



УКРАЇНА

(19) UA (11) 65024 (13) U

(51) МПК

G01J 3/50 (2006.01)

H01L 21/66 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ КОНТРОЛЮ ПРОВЕДЕННЯ "ХЛОРИДНОЇ" ОБРОБКИ В ПЛІВКОВИХ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧАХ НА ОСНОВІ CdS/CdTe

1

2

(21) u201105014

(22) 20.04.2011

(24) 25.11.2011

(46) 25.11.2011, Бюл.№ 22, 2011 р.

(72) ХРИПУНОВ ГЕННАДІЙ СЕМЕНОВИЧ, ЛІСАЧУК ГЕОРГІЙ ВІКТОРОВИЧ, КУДІЙ ДМИТРО АНАТОЛІЙОВИЧ

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Спосіб контролю проведення "хлоридної" обробки в плівкових фотоелектричних перетворювачах на основі CdS/CdTe, що являє собою спосіб ідентифікації варизонних прошарків твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} на міжфазній границі досліджуваної гетеросистеми CdS/CdTe, шляхом аналізу її оптичних властивостей, який **відрізняється** тим, що аналізують товщину та склад варизонних прошарків твердих розчинів CdS_xTe_{1-x}, шляхом розділення досліджуваного зразка скло/ITO/CdS/CdTe

на дві частини, для однієї частини проводять "хлоридну" обробку, після чого обидва зразки скло/ITO/CdS/CdTe одночасно травлять у розчині бром у метанолі до товщини [0,8-1] мкм, потім досліджують спектри пропускання та відбиття зразків скло/ITO/CdS/CdTe у спектральному діапазоні (810-850) нм, розраховують спектр поглинання та різницю поглинання досліджуваного зразка скло/ITO/CdS/CdTe до та після проведення "хлоридної" обробки, різницю поглинання досліджуваного зразка порівнюють з різницею поглинання еталонного зразка скло/ITO/CdS/CdTe до та після проведення "хлоридної" обробки, за результатами проведених оптичних досліджень роблять висновок про можливість відбракувати на початковому технологічному етапі партію продукції сонячних елементів після візуального оптичного зіставлення досліджуваної приладової гетеросистеми скло/ITO/CdS/CdTe з еталонною.

Спосіб, що заявляється, належить до геліоенергетики і ініційований необхідністю створення економічного експресного способу контролю проведення "хлоридної" обробки в плівкових фотоелектричних перетворювачах на основі CdS/CdTe.

Завдяки більш низькій енергоємності плівкові фотоелектричні перетворювачі на основі CdS/CdTe являють собою серйозну альтернативу фотоелектричним перетворювачам (ФЕП) на основі монокристалічного кремнію, які зараз широко використовуються в наземних та космічних умовах. Тому в Німеччині (фірма Antec Solar Energy AG) та в США (фірма First Solar LLC) вже кілька років існує промислове виробництво ФЕП на основі CdS/CdTe [1].

В роботах [2], [3] показано, що ефективність фотоелектричного перетворення обумовлюється міжфазною взаємодією CdS з CdTe. Стандартною обов'язковою технологічною операцією при виготовленні високоєфективних ФЕП ITO/CdS/CdTe є нанесення на поверхню обложеного шару телуриду кадмію шару CdCl₂ і відпалювання композиції на повітрі при температурі 400 °C. В системах CdCl₂/CdTe та CdCl₂/CdS є низько-

температурна евтектика, тому при оптимальній "хлоридній" обробці йде перекристалізація через рідку фазу, внаслідок якої формуються структурно досконалі прошарки CdS_xTe_{1-x} заданого складу та товщини. Ці прошарки мають n-тип електропровідності, що змищує область вбудованого електричного поля, яке розподіляє, генеровані під дією світла, нерівновагом носії заряду від дефектної міжфазної границі в глибину базового шару, що приводить до зменшення негативного впливу поверхневої рекомбінації на ефективність фотоелектричних процесів. Наявність твердих розчинів істотно впливає на ефективність фотоелектричних процесів у приладовій плівковій гетеросистемі CdS/CdTe [4].

