

06;12

Фотоэлектрические преобразователи на варизонных гетероструктурах $Cd_xZn_{1-x}S/Cu_2S$

© М.Н. Левин, В.Н. Семенов, О.В. Остапенко

Воронежский государственный университет
E-mail: levin@lev.vsu.ru

Поступило в Редакцию 18 января 2002 г.

Предложена конструкция фотоэлектрических преобразователей для наземного использования на основе гетероструктуры $Cd_xZn_{1-x}S/Cu_2S$. Разработана технология формирования варизонных гетероструктур $Cd_xZn_{1-x}S/Cu_2S$ пиролизом аэрозолей водных растворов тиокарбамидных комплексов.

В настоящее время вопросы разработки конструкции и выбора материалов для формирования тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) считаются в достаточной мере решенными. Однако широкомасштабное производство ФЭП с оптимальным соотношением стоимости, эффективности и надежности сдерживается отсутствием приемлемой технологии.

Данная работа посвящена разработке технологии формирования гетероструктур $SnO_2/Cd_xZn_{1-x}S/Cu_2S$ для тонкопленочных ФЭП, основанной на пиролизе аэрозолей водных растворов тиокарбамидных комплексов соответствующих металлов.

Зонная диаграмма трехслойной структуры $SnO_2/Cd_xZn_{1-x}S/Cu_2S$ представлена на рис. 1.

Толстыми линиями изображена гетероструктура, построенная по известным литературным данным [1,2]. Тонкими линиями отмечены пределы изменения этой диаграммы, обусловленные режимами формирования слоя Cu_2S и заменой слоя CdS слоем $Cd_xZn_{1-x}S$.

Выбранная технология позволяет формировать слои $Cd_xZn_{1-x}S$ с меняющимся по толщине составом, создавая тем самым варизонные структуры с тянущим полем по всей толщине барьерного слоя. Расширение области разделения генерируемых светом электронно-дырочных пар увеличивает фототок и повышает эффективность ФЭП.

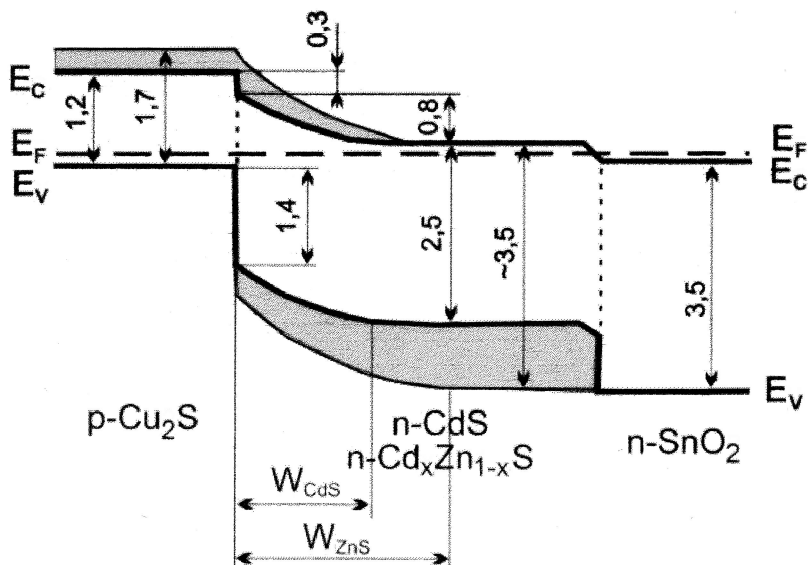


Рис. 1. Энергетическая диаграмма тонкопленочной гетероструктуры $\text{SnO}_2/\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{Cu}_2\text{S}$, где E_C — дно зоны проводимости; E_V — потолок валентной зоны; E_F — уровень Ферми; W — ширина области пространственного заряда. Значения энергии даны в eV.

При формировании варизонного слоя расширяется поглощаемая в нем часть солнечного спектра, что также повышает эффективность фотопреобразования.

Представленная структура формируется последовательным нанесением слоев $\text{SnO}_2/\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{Cu}_2\text{S}$ на подложки из кварцевого стекла. С внешней стороны на слой Cu_2S электрохимическим способом последовательно осаждаются слои меди и цинка для обеспечения омического контакта к низкоомному слою Cu_2S . Требования к слою SnO_2 определяются необходимостью обеспечить оптимальное сочетание высокой оптической прозрачности с высокой электропроводностью электронного типа. Работа выхода из слоя $n^+-\text{SnO}_2$ должна быть не ниже, чем из контактирующего с ним слоя $n-\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, чтобы не допустить возникновения барьера для собираемых фотоэлектронов.

Длинноволновая (красная) часть спектра поглощается в „узкозонном“ слое Cu_2S гетероперехода $p^+-\text{Cu}_2\text{S}-n-\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. Требованием к слою Cu_2S является стехиометрия состава, что необходимо для обеспечения высоких значений потенциального барьера на границе со слоем $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ и соответственно напряжения холостого хода при сохранении низкого последовательного сопротивления ФЭП. Все слои рассматриваемой гетероструктуры пропускают инфракрасную часть солнечного спектра, которая достигает металлического слоя, покрывающего Cu_2S , частично поглощаясь в нем, а частично отражаясь и выходя из ФЭП.

