



УКРАЇНА

(19) UA (11) 61927 (13) U

(51) МПК

G01R 31/26 (2006.01)

H01L 21/66 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ВІДНОВЛЮВАННЯ ПЛІВКОВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ, ЩО ЗАЗНАЛИ ДЕГРАДАЦІЇ

1

2

(21) u201013503

(22) 15.11.2010

(24) 10.08.2011

(46) 10.08.2011, Бюл.№ 15, 2011 р.

(72) КІРІЧЕНКО МИХАЙЛО ВАЛЕРІЙОВИЧ, ЗАЙЦЕВ РОМАН ВАЛЕНТИНОВИЧ, КОПАЧ ВОЛОДИМИР РОМАНОВИЧ, ХРИПУНОВ ГЕННАДІЙ СЕМЕНОВИЧ, ЛІСАЧУК ГЕОРГІЙ ВІКТОРОВИЧ, ДЕЙНЕКО НАТАЛЯ ВІКТОРІВНА

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Спосіб відновлювання плівкових СЕ, що зазнали деградації, та виготовлені на основі сульфід-

ду і телуриду кадмію, заснований на інтенсифікації процесів транспорту атомів міді, перебудові комплексів точкових дефектів, що містять мідь, фазовому перетворенні частки  $CuTe$  у  $Cu_{1,4}Te$ , зменшенні опору шару  $CdS$  та електродифузії у абсорбер аніонів сірки і міжвузловинних катіонів  $Cu_{Cd}$ , який відрізняється тим, що затемнений СЕ витримують протягом не менше 120 хвилин у електричному полі, наведеному зовнішньою постійною напругою, величиною (0,5-0,9) В, але не більше напруги холостого ходу СЕ, полярність якої відповідає прямому зміщенню n-p гетеропереходу СЕ.

Корисна модель належить до плівкових приладових структур  $CdS/CdTe$  і ініційована необхідністю збільшення часу ефективної роботи плівкових сонячних елементів (СЕ) на їх основі.

Важливою проблемою при створенні високоефективних СЕ на основі  $CdTe/CdS$  є формування низькоомних контактів до базового шару [1]. Найбільш оптимальним способом формування низькоомних контактів є використання омичних переходів. У протилежному випадку, коли формуються бар'єри Шоттки, вихідні характеристики приладової структури істотно погіршуються [2-4]. Розрахунок висот потенційних бар'єрів, виходячи із значень роботи виходу для відомих металів, демонструє, що тільки платина із роботою виходу 5,55 еВ, у відповідності до [5], теоретично здатна формувати з базовими шарами  $CdTe$  омичний контакт.

Оскільки економічні метали для створення омичного контакту до  $CdTe$  р-типу провідності відсутні, то для формування низькоомних контактів необхідно використовувати тунельні переходи. Для їх створення необхідно шляхом хімічного травлення та термодифузії домішки із буферного шару збільшити електропровідність приповерхневого шару  $CdTe$ . На модифіковану таким чином поверхню  $p^+CdTe$  наносяться метали або вироджені напівпровідники  $p^+$ -типу електропровідності, в результаті чого формуються тунельні переходи з низьким контактним опором [6]. Звичайно викорис-

тують наступні плівкові контакти:  $Cu/Au$  [7],  $Cu/Mo$  [8],  $Cu/графіт$  [9],  $ZnTe:Cd/Au$  [10].

Основна проблема використання таких шарів у конструкції СЕ на основі  $CdS/CdTe$ , виготовлених за технологією, подібною до [11], полягає в тому, що в процесі експлуатації спостерігається дифузія домішок із області низькоомного контакту до області  $n^+$ -р переходу, що призводить до істотної деградації світлових діодних параметрів СЕ [12, 13], які, згідно еквівалентної схеми, визначають ефективність фотоелектричних процесів [14].