Відомими аналогами до запропонованого способу ідентифікації варизонних прошарків твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} виступають способи ідентифікації наявності твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} в багатшарових плівкових системах CdS/CdTe пошаровим елементним аналізом, який здійснюється методом лазерної мас-спектрометрії або ожеспектроскопії [5]. На фігурі 1 зображений пошаровий елементний аналіз, виконаний методом ожес-

(13) U

(11) 65024

(19) UA

спектроскопії в плівковій гетеросистемі CdS/CdTe.

До недоліків цих способів, з точки зору їх використання при організації промислового виробництва, слід віднести наступне:

- необхідність застосування складної, дорогої та низько-технологічної експериментальної техніки мас-спектрометра та оже-спектрометра, які повинні обслуговуватися висококваліфікованим персоналом;

- неможливість створення автоматизованих систем контролю з використанням еталонного зразка;

- руйнування отриманих приладових структур.

В той же час існують фізичні передумови для розробки простого експресного способу контролю проведення "хлоридної" обробки в плівкових фотоелектричних перетворювачах на основі CdS/CdTe шляхом аналізу їх оптичних властивостей. Так, особливістю ширини забороненої зони твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} є те, що вони мають ширину забороненої зони менше не тільки, ніж ширина забороненої зони CdS ($E_{gCdS} = 2,4$ eV), але і CdTe ($E_{gCdTe} = 1,5$ eV). Ця обставина була використана нами для того, щоб якісно визначити наявність твердих розчинів на міжфазній границі CdS/CdTe. Найбільш наближеним прототипом до запропонованого способу ідентифікації варизонних прошарків твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} є оптичний спосіб візуалізації наявності твердих розчинів [6]. На фігурі 2, 6 пояснюється та описується сутність цього способу. Для виявлення наявності твердих розчинів в плівкових СЕ на основі гетеросистеми CdS/CdTe були проведені оптичні дослідження наступних типів зразків: скло/ITO/CdS; скло/ITO/CdTe; скло/ITO/CdS/CdTe. Для ідентифікації міжфазної взаємодії в канал порівняння (1) вставлявся зразок, що являв собою дві гетеросистеми: скло/ITO/CdS + CdTe/ITO/скло, в аналізований канал (2) вставлявся зразок скло/ITO/CdS/CdTe + ITO/скло. На фігурі 2 схематично показане розташування досліджуваних зразків в каналі порівняння та аналізованому каналі. Таким чином, різниця між цими двома зразками могла бути зв'язана лише з міжфазною взаємодією CdS/CdTe. На фігурі 6 наведені результати оптичних досліджень. Аналіз показує, що в діапазоні довжин хвиль (810-850) нм у зразках скло/ITO/CdS/CdTe + ITO/скло є додаткове в порівнянні зі зразком скло/ITO/CdS + CdTe/ITO/скло поглинання світла. Оскільки зазначені довжини хвиль відповідають енергії фотонів в інтервалі 1,40-1,49 eV, то виявлене додаткове поглинання світла є доказом наявності в гетеросистемі скло/ITO/CdS/CdTe варизонного прошарку твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} .

До недоліків цього способу слід віднести наступне:

- необхідність виготовлення спеціальних зразків скло/ITO/CdS; скло/ITO/CdTe; які використовуються в каналі порівняння спектрофотометра;

- наявність механічного контакту CdS з CdTe в каналі порівняння спектрофотометра;

- нерівноцінність коефіцієнтів відбиття в каналі порівняння та аналізованому каналі, що не дозволяє віднести різницю в спектральній залежності

коефіцієнтів пропускання до додаткового поглинання світла варизонним прошарком твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} , який формується в гетеросистемі скло/ITO/CdS/CdTe;

- неможливість створення автоматизованих систем контролю з використанням еталонного зразка.

В основу корисної моделі поставлена задача створити економічний експресний спосіб контролю проведення "хлоридної" обробки в плівкових фотоелектричних перетворювачах на основі CdS/CdTe. Задача запропонованої корисної моделі пояснюється на фігурах 3, 4, 5. На фігурах 3, 4 зображені спектральні залежності коефіцієнтів пропускання та відбиття гетеросистеми CdS/CdTe до (1) та після (2) проведення "хлоридної" обробки. На фігурі 5 зафіксовані спектральні залежності коефіцієнтів поглинання досліджуваної гетеросистеми CdS/CdTe до (1) та після (2) проведення "хлоридної" обробки та розрахована їх різниця (3).