Изготовление тыльно-барьерных ФЭП на основе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ начинается с формирования на химически чистой кварцевой подложке прозрачного проводящего слоя SnO_2 пиролизом при $T \sim 700-750$ К растворов SnCl_4 , распыляемых с легирующими добавками солей Cu , Sb или Mn . Сопротивление формируемого слоя составляет $5-10 \Omega/\text{cm}^2$, а оптический коэффициент пропускания во всей видимой области солнечного спектра не ниже 90%. На поверхности этого слоя формируют пленку $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ толщиной $3-4 \mu\text{m}$ методом пульверизации водного раствора смешанных в определенном соотношении CdCl_2 , ZnCl_2 и $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. Температура подложки поддерживается на уровне $600-680$ К. Установлено, что в получаемых водных растворах образуются нейтральные тиокарбамидные комплексы $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2\text{Cl}_2]$, пиролитическое разложение которых приводит к формированию слоев сульфидов металлов на подложке. Осажденные пленки характеризуются высоким качеством адгезии к подложкам.

Слои Cu_2S формировались распылением растворов хлорида меди и тиомочевины при температуре подложки 550 К в молярном соотношении этих компонентов $1:3$. В этом случае в растворе образуется координационное соединение $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_3\text{Cl}]$, термическое разложение которого способствует осаждению слоев, наиболее близких к составу чистого Cu_2S [3]. Оптическая ширина запрещенной зоны таких слоев составляла ~ 1.7 eV. Оптические характеристики пленок квазибинарной системы $\text{CdS}-\text{ZnS}$ плавно изменяются при вариациях состава. Зависимости оптической ширины запрещенной зоны слоя и его проводимости от состава твердого раствора при переходе от чистого CdS к чистому ZnS отличается от линейных, как это показано на рис. 2.

Увеличение ширины запрещенной зоны с ростом концентрации Zn в сплаве приводит к повышению напряжения холостого хода U_{oc} ФЭП

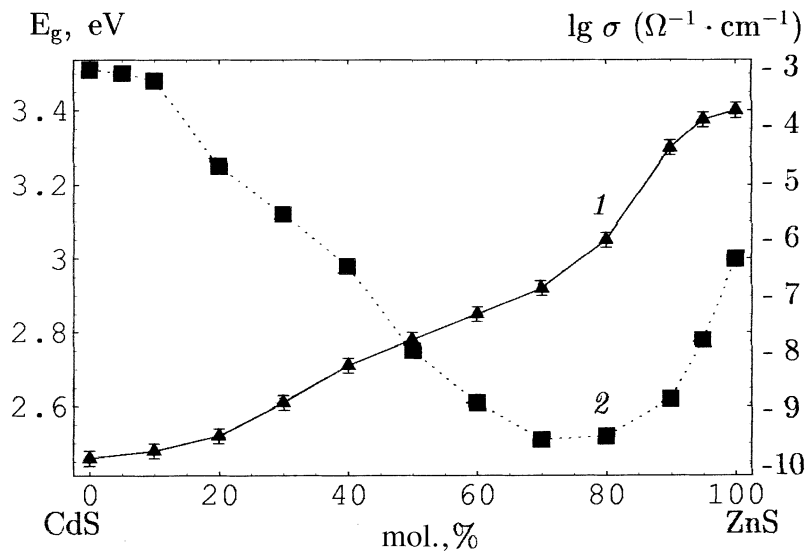


Рис. 2. Зависимости ширины запрещенной зоны (1) и удельной электропроводности (2) от состава пленок квазибинарной системы CdS–ZnS.

на основе Cu_2S — $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, однако сопровождается уменьшением тока короткого замыкания I_{sc} . Зависимость электропроводности пленки от ее состава имеет минимум вблизи состава $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$, что можно объяснить увеличением концентрации дефектов, на которых происходит рассеяние носителей тока. Действительно, по данным [4], для пленок системы CdS–ZnS в интервале концентраций ZnS от 0 до 70 mol.% характерна вюрцитная структура, а при концентрации выше 70 mol.% наблюдается переход в сфалеритную структуру. Совокупность этих результатов свидетельствует в пользу образования непрерывного ряда твердых растворов в системе CdS–ZnS, что позволяет формировать слои $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ с меняющимся по толщине составом, создавая варизонные структуры с тянущим полем по всей толщине барьерного слоя.

Эффективность фотопреобразования оценивалась по произведению U_{oc} на I_{sc} при освещении ФЭП имитирующим солнечный спектр глобаром с интегральной мощностью излучения $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$. Напряжение холостого хода и ток короткого замыкания для лучших

образцов составляли соответственно $U_{oc} = 450$ mV и $I_{sc} = 15$ mA/cm². Достигнутые значения U_{oc} и I_{sc} дают оценку коэффициента полезного действия ФЭП $\sim 7\%$.

Представленные результаты свидетельствуют о возможности использования технологии формирования гетероструктур SnO₂/Cd_xZn_{1-x}S/Cu₂S пиролизом аэрозолей водных растворов тиокарбамидных комплексов соответствующих металлов для производства тонкопленочных ФЭП наземного использования с приемлемым соотношением эффективности и стоимости.

Список литературы

- [1] Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы. М.: Мир, 1986. 435 с.
- [2] Савелли М., Буньо Дж. Проблемы создания фотоэлементов на основе Cu₂S/CdS. М.: Энергоиздат, 1982. 345 с.
- [3] Семенов В.Н., Наумов А.В. // Журнал неорганической химии. 2001. Т. 46. В. 3. С. 427–431.
- [4] Семенов В.Н., Авербах Е.М., Угай Я.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26. В. 10. С. 2030–2032.