За аналог корисної моделі узятو метод покращення деградаційної стійкості плівкових сонячних елементів на основі  $CdS/CdTe$ , викладений в [15]. При створенні означених приладових структур після осадження шару сульфід кадмію методом осадження в замкнутому об'ємі на поверхню скляної підкладки з прозорим фронтальним електродом  $SnO_2:F/SnO_2$  структура була витримана в теплом (80 °С) розчині  $CuCl_2$  для осадження надтонкого прошарку міді товщиною 2 А. Потім методом осадження в замкнутому об'ємі осаджувався шар телуриду кадмію. Тильний контакт формувался шляхом нанесення графітової пасти. В такій приладовій структурі спостерігалася лише незначна деградація фактора заповнення світлової вольт-амперної характеристики, яка не перевищувала 2 %. При такому методі мідь потрапляла на розвинуту зернограничну поверхню базового шару. До недоліків описаного способу належить відсутність міді на тильній поверхні телуриду кад-

(19) UA (11) 61927 (13) U

мію, внаслідок чого прошарок  $\text{Cu}_x\text{Te}_{1-x}$  з  $x < 1,4$  не утворюється і формування ефективного тунельного контакту не відбувається. Застосування як тильного контакту графітової пасти обмежується створенням лабораторних зразків і не може використовуватися при промисловому виробництві внаслідок часової деградації електричних і механічних властивостей пасти.

За прототип цієї корисної моделі взято метод формування тильного контакту  $\text{As}_2\text{Te}_3/\text{Cu}/\text{Mo}$ , який забезпечує ефективність та деградаційну стійкість пліткових сонячних елементів на основі сульфиду і телуриду кадмію [16]. При створенні такого контакту на поверхню шару  $\text{CdTe}$  методом магнетронного розпилення на постійному струмі без нагріву підкладки осаджувався шар  $\text{As}_2\text{Te}_3$  товщиною 200 нм. Потім підкладка нагрівалася до температури 200 °C і здійснювалося осадження шару міді товщиною 20 нм методом магнетронного розпилення на постійному струмі. Потім на шар міді методом магнетронного розпилення на постійному струмі осаджувалася плівка молібдену, яка являла собою зовнішній контакт, оскільки мідь на повітрі окислювалася, що призводило до збільшення електроопору контакту. При осадженні при температурі 200 °C мідь в обмеженій кількості дифундує скрізь шар  $\text{As}_2\text{Te}_3$  і утворює тонкий прошарок  $\text{Cu}_x\text{Te}_{1-x}$  з  $x < 1,4$ , що призводить до формування ефективного тунельного контакту до базового шару телуриду кадмію. В процесі експлуатації шар  $\text{As}_2\text{Te}_3$  стає дифузійним бар'єром при дифузії міді. Мідь до базового шару не дифундує і деградації приладової структури не відбувається. До недоліків описаного способу належить ускладнення процесу формування контакту за рахунок використання методу магнетронного розпилення та додаткового шару  $\text{As}_2\text{Te}_3$ . При реалізації цього способу унеможливується використання позитивного впливу на фотоелектричні процеси міді, яка знаходиться на розвинутій зернограничній поверхні базового шару. Іншим недоліком прототипу є відсутність впливу на мідь, яка знаходиться як неконтрольована домішка у базових шарах телуриду кадмію. Цей фактор при використанні телуриду кадмію з чистотою 99,9999 % можливо і не відіграє вирішальної ролі. Проте внаслідок високої собівартості матеріал такої чистоти при масовому виробництві не використовуються, а при чистоті телуриду кадмію на рівні 99,999 % наявність неконтрольованої міді слід враховувати.

В основу корисної моделі поставлено задачу відновлення ефективності пліткових сонячних елементів на основі сульфиду і телуриду кадмію, що зазнали деградацію при зберіганні, шляхом їх витримки у електричному полі, наведеному зовнішньою напругою.

Суть корисної моделі полягає у збільшенні ККД ( $\eta$ ) СЕ завдяки оптимізації світлових діодних параметрів: збільшенню густини фотоструму  $J_{\text{ф}}$ , зменшенню послідовного  $R_{\text{п}}$  і збільшенню шунтувального  $R_{\text{ш}}$  опорів СЕ. Покращення діодних параметрів досягається за рахунок витримки частково деградованих затемнених СЕ у електричному полі, наведеному зовнішньою напругою, полярність якої відповідає прямому зміщенню  $n^+$ -р гете-

ропереходу СЕ. При такій обробці внаслідок підсилення вбудованого електричного поля тилового  $r$ - $r^+$  гетеропереходу і зменшення вбудованого електричного поля фронтального  $n^+$ - $r$  гетеропереходу відбувається інтенсифікація процесів транспорту атомів міді, перебудова комплексів точкових дефектів, що містять мідь, фазове перетворення частки  $\text{CuTe}$  у  $\text{Cu}_{1,4}\text{Te}$ , зменшення електроопору шару  $\text{CdS}$  та електродифузія у абсорбер аніонів сірки і міжвузловинних катіонів  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$ .