Задача корисної моделі вирішується наступним чином: спосіб експресного контролю проведення "хлоридної" обробки в плівкових фотоелектричних перетворювачах на основі CdS/CdTe, що представляє собою оптичний спосіб ідентифікації варизонних прошарків твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} на міжфазній границі досліджуваної гетеросистеми CdS/CdTe, шляхом аналізу її оптичних властивостей, який відрізняється тим, що в запропонованій корисній моделі аналізують товщину та склад варизонних прошарків твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} , шляхом розділення досліджуваного зразка скло/ITO/CdS/CdTe на дві частини, для однієї частини проводять "хлоридну" обробку, після чого обидва зразки скло/ITO/CdS/CdTe одночасно травлять у розчині бром у метанолі до товщини [0,8-1] мкм, потім досліджують спектри пропускання та відбиття зразків скло/ITO/CdS/CdTe у спектральному діапазоні (810-850) нм, розраховують спектр поглинання та різницю поглинання досліджуваного зразка скло/ITO/CdS/CdTe до та після проведення "хлоридної" обробки, яку порівнюють з різницею поглинання еталонного зразка скло/ITO/CdS/CdTe до та після проведення "хлоридної" обробки. При цьому, різниця в спектрах поглинання цілком зумовлена поглинанням варизонними прошарками твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} , оскільки немає механічного сполучення CdS/CdTe у порівняльного зразка та врахована можлива різниця у спектрах відбиття аналізованого та порівняльного зразків. Зафіксована експериментально різниця в спектрах поглинання була використана нами для ідентифікації наявності варизонних прошарків твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} в плівковій гетеросистемі CdS/CdTe. Аналіз експериментальної залежності, зображеної на фігурі 5, показує, що суттєва різниця в спектрах поглинання спостерігається в спектральному діапазоні від 810 до 852 нм. Залежність $\Delta A(\lambda)$ можна розбити на три характерних ділянки, які визначають зміну фізичного механізму поглинання в досліджених структурах.

Перша ділянка ($\lambda = 810-828$ нм) характеризується міжзонним поглинанням в шарі CdTe і в шарі CdS_xTe_{1-x} , оскільки енергія фотонів $h\nu$ більше, ніж

ширини заборонених зон CdTe і CdS_xTe_{1-x} відповідно. На першій ділянці різниця в спектрах поглинання обумовлена товщиною та складом твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} .

Друга ділянка ($\lambda = 828-852$ нм) характеризується міжзонним поглинанням твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} і внутрізонним поглинанням CdTe, тому що енергія фотонів $h\nu$ більше ширини забороненої зони твердих розчинів, але менше ширини забороненої зони CdTe. На другій ділянці різниця в спектрах поглинання також обумовлена товщиною та складом твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} . Було визначено, що максимум залежності $\Delta A(\lambda)$ відповідає ширині забороненої зони виготовленого плівкового шару CdTe, який спостерігається при $\lambda = 828$ нм.

Третя ділянка ($\lambda = 852-900$ нм) характеризується внутрізонним поглинанням твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} і CdTe, тому що енергія фотонів $h\nu$ менше ширини забороненої зони CdTe і CdS_xTe_{1-x} відповідно.

До позитивних аспектів цієї корисної моделі слід віднести наступне:

- відсутня необхідність виготовлення спеціальних зразків скло/ITO/CdS; скло/ITO/CdTe, які використовувалися в каналі порівняння спектрофотометра в попередньому способі; в запропонованій корисній моделі використовується вже готова гетеросистема скло/ITO/CdS/CdTe після травлення у розчині бром у метанолі до та після проведення "хлоридної" обробки;

- відсутній механічний контакт CdS з CdTe в каналі порівняння спектрофотометра;

- відсутня нерівноцінність коефіцієнтів відбиття в каналі порівняння та аналізованому каналі, оскільки в запропонованій корисній моделі ми досліджуємо залежності коефіцієнтів відбиття гетеросистеми скло/ITO/CdS/CdTe до та після проведення "хлоридної" обробки окремо в кожному випадку, що навпаки дозволяє віднести різницю в спектральній залежності коефіцієнтів поглинання до додаткового поглинання світла варизонним прошарком твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} , який формується в гетеросистемі скло/ITO/CdS/CdTe;

