

# Структурные механизмы оптимизации фотоэлектрических свойств пленочных гетеросистем CdS/CdTe

© Г.С. Хрипунов<sup>†</sup>

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,  
61002 Харьков, Украина

(Получена 24 января 2005 г. Принята к печати 3 февраля 2005 г.)

Проведены сопоставительные исследования влияния „хлоридной“ обработки пленочных гетеросистем CdS/CdTe на выходные характеристики солнечных элементов *ITO/CdS/CdTe/Cu/Au* и кристаллическую структуру базового слоя CdTe. Были предложены структурные механизмы, определяющие изменение эффективности фотоэлектрических процессов в пленочных солнечных элементах *ITO/CdS/CdTe/Cu/Au* при изменении толщины слоя CdCl<sub>2</sub> в процессе проведения хлоридной обработки. Впервые рентгенодифрактометрическим методом доказано, что в процессе хлоридной обработки происходит трансформация метастабильной гексагональной фазы теллурида кадмия в стабильную кубическую модификацию. Это обеспечивает существенное улучшение фотоэлектрических свойств пленочных гетеросистем CdS/CdTe.

## 1. Введение

Кардинальное решение энергоэкологических проблем может быть достигнуто за счет широкомасштабного использования в наземных условиях экологически чистых возобновляемых источников энергии — фотоэлектрических преобразователей солнечного излучения [1]. В настоящее время эффективность лучших лабораторных образцов пленочных солнечных элементов (СЭ) на основе CdS/CdTe приближается к эффективности традиционно используемых СЭ на основе монокристаллического кремния [2]. В то же время низкие затраты на материалы и электроэнергию делают пленочные СЭ более экономичными [3].

С точки зрения физики твердого тела СЭ на основе CdS/CdTe представляют собой новые объекты — многослойные поликристаллические пленочные гетероструктуры. Развитая зернограничная поверхность базового слоя теллурида кадмия и высокие температуры получения таких приборных структур обуславливают существенное влияние межфазного взаимодействия на их эффективность [3]. Обязательной технологической операцией при изготовлении высокоэффективных пленочных СЭ на основе CdS/CdTe является „хлоридная“ обработка [2]. В процессе такой обработки, в результате межфазного взаимодействия базового слоя с хлоридом кадмия происходит увеличение эффективности СЭ в 5–6 раз [3]. Одной из основных причин роста эффективности СЭ является увеличение времени жизни неосновных носителей заряда [4], которое обычно связывают с зафиксированным экспериментально уменьшением степени развитости и пассивацией зернограничной поверхности слоя теллурида кадмия [5,6]. В то же время структурные изменения, происходящие внутри зерна, практически не анализируются. Это сдерживает дальнейшую оптимизацию конструктивно-технологических решений пленочных СЭ на основе CdS/CdTe [2]. Таким образом, исследование структурных механизмов опти-

мизации в процессе хлоридной обработки фотоэлектрических свойств пленочных гетеросистем (ГС) CdS/CdTe, с одной стороны, решает конкретную прикладную задачу, а в другой — представляет интерес для физического материаловедения нового класса твердотельных объектов.

## 2. Эксперимент

Для получения лабораторных образцов СЭ *ITO/CdS/CdTe/Cu/Au* в вакуумной камере на подложки из стекла со слоем *ITO* (indium-tin oxide) толщиной 0.5 мкм термическим испарением при температуре 200°C осаждались пленки CdS толщиной 0.4 мкм. Затем без нарушения вакуума при температуре подложки 300°C осаждались пленки CdTe толщиной 4 мкм. После этого проводилась хлоридная обработка базовых слоев. Для этого на поверхность слоя CdTe в вакуумной камере термическим испарением без нагрева подложки наносились пленки CdCl<sub>2</sub>. Полученные гетеросистемы *ITO/CdS/CdTe/CdCl<sub>2</sub>* подвергались отжигу на воздухе в закрытом объеме при температуре 430°C в течение 25 мин. После травления отожженных гетеросистем в растворе бромметанола для удаления побочных продуктов межфазного взаимодействия на поверхности CdTe термическим испарением формировались двухслойные электрические контакты Cu–Au.

