $5.3 \cdot 10^{-3}$  Па наносились плівки CdCl<sub>2</sub>. Отримані гетеросистеми ITO/CdS/CdTe/CdCl<sub>2</sub> відпалювались на повітрі в замкнутому об'ємі при температурі 430 °С протягом 25 хв. Після травлення відпалених гетеросистем у розчині бромметанолу на їх поверхні термічним випарюванням наносились двошарові електричні контакти Cu-Au. Потім проводився відпал сформованих СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au на повітрі при температурі 200 °С протягом 20 хв.

Для дослідження впливу «хлоридної» обробки на структурні та оптичні характеристики базових шарів СЕ методом магнетронного розпилення на постійному струмі при приведених вище фізико-технологічних режимах конденсації отримані гетеросистеми ITO/CdTe на поліімідних підкладках без шару «широкозонного вікна» CdS.

Структура плівок телуриду кадмію досліджувалась рентгендіфрактометричними методами. Проводився автоматичний запис рентгенівських спектрів при  $\theta-2\theta$  скануванні за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-4 з кроком 0.01-0.02 градуса в  $K_\alpha$ -випромінюванні кобальтового аноду. Для точного визначення фазового складу плівок CdTe використовувалася метод «косих» зйонок, при яких в процесі  $\theta-2\theta$  сканування проводилось виявлення та реєстрація дифракційних відображень від тих площин сфалеритної і в'юртцитної модифікації телуриду кадмію, які з причин текстуровання зразків не виявляються при викладеному вище способі реєстрації.

Оптичні дослідження шарів CdTe проводились за допомогою спектрофотометра СФ-2000. Ширина забороненої зони тонких плівок визначалась шляхом розрахунку залежності коефіцієнта поглинання від довжини хвилі  $\alpha(\lambda)$  за допомогою формули Бугера-Ламберта:

$$T = (1 - R) \cdot e^{-\alpha \cdot t}, \quad (1)$$

де  $T$  – коефіцієнт пропускання;  $R$  – коефіцієнт відбиття;  $t$  – товщина плівки.

Екстраполяція лінійної ділянки залежності  $(\alpha \cdot h\nu)^2 = f(h\nu)$  (де  $h$  – постійна Планка,  $\nu$  – частота) до перетину з віссю енергії  $h\nu$ , дозволяє визначити ширину забороненої зони.

Вимірювання світлових вольт-амперних характеристик (ВАХ) одержаних СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au проводилось в режимі освітлювання АМ1.5. Шляхом аналітичної обробки світлових ВАХ визначались вихідні параметри і світлові діодні характеристики досліджених сонячних елементів: густина струму короткого замикання ( $J_{кз}$ ), напруга холостого ходу ( $U_{хх}$ ), фактор заповнення ( $FF$ ) світлової ВАХ і, в остаточному підсумку, – коефіцієнт корисної дії ( $\eta$ ) [4]:

$$\eta = (J_{кз} \cdot U_{хх} \cdot FF) / P_b, \quad (2)$$

де  $P_b = 100$  мВт/см<sup>2</sup> – потужність падаючого сонячного випромінювання.

Згідно з еквівалентною схемою СЕ [4] кількісними характеристиками фотоелектричних процесів є світлові діодні характеристики СЕ: густина діодного струму насичення  $J_0$ , густина фотоструму  $J_\phi$ , коефіцієнт ідеальності діода  $A$ , послідовний опір  $R_n$  і шунтуючий опір  $R_{ш}$ , які розраховуються на одиницю площі СЕ. Зв'язок ефективності СЕ зі світловими діодними характеристиками у неявному вигляді описується теоретичною світловою вольт-амперною характеристикою (ВАХ) СЕ [5]:

$$J_n = -J_\phi + J_0 \{ \exp [e(U_n - J_n R_n) / (A \cdot k \cdot T)] - 1 \} + (U_n - J_n R_n) / R_{ш}, \quad (3)$$

де  $J_n$  – густина струму, що протікає через навантаження,  $e$  – заряд електрона,  $k$  – постійна Больцмана,  $T$  – температура СЕ,  $U_n$  – падіння напруги на навантаженні.

Шляхом апроксимації експериментальних значень  $I_n$  і  $U_n$ , теоретично розрахованими за (3), визначено вихідні параметри, світлові діодні характеристики і ефективність СЕ.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Досліджена кристалічна структура та оптичні властивості гетеросистем ITO/CdTe, сформованих на поліімідних плівках при різних температурах підкладки ( $T_n = 280-320$  °С). Товщина базових шарів телуриду кадмію, отриманих методом магнетронного розпилення на постійному струмі, становила 4 мкм, як і в тонкоплівкових СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au [6], в яких базові шари CdTe конденсувались методом вакуумного випаровування.