- можливе використання комп'ютерних даних коефіцієнта поглинання до та після проведення "хлоридної" обробки еталонного зразка, який являє собою гетеросистему скло/ITO/CdS/CdTe, яка демонструє необхідні значення ефективності сонячного елемента з урахуванням середнього квадратичного відхилення. Величина середнього квадратичного відхилення ідентифікується експериментально, шляхом зіставлення різниці поглинання досліджуваного зразка скло/ITO/CdS/CdTe до та після проведення "хлоридної" обробки по відношенню до різниці поглинання еталонного зразка до та після проведення "хлоридної" обробки, ефективність якої відповідає нижньому інтервалу допустимих значень.

Було встановлено, що в досліджуваних зразках скло/ITO/CdS/CdTe з меншим ККД поглинання світла варизонними прошарками твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} менше, оскільки в цих зразках не досягнуті необхідна товщина та склад твердих розчинів

CdS_xTe_{1-x} , тому, середнє квадратичне відхилення різниці поглинання досліджуваного зразка скло/ITO/CdS/CdTe до та після проведення "хлоридної" обробки по відношенню до різниці поглинання еталонного зразка до та після проведення "хлоридної" обробки має негативне значення. В зразках скло/ITO/CdS/CdTe з більшим ККД середнє квадратичне відхилення різниці поглинання досліджуваного зразка скло/ITO/CdS/CdTe до та після проведення "хлоридної" обробки по відношенню до різниці поглинання еталонного зразка до та після проведення "хлоридної" обробки має позитивне значення.

Наприклад, при промисловому виробництві сонячних елементів на основі CdS/CdTe з ККД 10 % допустимі для наступних технологічних етапів виготовлення сонячних елементів зразки скло/ITO/CdS/CdTe з ККД 9,5 %. Для цих зразків експериментально визначають середнє квадратичне відхилення різниці поглинання досліджуваного зразка скло/ITO/CdS/CdTe до та після проведення "хлоридної" обробки по відношенню до різниці поглинання еталонного зразка до та після проведення "хлоридної" обробки і абсолютну величину цього відхилення в подальшому використовують при аналізі наступних досліджуваних зразків.

В умовах промислового виробництва пропонують наступне:

- 1) досліджуваний зразок скло/ITO/CdS/CdTe розділяють на дві частини;

- 2) для однієї з частин зразка скло/ITO/CdS/CdTe проводять "хлоридну" обробку;

- 3) обидві частини зразка скло/ITO/CdS/CdTe травлять у розчині бром у метанолі до товщини [0,8-1] мкм;

- 4) за допомогою спектрофотометра вимірюють спектри пропускання та відбиття двох досліджуваних частин зразка скло/ITO/CdS/CdTe, розраховують спектр поглинання та різницю поглинання досліджуваного зразка скло/ITO/CdS/CdTe до та після проведення "хлоридної" обробки в діапазоні (810-850) нм;

- 5) отримані дані заносять до комп'ютера, де розраховують середнє квадратичне відхилення різниці поглинання досліджуваного зразка скло/ITO/CdS/CdTe до та після проведення "хлоридної" обробки по відношенню до різниці поглинання еталонного зразка до та після проведення "хлоридної" обробки, який має необхідне значення ККД;

- 6) при негативному значенні середнього квадратичного відхилення різниці поглинання досліджуваного зразка скло/ITO/CdS/CdTe до та після проведення "хлоридної" обробки по відношенню до різниці поглинання еталонного зразка до та після проведення "хлоридної" обробки, отримане значення порівнюють з допустимим значенням середнього квадратичного відхилення різниці поглинання досліджуваного зразка скло/ITO/CdS/CdTe до та після проведення "хлоридної" обробки по відношенню до різниці поглинання еталонного зразка до та після проведення "хлоридної" обробки, яке визначають раніше по вищезгаданій методиці;

- 7) якщо середнє квадратичне відхилення різ-

ниці поглинання досліджуваного зразка скло/ITO/CdS/CdTe до та після проведення "хлоридної" обробки по відношенню до різниці поглинання еталонного зразка до та після проведення "хлоридної" обробки перебуває в межах норми, то партія приладових структур, виготовлених в єдиному технологічному режимі осадження гетеросистеми сульфїду та телуриду кадмію та для якої в єдиному режимі проведена "хлоридна" обробка, направляється на наступні технологічні етапи виготовлення сонячного елемента, якщо навпаки, то отриману партію виготовленої продукції необхідно відбракувати в повному обсязі.