Механізм запропонованої корисної моделі може бути пояснено наступним чином. При подаванні на СЕ прямої напруги зміщення  $V_{\text{F}}$ , величина котрої не повинна перевищувати висоти потенційного бар'єру випрямляючого гетеропереходу, створюване нею електричне поле всередині діодної структури СЕ підсилює вбудоване електричне поле тилового  $r$ - $r^+$  гетеропереходу та подавляє вбудоване електричне поле фронтального  $n^+$ - $r$  гетеропереходу, оскільки означені діоди є зустрічно увімкнені.

В цьому випадку у тиловому  $r$ - $r^+$  гетеропереході та у прилягаючих до нього з обох сторін областях процеси, пов'язані із транспортом атомів міді, перебудовою комплексів точкових дефектів, що містять мідь, та із фазовим перетворенням частини шару  $\text{CuTe}$  у  $\text{Cu}_{1,4}\text{Te}$  будуть інтенсифіковані. Наслідком цього повинні стати: деяке додаткове зростання складової послідовного опору з боку тилового контакту; деяке зниження спектральної чутливості у довгохвильовій області сонячного випромінювання; додаткова металізація ділянок поздовжніх міжзеренних границь абсорберу, розташованих ближче до  $r$ - $r^+$  гетеропереходу. Разом з тим із ділянок поздовжніх сполучень міжзеренних границь абсорберу з боку  $n^+$ - $r$  гетеропереходу міжвузловинна мідь повинна почати рухатись у бік області збіднення шару  $\text{CdS}$ , що може призводити до збіднення металом, що раніше утворилися та частково шунтуючих гетероперехід із боку  $\text{CdTe}$  ланцюгів із атомів міді. Дана обставина може забезпечити підвищення шунтувального опору СЕ. Також під впливом поля, індукованого прямозмичуючою напругою, частки  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$  з області збіднення шару  $\text{CdS}$  почнуть рухатись у абсорбер, що повинно знизити опір частини шару  $\text{CdS}$  та призвести до зменшення ширини області збіднення з боку абсорберу, підвищивши тим самим спектральну чутливість СЕ у короткохвильовій та середньохвильовій областях сонячного спектру. Крім того, дія вказаного поля може призвести до дисоціації раніше утворившогося субшару  $\text{Cu}_2\delta\text{S}$  у області  $n$ - $r$  гетеропереходу з наступними електродифузійною аніонів сірки в абсорбер, перетворенням утворюваних катіонів міді в  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$  та електродифузійною  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$  услід за аніонами сірки. Часткове чи повне зникнення вказаного субшару повинне призвести до зростання  $J_{\text{ф}}$ . Електродифузія додаткової кількості  $\text{Cu}_{\text{Cd}}$  у абсорбер повинна підсилувати вищеописаний і пов'язаний із цим ефект підвищення спектральної чутливості, а значить і  $J_{\text{ф}}$  приладів.

Для підтвердження вищенаведеного було досліджено серію тонкопліткових СЕ наступної конструкції -  $(\text{glass})/(0,5\mu\text{m } n^+\text{-ITO})/(0,3\mu\text{m } n\text{-CdS})/(4\mu\text{m}$

p-CdTe)/(0,01  $\mu\text{m}$  Cu)/(0,05  $\mu\text{m}$  Au) з площею тилового Cu/Au контакту  $S=0,126 \text{ cm}^2$ . Всі СЕ було виготовлено на єдиній підкладці у Швейцарському технологічному інституті (ETH, м. Цюрих) у 2005 р., згідно до розробленої там технології [11]. Після виготовлення СЕ у режимі AM1,5G при 25 °C було виміряно їх світлові вольт-амперні характеристики, за якими за стандартними методиками було розраховано їх вихідні параметри та встановлено, що початкова ефективність СЕ складала 8,5-10,3 % при густині фотоструму  $J_{\text{ф}} = 20,3- 20,0 \text{ mA/cm}^2$ ;  $J_{\text{кз}} = 20,1-19,8 \text{ mA/cm}^2$ ;  $V_{\text{хх}} = 780-750 \text{ мВ}$ ;  $FF = 0,66-0,60$ . По завершенні досліджень всі СЕ було поміщено у непрозорий пластиковий герметичний бокс із повітряним середовищем, характерним для нетехнологічних приміщень.