Коэффициент полезного действия СЭ ( $\eta$ ) и выходные параметры СЭ: напряжение холостого хода  $U_{oc}$ , плотность тока короткого замыкания  $I_{sc}$ , фактор заполнения световой ВАХ ( $FF$ ) определялись из световой ВАХ, измеренной при мощности светового потока 100 Вт/см<sup>2</sup>.

Для выявления структурных особенностей базовых слоев теллурида кадмия, до и после хлоридной обработки, был использован следующий комплекс методик съемки и регистрации дифракционных спектров [7,8].

1. Автоматическая запись дифракционного спектра при непрерывном  $2\theta$ -сканировании в интервале углов  $2\theta = 20–120^\circ$  с фокусировкой по Бреггу–Брентано в

<sup>†</sup> E-mail: khrip@ukr.net

излучении медного анода. При такой съемке дифракционную картину формируют зерна, отражающие плоскости  $[hkl]$  которых расположены параллельно поверхности образца.

2. Методика так называемых „косых“ съемок, при которых в излучении железного анода методом  $\theta/2\theta$ -сканирования проводились обнаружение и поточечная регистрация дифракционных отражений от тех плоскостей сфалеритной и вюрцитной модификации теллурида кадмия, которые не обнаруживаются при способе регистрации, изложенном выше из-за текстурированности образца. Для этого образец поворачивался относительно первоначального положения на соответствующий угол (угол между плоскостью, которая формировала наиболее интенсивный дифракционный максимум при фокусировке по Бреггу–Брентано, и заданной плоскостью). Использование более мягкого рентгеновского излучения позволяет увеличить угловое расстояние между дифракционными максимумами.

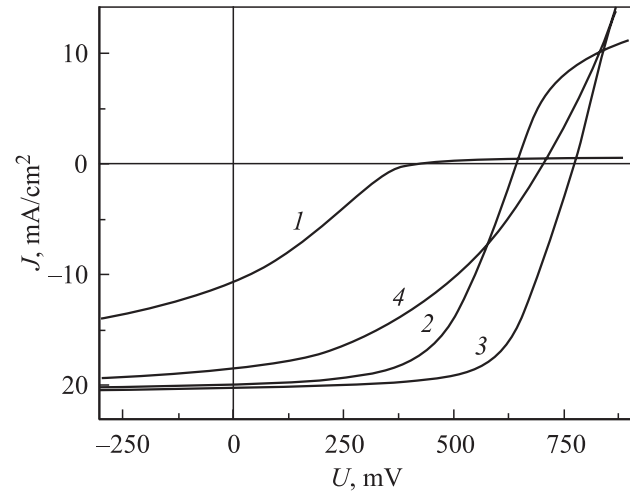
3. Поточечная регистрация профилей дифракционных пиков методом  $\omega$ -сканирования для определения степени рассеивания текстуры, выражаемой через полуширину дифракционного профиля (в градусах) на  $\omega$ -кривой.

Прецизионное определение периода решетки проводилось с использованием экстраполяционной функции  $(\cos^2 \theta / \sin \theta) + (\cos^2 \theta / \theta)$  [9].