Типова рентгендіфрактограма шарів телуриду кадмію, отриманих на поліімідних підкладках з підшаром ITO при  $T_n = 280-300$  °С, має пік на куті  $35.41^\circ$ , що відповідає відбиттю сімейства площин (222) шару ITO. Відбиття на куті  $2\theta = 27.55^\circ$  може належати як відбиттю (002) в'юртцитної фази, так і відбиттю (111) сфалеритної модифікації телуриду кадмію. На основі аналізу рентгендіфрактограм можна стверджувати, що отримані шари CdTe характеризуються високим рівнем текстурованості, тому встановити точний фазовий склад не вдається.

На рис. 1 приведено типову рентгендіфрактограму шарів телуриду кадмію, отриманих на

поліімідних підкладках з підшаром ІТО при  $T_n = 300-320$  °С. Пік на куті  $35.41^\circ$  відповідає відбиттю сімейства площин (222) шару ІТО. Виявлені відбиття на кутах  $2\theta = 27.54^\circ$  та  $45.88^\circ$  можуть належати як відбиттю (002) і (110) в'юрцитної фази, так і відбиттю (111) і (220) сфалеритної фази CdTe. Найвищий пік на куті  $54.31^\circ$  – характерний відбиттю (311) сфалериту. Методом «косих» зйонок було встановлено відсутність гексагональної модифікації в таких шарах CdTe. Таким чином, можна стверджувати, що в досліджених плівкових гетероструктурах CdTe/ІТО/поліімід базові шари телуриду кадмію, вирощені при більш високих температурах підкладки ( $T_n = 300-320$  °С), мають стабільну кубічну модифікацію.

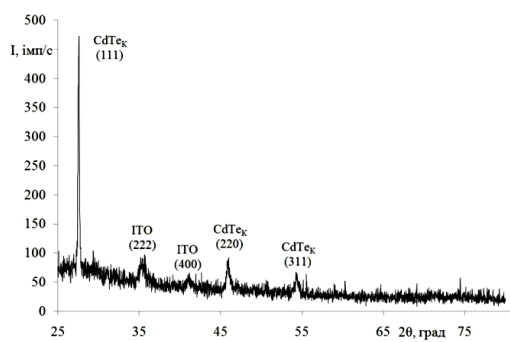


Рис. 1 – Типова рентгендифрактограма плівкових гетеросистем CdTe/ІТО/поліімід ( $T_n = 300-320$  °С)

Після «хлоридної» обробки плівок CdTe в досліджених гетеросистемах CdTe/ІТО/поліімід на рентгендифрактограмах спостерігаються всі піки, що відносяться до стабільної кубічної модифікації телуриду кадмію. У випадку плівок CdTe, отриманих при  $T_n < 300$  °С, проведення «хлоридної» обробки сприяє фазовому переходу в'юрцит-сфалерит. Таким чином всі досліджені базові шари CdTe містять тільки стабільну кубічну модифікацію.

Досліджено вплив «хлоридної» обробки на прозорість базових шарів CdTe. Спектральні залежності коефіцієнту пропускання плівок CdTe товщиною 2.2-2.5 мкм, отриманих на скляних підкладках методом неактивного магнетронного розпилення при постійному струмі, до та після проведення «хлоридної» обробки наведені рис. 2.

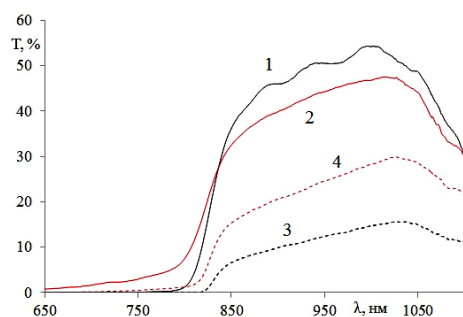


Рис. 2 – Спектральні залежності коефіцієнту пропускання плівок CdTe до «хлоридної» обробки (1, 2) та після «хлоридної» обробки (3, 4)

В шарах телуриду кадмію до «хлоридної» обробки спостерігається сильне поглинання в діапазоні дов-

жин хвиль 400-700 нм та різкий край полоси поглинання в діапазоні 750-850 нм. В інфрачервоній області спектру прозорість плівок складає на рівні 45 %. Після проведення «хлоридної» обробки коефіцієнт пропускання даних зразків знижується на 20-40 %, що свідчить про збільшення ступеню поглинання світла в інфрачервоній області спектру. Ширина забороненої зони телуриду кадмію до та після «хлоридної» обробки складала 1.5 eV.