Позитивний ефект корисної моделі полягає в тому, що використання запропонованого способу контролю проведення "хлоридної" обробки в плівкових фотоелектричних перетворювачах на основі CdS/CdTe, шляхом аналізу оптичних властивостей сонячного елемента, приводить до можливості відбракувати на початковому технологічному етапі партію продукції сонячних елементів після візуального оптичного зіставлення досліджуваної приладової гетеросистеми скло/ITO/CdS/CdTe з еталонною.

Джерела інформації :

1. Coutts T., Wu X., Sheldon P., Rose D.H. Development high-performance transparent conducting oxides and their impact on the performance CdS/CdTe solar cells // Proceeding of

the 2nd Word Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion. - Vienna (Austrian). - 1999. - P. 720-724.

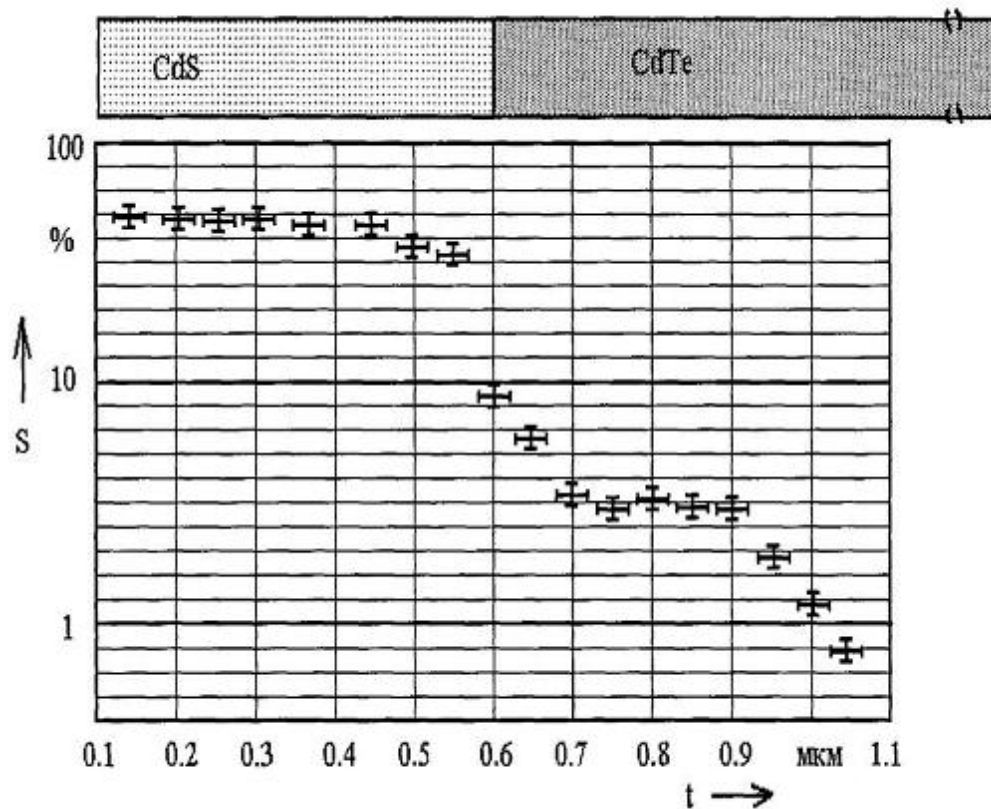
2. Boiko B.T., Kopach G.I., Kopach V.R., Khrypunov G.S. Photovoltaic properties and structures of multilayer heterojunction systems based on cadmium telluride // CA Selects: Solar Energy Issue. - 1991. - N21. - P. 123-126.