### 3. Результаты и их обсуждение

Были проведены измерения световых ВАХ СЭ  $ITO/CdS/CdTe/Cu/Au$ , полученных с использованием слоя хлорида кадмия различной толщины (рис. 1). По характеру зависимости выходных характеристик и эффективности от толщины  $CdCl_2$  можно выделить три характерных интервала. Рост толщины слоя  $CdCl_2$  до 0.06 мкм приводит к увеличению эффективности СЭ от  $\eta = 1.1\%$  до  $\eta = 7.4\%$  (рис. 1, кривые 1 и 2), что в равной степени обусловлено увеличением всех выходных параметров. При увеличении толщины слоя  $CdCl_2$  от 0.06 до 0.35 мкм эффективность СЭ увеличивается от  $\eta = 7.4\%$  до  $\eta = 10.3\%$  за счет роста напряжения холостого хода и фактора заполнения световой ВАХ (рис. 1, кривые 2 и 3). Дальнейшее увеличение толщины слоя хлорида кадмия от 0.35 до 1.20 мкм приводит к снижению эффективности СЭ от 10.3 до 5.4%, что обусловлено уменьшением фактора заполнения световой ВАХ (рис. 1, кривые 3 и 4).

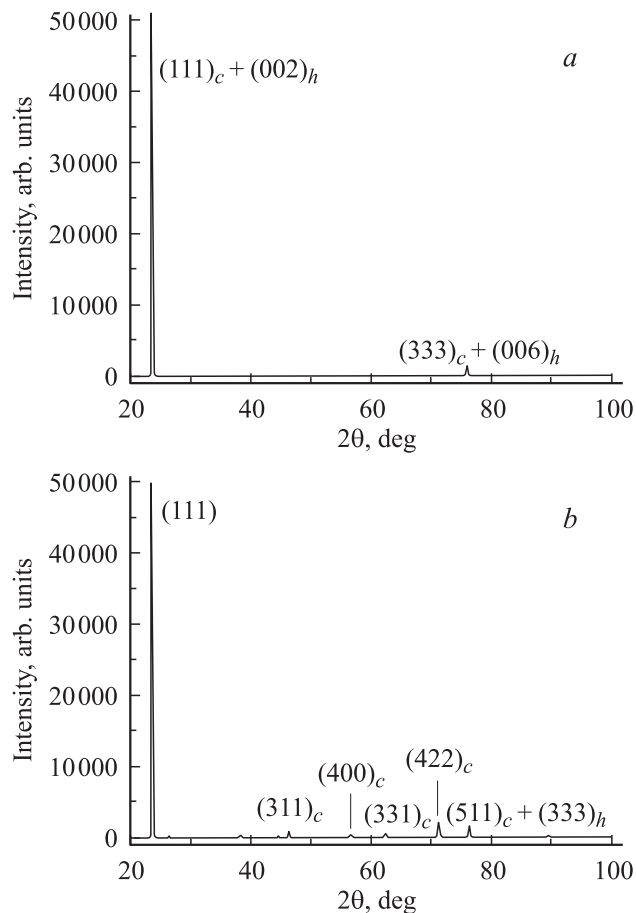
На дифрактограмме ГС  $ITO/CdS/CdTe$ , полученной при фокусировке по Бреггу–Брентано, до хлоридной обработки выявляются два дифракционных максимума на углах  $2\theta = 23.56^\circ$  и  $2\theta = 75.92^\circ$  (рис. 2, а). Согласно таблице ASTM 15-0770, эти отражения можно идентифицировать как отражения от плоскостей (111) и (333) кубической фазы CdTe, что свидетельствует о текстурированности базового слоя. Осью текстуры является направление [111], степень рассеивания текстуры составила  $10^\circ$ . Так как на дифрактограмме ГС  $ITO/CdS/CdTe$



**Рис. 1.** Влияние толщины слоя  $CdCl_2$  на световые ВАХ СЭ  $ITO/CdS/CdTe/Cu/Au$ . 1 — слой  $CdCl_2$  отсутствует:  $V_{oc} = 400$  мВ,  $J_{sc} = 10.7$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 0.280$ ,  $\eta = 1.19\%$ ; 2 — толщина  $CdCl_2$  0.06 мкм:  $V_{oc} = 645$  мВ,  $J_{sc} = 19.0$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 0.576$ ,  $\eta = 7.4\%$ ; 3 — толщина  $CdCl_2$  0.35 мкм:  $V_{oc} = 773$  мВ,  $J_{sc} = 20.1$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 0.670$ ,  $\eta = 10.3\%$ ; 4 — толщина  $CdCl_2$  1.20 мкм:  $V_{oc} = 702$  мВ,  $J_{sc} = 19.0$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 0.414$ ,  $\eta = 5.5\%$ .