Досліджені фотоелектричні властивості гнучких сонячних елементів поліімід/ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au тильної конфігурації. Світлові вольт-амперні характеристики типових сонячних елементів з базовими шарами CdTe, отриманих в різних фізико-технологічних режимах конденсації (Зразки 1 та Зразки 2), приведені на рис. 3.

Шляхом аналітичної обробки експериментальних світлових вольт-амперних характеристик визначені вихідні та діодні параметри виготовлених СЕ (табл. 1).

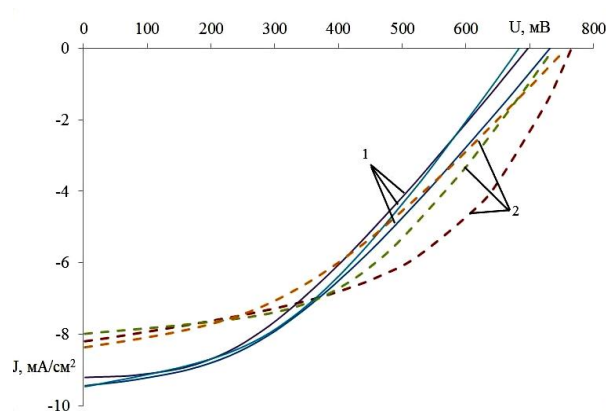


Рис. 3 – Типові світлові ВАХ гнучких СЕ ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au з базовими шарами CdTe типу: Зразки 1 та Зразки 2

Таблиця 1 – Вихідні параметри та світлові діодні характеристики гнучких СЕ ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au з базовими шарами CdTe типу: Зразки 1 та Зразки 2

Вихідні параметри та світлові діодні характеристики	Зразки 1	Зразки 2
$J_{кз}$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	9,4	8,2
$U_{хх}$ , мВ	731	765
$FF$ , відн. од.	0,38	0,49
ККД, %	2,6	3,1
$J_f$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	10,1	8,4
$R_n$ , Ом·см <sup>2</sup>	39,76	7,12
$R_{ш}$ , Ом·см <sup>2</sup>	605,19	369,06
$A$ , відн. од.	2,2	4,3
$J_0$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$

Результати дослідження вихідних параметрів та світлових діодних характеристик гнучких СЕ ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au свідчать, що попереднє охолодження гетеросистем ІТО/CdS, винесення на повітря та нагрів їх у вакуумі до температури підкладки перед нанесенням шару телуриду кадмію, сприяють

досягненню більш високих значень напруги холостого ходу  $U_{xx} = 765$  мВ, фактору заповнення навантажувальної світлової вольт-амперної характеристики  $FF = 0.49$  відн. од. та коефіцієнту корисної дії  $\eta = 3.1\%$  (Зразки 2). При цьому, у Зразків 1, які не підлягали попередньому охолодженню перед нанесенням шару CdTe вихідні параметри становили  $U_{xx} = 731$  мВ,  $FF = 0.38$  відн. од.,  $\eta = 2.6\%$ . Зростання коефіцієнту корисної дії у Зразків 2 викликано збільшенням значення напруги холостого ходу та фактором заповнення світлової вольт-амперної характеристики, а також суттєвим зменшенням послідовного опору. Зразки 1 відрізняються більш високим значенням густини струму короткого замикання та густини фотоструму.

Більш високі значення ККД Зразків 2, можливо, пов'язані з взаємодією кисню повітря з полікристалічним шаром CdS/ITO/поліімід та утворенням окисних сполучень на границях зерен напівпровідника. При нагріві даної гетероструктури до температур осадження базового шару CdTe ( $T_n = 300-320$  °C) на протязі 25-30 хв відбувається рекристалізація структури шару «широкозонного вікна» CdS і в результаті зменшення негативного впливу дрібнокристалічного дефектного шару на міжфазній границі CdS/CdTe на кристалічну структуру зростаючого базового шару та збільшення розміру зерна в шарах CdTe аналогічно [7].