3. Бойко Б.Т., Гуревич Ю.Г., Копач Г.И., Хрипун Г.С. Влияние структуры межфазных границ на фотоэлектрические свойства гетеропереходов pCdTe-nCdS // Всесоюзная конференция «Структура 10 и электронные свойства границ зёрен в металлах и полупроводниках»: Тезисы докладов. - Воронеж (СРСР). - 1987. - С. 34-35.

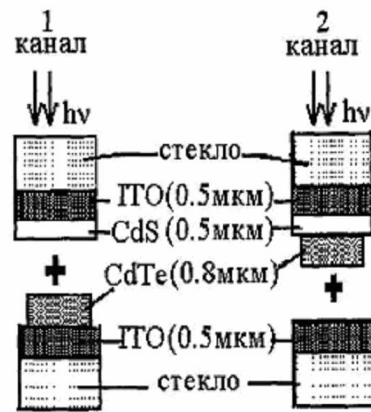
4. Agostinelli G., Batzner D.L., Burgelmann M. A theoretical model for the front region of cadmium telluride solar cells // Thin Solid Film. - 2003. - V. 431-432. - P. 407-413.

5. Romeo N., Bosio A., Tedeschi R. et all. Cadmium and zinc chloride treatment of CdS films for the preparation of high efficiency CdTe/CdS thin film solar cells // Proceeding of the 2nd Word Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion. - Vienna (Austrian). - 1999. - P. 2351-2353.

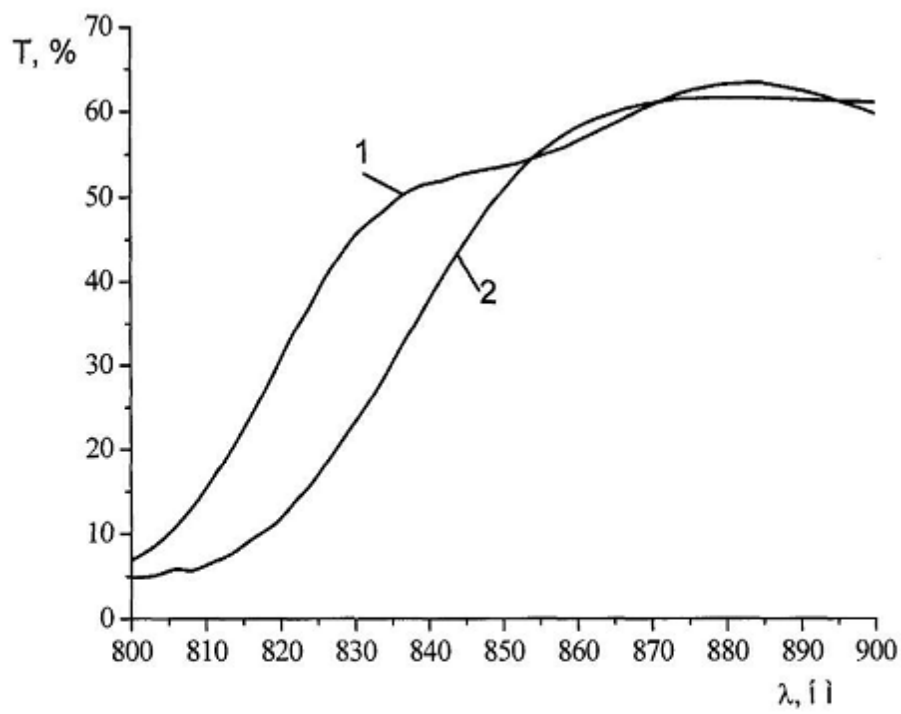
6. K.M. Mitchell, A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. Evaluation of the CdS/CdTe heterojunction solar cell // Journal of Applied Physics, v. 48. - N.10, - P. 4365-4371.(1977).