Через 48 місяців бокс, що зберігався при температурі 15-25 °C, було відкрито, та для досліджуваних СЕ було виміряно та аналітично опрацьовано темнові та світлові вольт-амперні характеристики (ВАХ). Вимірювання світлових ВАХ здійснювалось компенсаційним методом у режимі опромінювання AM1,5G при температурі 24,8±0,4 °C із використанням раніше розробленого світлодіодного освітлювача. Вимірювання прямих гілок темнових ВАХ здійснювалось у статичному режимі.

Далі досліджувані СЕ піддавалися обробці зовнішнім електричним полем, яка полягала у витримці в затемненому стані під напругою, поляризованість якої відповідає прямому зміщенню n<sup>+</sup>-р гетеропереходу. Величина напруги  $V_{\text{F}}$  вибиралась індивідуально для кожного СЕ, виходячи з умови  $V_{\text{u}} < V_{\text{F}} < V_{\text{хх}}$ , де  $V_{\text{M}}$  - напруга, що відповідає точці максимальної потужності на світловій ВАХ, а  $V_{\text{хх}}$  - напруга холостого ходу СЕ. Час обробки СЕ зовнішнім електричним полем, як було встановлено експериментально, повинен був становити не менше 120 хвилин.

Після проведення вказаної обробки здійснювалось повторне вимірювання світлових та темнових ВАХ досліджених СЕ.

Темнові та світлові ВАХ, характерні для досліджуваних СЕ до та після обробки зовнішнім електричним полем наведено на фіг. 1 та фіг. 2, відповідно, де криві під номерами 1 відповідають ВАХ до, а криві під номерами 2 – ВАХ після обробки СЕ зовнішнім електричним полем.

У таблиці 1 представлено дані, які показують характер та величину відносної зміни ефективності досліджених СЕ густини їх фотоструму, значень послідовного та шунтувального опорів СЕ після обробки зовнішнім електричним полем.

Таблиця 1

Характер та величина відносної зміни ефективності досліджених СЕ від характеру та величини відносної зміни густини фотоструму, послідовного та шунтувального опорів після обробки СЕ зовнішнім електричним полем

№ СЕ	$\Delta\eta/\eta_0, \%$	$\Delta J_{\text{ф}}/J_{\text{ф}}, \%$	$\Delta R_{\text{п}}/R_{\text{п}}, \%$	$\Delta R_{\text{ш}}/R_{\text{ш}}, \%$
1	+31,0	+28,9	-25,0	-86,7
2	+1,7	+2,2	+28,2	+150,8
3	+1,0	-0,75	+3,9	+93,6
4	+12,2	+8,4	-25,7	+31,0
5	+2,3	+2,4	-22,9	-2,6

Як видно з таблиці 1, ККД досліджених СЕ підвищився за відносним значенням - на 1-31 %, що відповідає абсолютній зміні на 0,04-1,29 %. У 60 % СЕ з покращеною ефективністю роботи збільшення ККД обумовлюється переважно тільки підвищенням густини фотоструму  $J_{\text{ф}}$  у 20 % таких СЕ - підвищенням  $J_{\text{ф}}$  внаслідок зменшення  $R_{\text{п}}$  і зростання  $R_{\text{ш}}$ ; ще у 20 % таких СЕ - тільки підвищенням  $R_{\text{ш}}$ . Вочевидь, саме сукупністю розглянутих вище перетворень під дією напруги  $V_{\text{F}}$  і можна пояснити наведені експериментальні дані, що свідчать про збільшення ефективності роботи СЕ завдяки зростанню  $J_{\text{ф}}$  та  $R_{\text{ш}}$  при одночасному зниженні  $R_{\text{п}}$ .

Джерела інформації:

1. Development of efficient and stable back contact on CdTe/CdS solar cells / Batrner D.L., Romeo A., Zogg H., Wendt R., Tiwari A.N.// Thin Solid Films.- 2001.- Vol. 387.- P. 151-154.

2. Stollwerck G., Sities J. Analysis of CdTe back-contact barriers // Proceedings of the 13<sup>th</sup> European photovoltaic Solar energy Conference.-Nice (France)-1995.-P. 2020-2023.

3. Characterization of etching procedure in preparation of CdTe solar cells /Sarlund J., Ritala M., Leskela M., Siponmaa E., Zillicus R. // Solar Energy Materials and Solar Cells.- 1996.- Vol. 44, № 3.- P. 177-190.

4. McCandless, Philips J. E., Titus J. Characterization contact to p-type CdTe in CdS/CdTe solar cells // Proceeding of 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion .- Vienna (Austria).- 1998.- P. 448-452.