#### 4. ВИСНОВКИ

Досліджені гетеросистеми ITO/CdTe отримані на гнучкій поліімідній підкладці методом магнетронного розпилення на постійному струмі. Визначено оптимальні фізико-технологічні режими отримання базових шарів телуриду кадмію стабільної кубічної модифікації на поліімідній плівці: напруга на магнетроні 650-700 В, густина струму плазмового розряду 4.2 мА/см<sup>2</sup>, температура підкладки 300 °C, тиск аргону 0.8 Па. Показано, що проведення «хлоридної» обробки шарів CdTe, отриманих при  $T_n < 300$  °C, сприяє фазовому переходу в'юрцит-сфалерит та знижує коефіцієнт пропускання плівок на 20-40 % в інфрачервоній області спектру, не змінюючи значення ширини забороненої зони матеріалу.

Досліджені фотоелектричні властивості гнучких сонячних елементів поліімід/ITO/CdS/CdTe/Cu/Au тильної конфігурації, отриманих методом магнетронного розпилення на постійному струмі. Показано, що охолодження гетеросистеми ITO/CdS перед нанесенням шару CdTe, винос на повітря та послідовний нагрів у вакуумі до необхідної температури підкладки призводять до зростання значень коефіцієнту корисної дії та напруги холостого ходу сонячного елемента. Вихідні параметри таких сонячних елементів:  $U_{xx} = 765$  мВ,  $J_{ks} = 8.2$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 0.49$  відн. од. та  $\eta = 3.1\%$ .

### Гибкие солнечные элементы на основе базовых слоев CdTe, полученных методом магнетронного распыления

Г.С. Хрипунов, Г.И. Копач, Р.В. Зайцев, А.И. Доброжан, Н.М. Харченко

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Кирпичова, 21, 61002 Харьков, Украина*

Исследованы кристаллическая структура и оптические свойства поликристаллических слоев CdTe, полученных методом неактивного магнетронного распыления при постоянном токе на полиимидных пленках. В результате аналитической обработки световых вольт-амперных характеристик получены значения выходных параметров гибких тонкопленочных солнечных элементов на их основе. Показано, что проведение «хлоридной» обработки слоев CdTe, выращенных при  $T_n < 300$  °C, способствует фазовому переходу в'юрцит-сфалерит и снижает коэффициент пропускания пленок на 20-40 % в инфракрасной области спектра, не изменяя при этом значения ширины запрещенной зоны CdTe. Охлаждение гетеросистемы ITO/CdS до комнатной температуры перед нанесением базового слоя CdTe, вынос на воздух и последующий нагрев до заданной температуры подложки в вакууме приводят к увеличению значений напряжения холостого хода и коэффициента полезного действия исследованных гибких солнечных элементов ITO/CdS/CdTe/Cu/Au.

**Ключевые слова:** Теллурид кадмия, Солнечный элемент, Магнетронное распыление, Пленки, «Хлоридная» обработка.

### Flexible Solar Cells are Based on Underlying Layers of CdTe Obtained by Magnetron Sputtering

G.S. Khrypunov, G.I. Kopach, R.V. Zaitsev, A.I. Dobrozhan, M.M. Harchenko

*National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 21, Kyrpychov Str., 61002 Kharkiv, Ukraine*

The paper describes investigate of crystal structure and optical characteristics of the base layers CdTe, obtained by non-reactive magnetron sputtering at a direct current on polyimide films, and output parameters the flexible thin film solar cells based on them. Conducting "chloride" treatment layers of CdTe, obtained at  $T < 300$  °C, promotes phase transition wurtzite-sphalerite and reduces film transmittance of 20-

40 % in the infrared region of the spectrum without changing band gap of the material. Cooling ITO/CdS layers to room temperature before CdTe deposition, removal of the air and subsequent heating in vacuum to the desired temperature of the substrate leads to an increase of the energy conversion efficiency and open circuit voltage of the ITO/CdS/CdTe/Cu/Au flexible solar cell.

**Keywords:** Cadmium telluride, Solar cell, Magnetron sputtering, the Films, "Chloride" treatment.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. X. Wu, J. C. Keane, *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (17th EU PVSEC)*, 995 (München: 2001).
2. G.S. Khrypunov, G.I. Kopach, *Sens. Elektron. Mikrosist. Tehnol.* **13** No3, 58 (2016).
3. N.M. Kharchenko, G.S. Khripunov, T.A. Li, *JPSE* **6** No 3-4, 128 (2008).
4. M.D. Archer, R. Hill, *Clean electricity from photovoltaics*. (London: Imperial College Press: 2001).
5. S.S. Hegedus, W.N. Shafarman, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **12**, 155 (2004).
6. A. Romeo, D.L. Batzner, *Proceedings of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (16th EU PVSEC)*, 843 (Glasgow: 2000).
7. H. Li, X. Liu, *Sol. Energy* **115**, 603 (2015).