не удалось зафиксировать отражение от слоя сульфида кадмия, производилось также измерение дифрактограммы ГС  $ITO/CdS$ . Обнаружено, что пленки CdS обладают гексагональной модификацией и текстурированы в направлении [0002]. Методами растровой микроскопии поперечного скола приборной ГС  $ITO/CdS/CdTe$  показано, что слои CdTe и CdS имеют столбчатую структуру. При этом размер зерен CdTe определяется размером зерен CdS. Таким образом, возникновение текстуры в базовых слоях обусловлено ориентированным ростом CdTe на текстурированных слоях CdS. В соответствии с [1] столбчатая структура базового слоя позволяет существенно уменьшить негативное влияние зернограничной поверхности на фотоэлектрические процессы. Однако СЭ  $ITO/CdS/CdTe/Cu/Au$ , в которых не была проведена хлоридная обработка, имели  $\eta$  на уровне 1% (рис. 1, кривая 1).

Данные таблицы ASTM 19-0193 показывают, что выявленные при структурном анализе ГС  $ITO/CdS/CdTe$  отражения могут быть также идентифицированы как отражения от плоскостей (002) и (006) метастабильной гексагональной модификации CdTe. В этом случае осью текстуры базового слоя является направление [0001]. Чтобы решить, какая из двух модификаций присутствует в исследуемом образце, проводились „косые“ съемки. При попытке ввести в отражающее положение плоскость (105) гексагональной модификации в отражающее положение вводятся и плоскости (331) и (422) кубической модификации (рис. 3, а). Это связано с тем, что углы между плоскостями (002) и (105) гексагональной модификации и углы между плоскостями (111) и (331), (111) и (422) кубической модификации близки



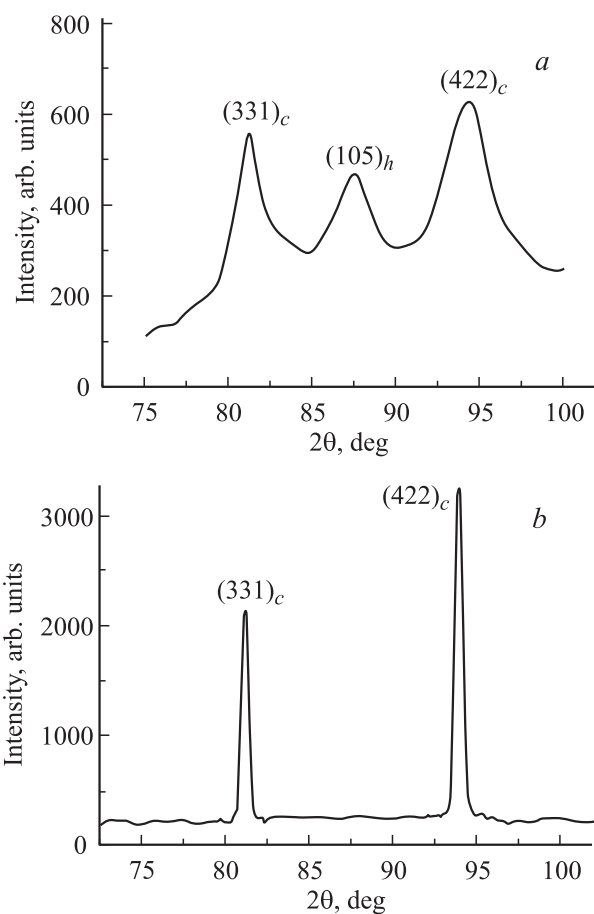
**Рис. 2.** Дифрактограммы гетеросистем *ITO/CdS/CdTe* в излучении медного анода при фокусировке по Бреггу–Брентано: *a* — до проведения хлоридной обработки; *b* — после проведения хлоридной обработки с использованием хлорида кадмия толщиной 0.06 мкм.

