



УКРАЇНА

(19) UA (11) 79800 (13) C2  
(51) МПК (2006)  
H01L 31/04  
H01L 31/0264

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ГНУЧКИХ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ НА ОСНОВІ CDTE

1

2

(21) a200500602

(22) 24.01.2005

(24) 25.07.2007

(46) 25.07.2007, Бюл. №11, 2007р.

(72) Хрипунов Геннадій Семенович, Бойко Борис Тимофійович, Лісачук Георгій Вікторович

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) Romeo A., Arnold M., Batzner D.L., Zogg H. and Tiwari A.N. Development of high efficiency flexible CdTe solar cells //Proceeding conference "PV in Europe from PV technology to energy solutions ". Rome (Italy).- 2002.- p. 377-381.

Tiwari A.M., Romeo A., Batzner D.L. and Zogg H. Flexible CdTe solar cells on polymer films // Progress in photovoltaic : research and application .- 2001.-N 9.- p. 211-215.

Хрипунов Г.С., Бойко Б.Т. Гибкие солнечные элементы с высокой удельной мощностью // Физическая инженерия поверхности. - 2004.- т. 2- N 1. - С.1-5

UA 1191, 30.12.1994

SU 1412535, 27.05.1995

RU 2024112, 30.11.1994

WO 0104964, 18.01.2001

JP 1119072, 11.05.1989

(57) Спосіб виготовлення гнучких фотоелектричних перетворювачів на основі CdTe, що включає осадження методом магнетронного розпилення електродного шару оксидів індію й олова (ІТО) на гнучку підкладку з прозорої поліїмідної плівки, пошарове осадження шляхом термічного випарування шарів CdS та CdTe, з наступним відпадом приладової структури із сформованими зовнішніми електродами, який відрізняється тим, що додатково здійснюють відпал шару ІТО на повітрі у діапазоні температур від 400 до 450°C протягом від 20 до 30 хвилин, який виконують після осадження шару ІТО перед осадженням шарів CdS та CdTe.

Винахід відноситься до геліоенергетики і ініційований необхідністю удосконалення технології виготовлення гнучких фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії (ФЕП) на основі телуриду кадмію, які мають рекордні значення вироблюваної під дією світла електричної потужності на одиницю ваги приладової структури.

В даний час у космічних та наземних умовах для автономного електропостачання широко використовуються ФЕП на основі монокристалічного кремнію. До основних техніко-економічних показників таких ФЕП, поряд із коефіцієнтом корисної дії (к.к.д.), собівартістю вироблюваної ними електроенергії та ступенем усталеності вихідних характеристик до впливу сонячного випромінювання, відноситься величина електричної потужності на одиницю ваги приладової структури (приведена потужність). Завдяки більш низьким матеріально-енерговитратам собівартість електроенергії вироблюваної плівковими ФЕП на основі телуриду кадмію в кілька раз нижче чим ФЕП на основі монокристалічного кремнію [1]. Дослідження впливу високо енергетичних протонів та електронів, наяв-

ність котрих характерно для сонячного випромінювання в космічних умовах, на ефективність ФЕП різних типів показали [2], що найбільшу стійкість к.к.д. в процесі експлуатації мають ФЕП на основі телуриду кадмію. Традиційно плівкові ФЕП на основі CdTe виготовляються методами вакуумного осадження на скляних підкладках, товщина яких дорівнює кілька міліметрів. Вага скляних підкладок складає 98% ваги приладової структури [3]. Тому по значенню приведеної потужності плівкові ФЕП на основі CdTe істотно поступаються ФЕП на основі моно-Si, які формуються на підкладках з монокристалічного кремнію товщиною кілька сот мікрометрів.

У [3, 4] були розроблені конструкції тильних і фронтальних гнучких ФЕП на основі CdTe в яких, за рахунок заміни скляної підкладки на поліїмідну плівку, можливо суттєве збільшення приведеної потужності. У [3] для одержання тильного гнучкого ФЕП на скляній підкладці методом вакуумного термічного випару формувався шар хлориду натрію. Потім шляхом центрифугування на поверхню NaCl наносився рідкий шар поліїмиду. Шляхом від-