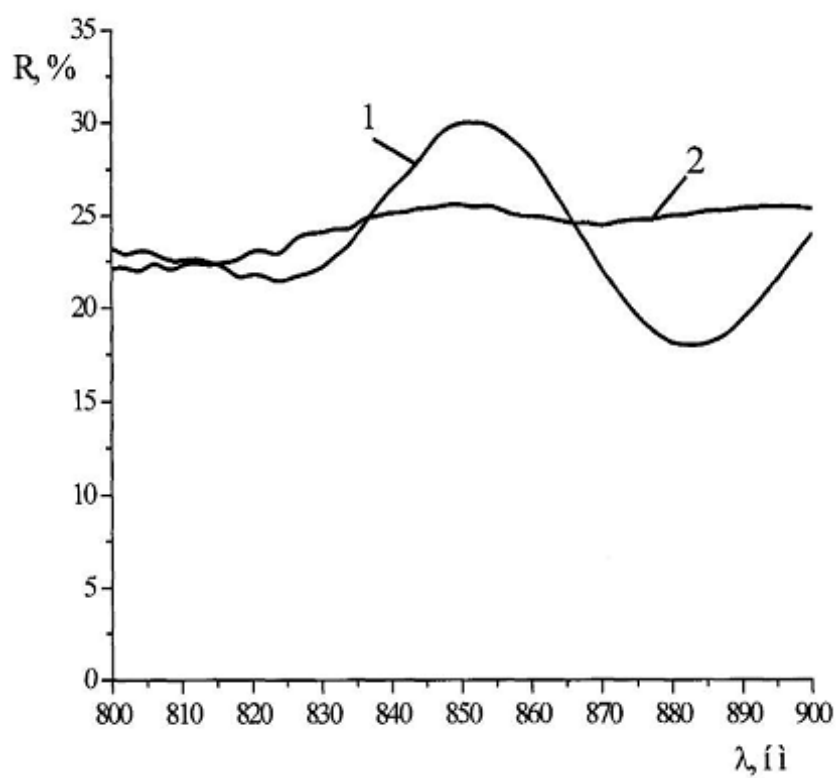
Фиг. 1



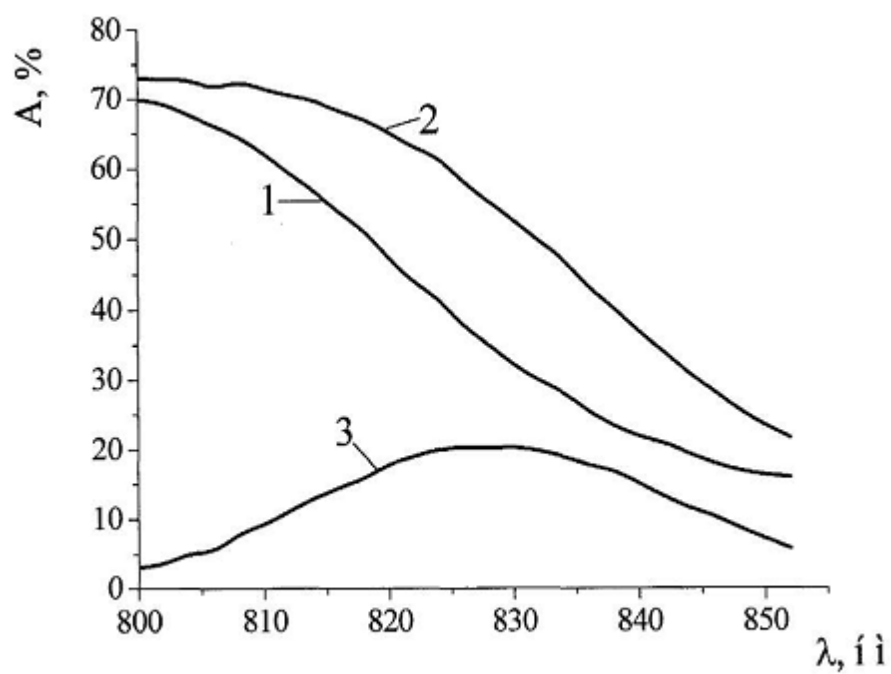
Фиг. 2



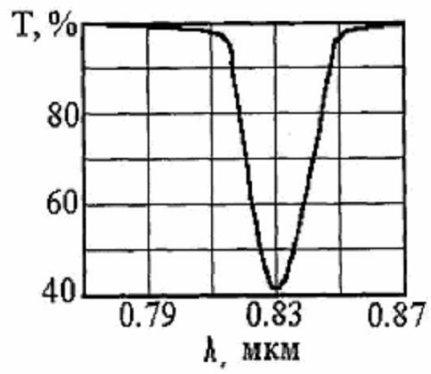
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фіг.6