и составляют  $20.7$ ,  $22.0$ ,  $19.5^\circ$  соответственно. Таким образом, в исходном состоянии базовый слой теллурида кадмия является двухфазным, что и обуславливает низкий КПД СЭ. Двухфазность, двойникование и высокая концентрация дефектов упаковки являются характерными для пленок теллурида кадмия (см., например, в [9]) вследствие незначительного (около 1% [10]) различия в энергиях образования кубической и гексагональной кристаллических решеток, низкой энергии образования дефектов упаковки.

Методом косых „съемок“ было показано, что проведение хлоридной обработки пленок CdTe при толщине хлорида кадмия 0.06 мкм приводит к формированию однофазных слоев стабильной кубической модификации (рис. 3, *b*). При этом для отражений от плоскостей (331) и (422) наблюдается уменьшение ширины дифракционных максимумов, что качественно свидетельствует не только о снижении микродеформации и росте размеров областей когерентного рассеивания (ОКР), но и об уменьшении концентрации дефектов упаковки. Чувствительность этих линий к дефектам упаковки связана с тем, что для них  $|h + k + l| = 3N \pm 1$ .

На дифрактограмме гетеросистемы CdS/CdTe, полученной при фокусировке по Бреггу–Брентано, после хлоридной обработки, проведенной при толщине CdCl<sub>2</sub> 0.06 мкм, выявляются отражения от плоскостей (331), (400), (331), (422), (511) + (333) кубической модификации (рис. 2, *b*). Это свидетельствует о снижении текстурованности базового слоя. Степень рассеивания текстуры составляет  $5^\circ$  (рис. 3, *b*). Наблюдаемое экспериментально снижение степени рассеивания текстуры от  $10$  до  $5^\circ$ , несмотря на снижение текстурованности, связано с тем, что после хлоридной обработки в базовом слое теллурида кадмия формируется текстура только одного типа — в направлении [111].

Было обнаружено, что увеличение толщины хлорида кадмия от 0.06 до 0.35 мкм приводит к увеличению степени рассеивания текстуры до  $9.3^\circ$ . Угловая ширина отражений (331) и (422) уменьшается, что свидетельствует о дальнейшем снижении микродеформации, концентрации дефектов упаковки и росте ОКР. При этом также наблюдается снижение периода решетки теллурида кадмия от  $a = 6.494 \text{ \AA}$  до  $a = 6.488 \text{ \AA}$ . Согласно таблице ASTM 15-0770, период решетки структурно-



**Рис. 3.** Дифрактограммы гетеросистем *ITO/CdS/CdTe* в излучении железного анода при повороте образца на  $22^\circ$ : *a* — до проведения хлоридной обработки; *b* — после проведения хлоридной обработки с использованием хлорида кадмия толщиной 0.06 мкм.

совершенных ненапряженных слоев теллурида кадмия составляет 6.481 Å. Поэтому базовые слои теллурида кадмия, подвергнутые хлоридной обработке с использованием слоя хлорида кадмия толщиной 0.35 мкм, испытывают меньшие деформации кристаллической решетки, чем при использовании хлорида кадмия толщиной 0.06 мкм. Наблюдаемое экспериментально превышение величины периода решетки слоя теллурида кадмия над его теоретическим значением связано с различием в периодах решетки слоев сульфида и теллурида кадмия, которое составляет 9.7% [11]. В процессе ориентированного роста теллурида кадмия на слоях сульфида кадмия это различие вызывает появление деформаций, приводящих к увеличению периода решетки базового слоя.