(13) C2

(11) 79800

(19) UA

палу на повітрі при температурі 450°C відбувалася полімеризація рідини. На сформовану поліїмідну плівку методом магнетронного розпилення осаджувалася плівка ZnO:Al. На шар ZnO:Al послідовно вакуумним термічним випаром при температурі 150°C осаджувалися плівка CdS і при температурі 300°C - плівка CdTe. Після цього проводилося «хлоридна» обробка сформованої гетеросистеми. Для цього на поверхню шару CdTe методом вакуумного термічного випарювання без нагрівання підкладки наносилася плівка CdCl<sub>2</sub>. Отримані приладові структури піддавалися відпалу на повітрі в закритому об'ємі при температурі 430°C протягом 25 хвилин. «Хлоридна» обробка є обов'язковою технологічною операцією при виготовленні високоєфективних плівкових СЗ на основі CdS/CdTe [1]. У процесі такої обробки, за рахунок межфазної взаємодії телуриду кадмію та хлориду кадмію відбувається збільшення ефективності ФЕП в 5-6 разів [1]. Після травлення відпалених гетеросистем у розчині бром метанолу на поверхні CdTe методом вакуумного термічного випару осаджувалися двошарові електричні контакти Cu-Au. Після завершення формування ФЕП у воді здійснювалося розчинення шару хлориду натрію, що приводило до відділення гнучкого ФЕП від скляної підкладки. Коефіцієнт корисної дії ФЕП, на основі CdTe, виготовленого по вказаній технології, склав 8.6% [3]. У наступній роботі [4] за рахунок заміни електроду ZnO:Al на ІТО (оксиди індію й олова) ефективність ФЕП була збільшена до 11%.

Така технологія одержання тильного гнучкого ФЕП має суттєві недоліки. При формуванні гнучкого ФЕП на плівці хлориду натрію, товщина якої не перевищувала 0.2мкм, із-за наявності кризних пор у цій плівки та в наслідок полімеризації поліїмідної плівки можливе формування місць, у котрих поліїмід безпосередньо контактує із скляною підкладкою. Це приводить до того, що у ряді випадків неможливо відділити гнучкий ФЕП від скляної підкладки. За рахунок механічних напруг, які обумовлені тим що розчин шару хлориду натрію йде нерівномірно по площі ФЕП, при відділенні гнучкого ФЕП від скляної підкладки може відбуватися руйнація приладової структури. На користь таких висновків свідчить той факт, що автори [3, 4] не інформують, коли відбувалося вимірювання к.к.д. ФЕП: до відділення від скляної підкладки чи після відділення. В рамках запропонованої технології площа ФЕП обмежується розмірами підкладки. У [3] площа підкладки складала 9см<sup>2</sup>. При такому конструктивно-технологічному рішенні гнучкого ФЕП неможливо реалізувати автоматизоване промислове виробництво таких виробів.

У [3] була розроблена фронтальна конструкція гнучкого ФЕП на основі телуриду кадмію. При реалізації цієї конструкції спочатку, по описаній вище технології, ФЕП на основі CdTe формується у фронтальній конфігурації на скляній підкладці на шарі хлориду натрію. Після цього на поверхні ФЕП формується гнучка підкладка. Шляхом розчинення хлориду натрію приладова структура відокремлюється від скляної підкладки і набуває тильну конфігурацію. Для такого конструктивно-технологічного рішення «хлоридна» обробка проводиться в опти-

мальних умовах, а в конструкції ФЕП з'являється можливість використовувати або металеву фольгу, або звичайну поліїмідну плівку, яка не повинна мати високу температурну стійкість. Істотною перевагою такої конструкції є відсутність поліїмідної плівки на шляху світлового потоку до базового шару ФЕП, що збільшує щільність потоку фотонів, які надходять до базового шару ФЕП. Крім того спрощується процес відділення гнучкого ФЕП від підкладки.

Така технологія отримання гнучкого ФЕП також має недоліки. Гнучкі фронтальні ФЕП на основі CdTe мають меншу ефективність, чим тильні ФЕП. Ефективність гнучких фронтальних ФЕП при використанні електроду ZnO:Al склала 6%, а при використанні електроду ІТО (суміш оксидів олова і фтору) - 7.3%.