5. Batrner D. L. Performance and stability of CdTe/CdS solar cells for terrestrial and space applications: Diss ETH 15214.- Zurich, 2003.- 112 p.

6. Hounq M., Jeng F. Tunneling effect on the metal-CdTe contact // Solid State Communication.- 1988.- Vol. 66, №1.-P. 1-5.

7. Ferekides C.S., Viswanathathan V., Morel D.L. RF sputtering back contacts for CdTe/CdS thin film solar cells // Proceeding of 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference.- Anaheim (USA).- 1997.- P. 423-426.

8. Romeo N., Bosio A., Tedeschi R. Large crystalline CdTe thin film for photovoltaic application//

International Journal of Solar Energy.-1992.-Vol. 12.-P. 183-186.

9. Inegami S. CdS/CdTe solar cells by screen-printing-sintering technique: fabrication: photovoltaic properties and application // Solar Cells.-1888.-Vol. 23.-P. 89-105.

10. Properties of ZnTe:Cu thin films and CdS/CdTe/ZnTe solar cells / Tang J., Mao D., Ohno T. R., Kaydanov V., Trefhy J.U. // Proceeding of 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference.- Anaheim (USA).- 1997.- P. 439-442.

11. Khrypunov G., Romeo A., Kurdesau F., Bätzner D.L., Zogg H., Tiwari A.N. Recent developments in evaporated CdTe solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells. - 2006. - V. 90. - P. 664-677.

12. A study of the back contacts on CdTe/CdS solar cells / Batrner D.L., Wendt R., Romeo A., Zogg

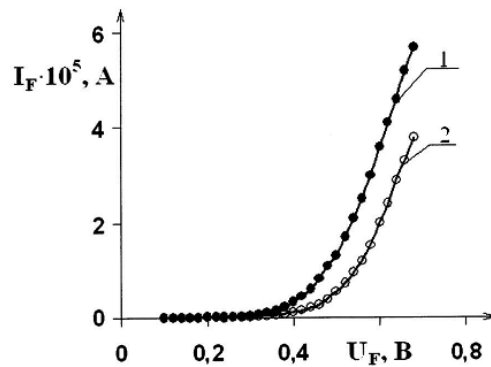
H., Tiwari A.N. //Thin Solid Film.-2000.-Vol. 361-362.-P. 463-467.

13. Stability of CdS/CdTe solar cells / Dobson K.D., Visoly-Fisher I., Hodes G., Cahen D. // Solar Energy Materials&Solar Cells.-2000.-Vol. 62, №5. - P.295-325.

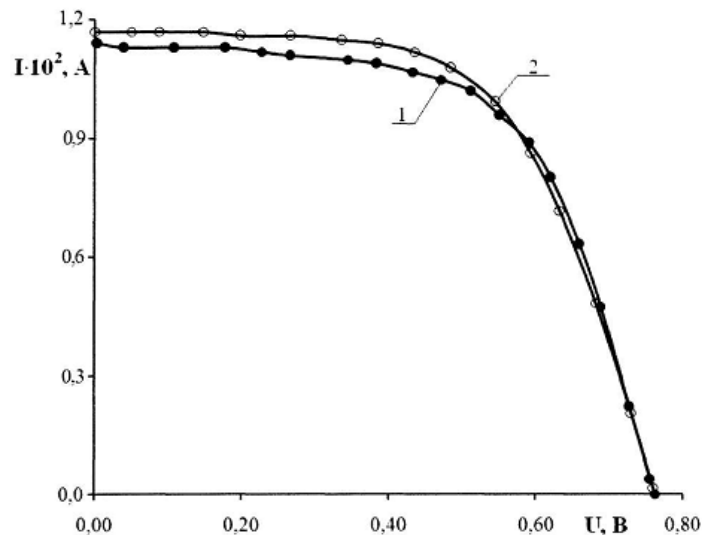
14. Fahrenbruch A. L., Bube R. H. Fundamentals of solar cells. Photovoltaic solar energy conversion. Academic Press, New York, 1983.

15. Erra S., Shivakumar C, H. Zhao, K.Barri, Morel D.L., Ferekides C.S. An effective method of Cu incorporation in CdTe solar cells for improved stability modules // Thin Solid Films.- 2007.- №515.-P. 5833-5836.

16. Romeo N., Bosio A., Romeo A. Method for the formation of a non-rectifying back contact in CdS/CdTe thin film solar cell. Patent № WO20090013 80 (A 1).



Фиг. 1



Фиг. 2