В соответствии с диаграммой состояния системы CdTe–CdCl<sub>2</sub> при температурах проведения хлоридной обработки атомы хлора обладают субатомной растворимостью в теллуриде кадмия [12]. Поэтому хлор после хлоридной обработки экспериментально обнаруживается не в объеме зерен, а на зернограничной поверхности базового слоя [13]. Физический механизм, при котором хлор обуславливает структурные изменения в слоях теллурида кадмия, заключается в формировании при отжиге на воздухе на зернограничной поверхности базового слоя соединений CdO и TeCl<sub>2</sub> [14]. Так как TeCl<sub>2</sub> является газом при используемых температурах отжига, его присутствие приводит к увеличению подвижности атомов кадмия и теллура. В результате в промежутках между зернами теллурида кадмия происходит образование зародышей [15]. Очевидно, что зародыши формируются в тех промежутках между зернами, вблизи которых достигнута необходимая для протекания указанных выше структурных превращений концентрация хлора. Поэтому рекристаллизация теллурида кадмия начинается с его поверхности [16]. Это обуславливает наблюдаемое экспериментально снижение текстурированности базовых слоев теллурида кадмия после хлоридной обработки. Так как в процессе рекристаллизации рост базового слоя осуществляется на слое теллурида кадмия, это приводит к уменьшению деформации кристаллической решетки и соответственно к снижению периода решетки. Такая рекристаллизация обуславливает также снижение концентрации дефектов упаковки и двойников, рост размеров ОКР, что вызывает зафиксированное экспериментально уменьшение ширины дифракционных максимумов, соответствующих плоскостям (331) и (422) кубической модификации CdTe (рис. 3, b).

При дальнейшем увеличении толщины слоя хлорида кадмия от 0.35 до 1.20 мкм наблюдается рост периода решетки от  $a = 6.488 \text{ \AA}$  до  $a = 6.494 \text{ \AA}$ . При этом степень рассеивания текстуры уменьшается от 9.3 до 8.2°, а угловая ширина отражений (331) и (422) возрастает. Было показано [17], что при избыточной толщине хлорида натрия на межфазной поверхности CdS–CdTe наблюдается сегрегация атомов хлора. Поэтому в этом случае при рекристаллизации базового слоя образование зародышей может начинаться не только в объеме, но и

вблизи этой межфазной поверхности. Это приводит к увеличению ориентирующего влияния сульфида кадмия на кристаллическую структуру слоя теллурида кадмия. В результате происходит зафиксированная экспериментально деформация кристаллической решетки базового слоя, приводящая к увеличению периода решетки, увеличивается вероятность возникновения дефектов упаковки и двойников, рост концентрации которых в базовом слое вызывает наблюдаемое увеличение ширины дифракционных максимумов, соответствующих плоскостям (331) и (422) кубической фазы теллурида кадмия.

## 4. Заключение

При увеличении толщины слоя CdCl<sub>2</sub> до 0.06 мкм определяющее влияние на интенсификацию фотоэлектрических свойств пленочных гетеросистем CdS/CdTe в процессе хлоридной обработки оказывает превращение двухфазного базового слоя теллурида кадмия в однофазный. Метастабильная гексагональная модификация теллурида кадмия трансформируется в стабильную кубическую фазу.

Дальнейший рост толщины хлорида кадмия до 0.35 мкм приводит к оптимизации фотоэлектрических свойств гетеросистем CdS/CdTe за счет уменьшения деформации кристаллической решетки, снижения концентрации дефектов упаковки и двойников, роста размеров областей когерентного рассеивания базового слоя. Это обусловлено особенностями рекристаллизации CdTe при хлоридной обработке, которая приводит к снижению ориентирующего влияния слоя сульфида кадмия на кристаллическую структуру теллурида кадмия.