Найбільш близький до заявляемого є спосіб виготовлення гнучкого тильного ФЕП на основі CdTe викладений в [5]. В даний час ряд західних фірм почали виробляти прозорі поліїмідні плівки товщиною біля 10мкм, що мають термічну стабільність до 450°C. Це принципово дозволяє використовувати такі плівки в якості підкладок при виготовленні гнучких ФЕП на основі CdTe. У [5] нами на поліамідних плівках фірми Uplex методом не реактивного магнетронного розпилення формувалися плівки ІТО. При розпиленні використовувалися мішені, яка уявляє собою спресовану механічну суміш порошоків In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (90 ваг.%) і SnO<sub>2</sub> (10 ваг.%) напівпровідникової чистоти. Формування шарів ІТО товщиною 0.5мкм відбувалося в суміші 97 об.% аргону і 3 об.% кисню. Питома потужність магнетрону складала 1500Вт/см<sup>2</sup>. Температура підкладки - 400°C. Потім по стандартній технології, яка описана в [3, 4], продовжувалося пошарове формування приладової структури. Технологія виготовлення гнучких ФЕП по способу прототипу не мала описаних вище недоліків, які характерні при формуванні гнучких ФЕП на скляних підкладках з шаром хлориду натрію. При реалізації описаної технології формування гнучкого ФЕП може здійснюватися автоматично при переміщенні поліамідної плівки з одного рулону на другий. При цьому площа ФЕП може бути збільшена на кілька порядків.

Суттєвим недоліком способу прототипу було те, що ефективністю вироблених тильних гнучких ФЕП була нижче чим у аналозі і складала 8.5%.

Задача запропонованого винаходу полягала в підвищенні ефективності тильних гнучких ФЕП, сформованих на промислових поліамідних плівках, та в підвищенні ефективності фронтальних ФЕП, сформованих на скляних підкладках з про шарком хлориду натрію.

Фронтальні електроди, що представляють собою плівки прозорих провідних оксидів, наприклад ІТО, є складовою частиною ФЕП на основі CdTe на будь-яких підкладках [2]. Скрізь такі фронтальні електроди сонячне випромінювання повинно з мінімальними втратами надходити у базовий шар телуриду кадмію. При цьому, щоб не знижувати ефективність ФЕП, поверхневий електроопір фронтального електроду не повинен вносити істотний

внесок у збільшення повного електроопору приладової структури.

поверхневий електроопір електродів більше, чим  $12 \text{ Ом/см}^2$ , то це призводить до зниження ККД сонячних елементів за рахунок суттєвого збільшення електроопору приладової структури в цілому. Нами було показано [6], що при проведенні обов'язкової при виготовленні ефективного ФЕП «хлоридної» обробки яка проводиться шляхом осадження на поверхню телуриду кадмію шару хлориду кадмію і відпалу структури на повітрі при температурах більш  $400^\circ\text{C}$  спостерігається збільшення питомого електроопору плівок ІТО. У цій роботі нами були визначені режими одержання шарів ІТО, при реалізації котрих ріст поверхневого електроопору не перевершує припустимі значення  $12 \text{ Ом/см}^2$ . Якщо поверхневий електроопір електродів більше, чим  $12 \text{ Ом/см}^2$ , то це призводить до зниження ККД сонячних елементів за рахунок суттєвого збільшення електроопору приладової структури в цілому

Загально відомо, що при відпалу на повітрі плівок прозорих електродів при температурах більш  $400^\circ\text{C}$  за рахунок зменшення концентрації основних носіїв заряду може спостерігатися зростання їх поверхневого електроопору. Тому в літературі відсутні відомості про застосування попереднього відпалу на повітрі при температурах більш  $400^\circ\text{C}$  шарів любих типів прозорих електродів ( $\text{ZnO:Al}$ , ІТО,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  і т.д.) для підвищення ефективності не тільки плівок СЕ на основі телуриду кадмію, а любих типів сонячних елементів (СЕ). Це зумовлено тим, що при відпалі на повітрі при температурах більш  $400^\circ\text{C}$  може збільшуватися електроопір електродів. Механізм зменшення електроопору шарів  $\text{ZnO:Al}$ , ІТО,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  і т.д є загально відомим. Легуюча домішка, яка в електрично активному стані займає вузол металу в означених вище сполученнях

при відпалу на повітрі переходить в електрично не активний стан за рахунок утворення оксиду на поверхні шару та зернограничній поверхні. Так при відпалі на повітрі шарів ІТО на поверхні та на зернограничній поверхні цього електроду утворюється нанорозмірний прошарок оксиду олова -  $\text{SnO}_2$ . Таким чином з огляду на отримання оптимальних електричних властивостей прозорих електродів нема ніякого сенсу проводити їх попередній відпал на повітрі для покращення ККД сонячних елементів в конструкції яких вони застосовуються.