Избыточная толщина слоя хлорида кадмия (свыше 0.35 мкм) обуславливает уменьшение эффективности фотоэлектрических процессов в слое теллурида кадмия. Это вызвано тем, что при росте концентрации хлора на межфазной границе CdS/CdTe формирование зародышей кубической фазы теллурида кадмия может происходить вблизи поверхности сульфида кадмия. В результате в процессе рекристаллизации базового слоя ориентирующее влияние сульфида кадмия на кристаллическую структуру базового слоя возрастает.

## Список литературы

- [1] M.A. Green. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **9**, 123 (2001).
- [2] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. Dehart, D.S. Albino, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon. *Proc. 17<sup>th</sup> Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Munich, Germany, 2001) p. 995.
- [3] K. Durose, P.R. Edwards, D.P. Halliday. *J. Cryst. Growth*, **197**, 733 (1999).
- [4] H.R. Moutinho, F.S. Hasoon, F. Abulfotuh, L.L. Kazmerski. *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**(6), 2877 (1995).
- [5] B.E. McCandless. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (San Francisco, USA, 2001) v. **668**, p. H1.6.1.
- [6] P.R. Edwards, S.A. Galloway, K. Durose. *Thin Solid Films*, **372**, 385 (2000).

- [7] A. Taylor, H. Sinclair. Proc. Phys. Soc., **57** (The Physical Society, London, UK, 1945) p. 126.
- [8] П.А. Панчева, О.Г. Алавердова, В.И. Гнидаш. Укр. физ. журн., **45** (1), 75 (2000).
- [9] P.A. Panchekha. Functional Mater., **4** (2), 199 (1997).
- [10] И.П. Калинин, В.В. Алексеевский, А.И. Симашкевич. Эпитаксиальные пленки соединений  $A^{II}B^{VI}$  (Л., ЛГУ, 1978) с. 54.
- [11] R.H. Bube. *Properties of Semiconductor materials: Photovoltaic materials* (USA, Imperial College Press, 1999) v. 1, p. 136.
- [12] G.S. Oleinik, P.A. Mizetskii, T.P. Nuzhnaya. Inorg. Mater., **22**, 164 (1986).
- [13] M. Terheggen, H. Heinrich, G. Kostorz, A. Romeo, D. Baetzner, A.N. Tiwari. EMRS Spring Meeting (Strasbourg, France, 2002) B-X4.
- [14] B.E. McCandless. Mater. Rev. Soc. (Warrendale, 2001) H1.6.1.
- [15] H.R. Moutinho, M.M. Al-Jassim, F.A. Abulfotuh, D.H. Dippo, R.G. Dhere, L.L. Kazmerski. Proc. 6<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conf. (Anaheim, USA, 1997) p. 431.
- [16] A. Romeo, A.N. Tiwari, H. Zogg. Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. and Exhib. on Photovoltaic Solar Energy Conversion (Vienna, Austria, 1997) p. 1105.
- [17] M. Terheggen, H. Heinrich, G. Kostorz, A. Romeo, A.N. Tiwari. 17<sup>th</sup> Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf. (Munich, Germany, 2001) p. 1188.

Редактор Л.В. Беляков

## Structural mechanisms of photoelectric properties optimization in the CdS/CdTe thin film heterosystems

G.S. Khrypunov

National Technological University  
„Kharkov Polytechnical Institute“,  
61002 Kharkov, Ukraine

**Abstract** The comparative investigation of the „chlorine“ treatment influence of the CdS/CdTe thin film heterosystem on the ITO/CdS/CdTe/Cu/Au solar cells internal characteristics and CdTe base layer crystalline structure were carried out. The structural physical mechanisms, which determine change of photoelectric processes and their efficiency in the ITO/CdS/CdTe/Cu/Au thin film solar cells by change of CdCl<sub>2</sub> layer thickness during „chlorine“ treatment, have been offered. For the first time by the X-ray diffraction method is proved, that in the „chlorine“ treatment process an unstable hexagonal phase transforms in a stable cubic phase CdTe. This essentially improves photoelectric properties of CdS/CdTe thin film heterosystems.