Проте проведені нами порівнянні дослідження вихідних характеристик і світлових діодних параметрів ФЕП ІТО/ $\text{CdS}/\text{CdTe}$  сформованих на різних підкладках із не відпаленими і попередньо відпаленими на повітрі шарами ІТО свідчать про протилежне. Попереднє підпалення шарів ІТО призводить до збільшення ККД. При проведенні експериментальних досліджень температура попереднього відпалу шарів ІТО варіювалася від  $200^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$ , час відпалу від 5 хвилин до 40 хвилин. При температурах попереднього відпалу від  $400^\circ\text{C}$  до  $450^\circ\text{C}$  і часу відпалу від 10 хвилин до 30 хвилин постерігалосся зростання ефективності досліджених ФЕП. Максимальний ефект спостерігався при відпалу на повітрі при температурі  $430^\circ\text{C}$  на протязі 25 хвилин.

Вихідні параметри ( $V_{\text{хх}}$  - напруга холостого ходу,  $J_{\text{кз}}$  - густина току короткого замикання, FF - фактор заповнення світлової В АХ,  $\eta$ - ККД) і світлові діодні характеристики ФЕП ( $J_{\text{ф}}$  - густина фототоку,  $J_0$  - густина діодного струму насичення, А - коефіцієнт ідеальності,  $R_{\text{п}}$ - послідовний та  $R_{\text{ш}}$  - електроопір, що шунтує) з не відпаленими шарами ІТО и попередньо відпаленими на повітрі при температурі  $430^\circ\text{C}$  на протязі 25 хвилин шарами ІТО подані в таблиці.

Вихідні параметри і світлові діодні характеристики ФЕП

Підкладка		Скло	Поліімід	Скло/NaCl
Вихідні параметри	$V_{\text{хх}}$ , мВ	774 (793)	733 (762)	373 (751)
	$J_{\text{кз}}$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	20.1 (19.4)	19.3 (20.8)	17.9 (18.0)
	FF, від. од.	0.66 (0.71)	0.60 (0.71)	0.35 (0.59)
	$\eta$ , %	10.3 (11.2)	8.5 (11.3)	2.2 (7.8)
Діодні характеристики	$R_{\text{п}}$ , $\text{Om}\cdot\text{cm}^2$	2.8 (1.7)	5.8 (2.1)	5.0 (6.0)
	$R_{\text{ш}}$ , $\text{Om}\cdot\text{cm}^2$	954 (659)	2300 (6400)	95 (343)
	$J_0$ , $\text{A}/\text{cm}^2$	$5.7\cdot 10^{-8}$ ( $9.5\cdot 10^{-10}$ )	$1.4\cdot 10^{-7}$ ( $1.0\cdot 10^{-8}$ )	$6.0\cdot 10^{-5}$ ( $5.6\cdot 10^{-8}$ )
	A, від. од.	2.3 (1.8)	2.2 (2.0)	3.0 (2.3)
	$J_{\text{ф}}$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	20.2 (19.5)	19.3 (20.9)	17.9 (18.0)

\*- в скобках наведені вихідні параметри і світлові характеристики ФЕП з попередньо відпаленими шарами ІТО.

Аналіз таблиці свідчить про те, що попередній відпал шарів ІТО сформованих на скляних підкладках приводить до збільшення ККД ФЕП з 10.3 % до 11.2 %. Математичне моделювання впливу зміни світлових діодних параметрів на ефективність ФЕП свідчить про те, що зростання ККД обумовлене зростанням густини діодного струму насичення. Попередній відпал шарів ІТО сформованих на поліамідних плівках приводить до збільшення ККД ФЕП від 8.5% до 11.3%. В результаті була отримана рекордна для всіх існуючих типів ФЕП електрична потужність на одиницю ваги - 2,5кВт/кг, що відкриває широкі перспективи космічного використання таких ФЕП. Математичне моделювання [7] свідчить про те, що зростання ККД також обумовлене зниженням густини діодного струму насичення.

При проведенні рентгендифрактометричних досліджень кристалічної структури відпалених і не відпалених шарів ІТО, які були отримані: на скляних підкладках, поліамідних плівках і на скляних підкладках з прошарком NaCl нами було встановлено зміну кристалічної структури. Зміна кристалічної структури, яка була обумовлена виходом атомів легуючої домішки на зернограничну поверхню полягала: в зміні рівня макро і мікро деформацій, розмірів областей когерентного розсіювання та ступеню переважної орієнтації. Для відпалених плівок ІТО, сформованих на скляних підкладках, поліамідних плівках, скляних підкладках з прошарком хлориду натрію, був проведений повторний відпал на повітрі при температурі 430° протягом 25 хвилин. Дослідження кристалічної структури повторно відпалених шарів свідчать про відсутність помітних змін їхньої кристалічної структури та електричних властивостей. Таким чином відпал на повітрі забезпечує стабілізацію кристалічної структури та електричних властивостей плівок ІТО. Дослідження кристалічної структури базових шарів телуриду кадмію, які виготовлялися на попередньо відпалених та не відпалених шарах ІТО, свідчить, що попередній відпал зменшує рівень макродеформацій у плівках телуриду кадмію, що експериментально виявляється у зафіксованому наближенні періоду кристалічної ґратки до еталонного значення. Окрім того позитивний вплив на ККД здійснює і формування на поверхні та зернограничній поверхні ІТО нелегованого оксиду. Загально відомо [8], що в тонких шарах сульфід кадмію спостерігається наскрізні пори, що призводить до шунтування гетеропереходу рCdTe-nCdS за рахунок контакту рCdTe з електроном скрізь такі пори. Тому в конструкції високоефективних СЕ на скляних підкладках між електроном і шаром сульфід кадмія методом нереактивного магнетронного розпилення формують нанорозмірний прошарок нелегованого оксиду [8]. Якщо прошарок більший, то за рахунок зростання послідовного електроопору СЕ позитивний ефект зникає. При відпалі на повітрі прозорого електроду ІТО прошарок SnO<sub>2</sub> з'являється без застосування додаткової технологічної операції та призводить до покращення ККД ФЕП.

Попередній відпал шарів ІТО сформованих на поліамідних плівках приводить до збільшення ККД фронтальних ФЕП від 2.2% до 7.8%. Математичне моделювання свідчить про те, що зростання ККД в рівній мірі обумовлене як зниженням густини діодного струму насичення, так і зростанням електроопору, що шунтує. Елементний аналіз ФЕП сформованих на скляних підкладках з прошарком хлориду натрію свідчить про те, що попередній відпал шарів ІТО приводить до зменшення на порядок концентрації натрію в шарах телуриду і сульфід кадмію. Таким чином низьке R<sub>ш</sub> в ФЕП виготовлених без попереднього відпалу шарів ІТО обумовлене інтенсивною дифузією натрію в приладову структуру. Натрій у базових шарах телуриду кадмію є шкідливою домішкою оскільки на позиції кадмію він виступає в якості акцептора, надлишок яких в області гетеропереходу призводить до його шунтування, дефектний комплекс натрій на позиції кадмію хлор на позиції телуру - це центр рекомбінації який знижує життя нерівноважних носіїв заряду і цим зменшує ККД. Поява хлору на позиції телуру відбувається при хлоридній обробці. Утворення нанорозмірних прошарків нелегованого оксиду SnO<sub>2</sub> на зернограничній поверхні відпалених на повітрі електродів ІТО блокує шляхи швидкої дифузії натрію до базового шару. Оскільки при формуванні фронтальних гнучких СЕ застосовується прошарок хлориду натрію, то позитивний вплив застосування відпалених шарів прозорих електродів для цих приладових структур найбільший. Що і було визначено при проведенні експериментальних досліджень гнучких фронтальних СЕ, де нами було спостережено підвищення ККД з 2.2% до 7.8%.

За рахунок систематичного вивчення структурних процесів, які відбуваються в сполучених шарах при формуванні ФЕП на основі CdTe, був запропонований спосіб підвищення їх ефективності за рахунок стабілізації кристалічної та енергетичної структури фронтальних електродів та утворення на зернограничній поверхні нанорозмірних прошарків нелегованих оксидів, яке проводиться після осадження методом магнетронного розпилення плівки ІТО перед термічним осадженням плівки CdS шляхом відпалу плівки ІТО на повітрі при температурах (400-450)°C на протязі (20-30) хвилин. Експериментально було доказано, що такий спосіб виготовлення приладових структур приводить до збільшення ефективності як тильних, так і фронтальних гнучких ФЕП на основі CdTe за рахунок зменшення макродеформацій у базовому шарі телуриду кадмію, зниження шунтування приладової структури та зниження концентрації центрів рекомбінації у базовому шарі.

Зазначений спосіб виготовлення фронтальних електродів ІТО для гнучких ФЕП, що приводить до підвищення ККД, був всебічно науково обґрунтований та експериментально апробований авторами. Запропонований спосіб не відомо з джерел вітчизняної та іноземної інформації і встановлене авторами вперше, тому свідчить про відповідність заявленого рішення критеріям новизни.

## Література:

1. Durose K., Edwards P.R., Halliday D.P. Materials aspects CdTe/CdS solar cells // Journal of Crystal Growth.- 1999.-N 197.- p.733-742.

2. Batzner D., Romeo A., Dobeli M., Weinert K., Zogg H., Tiwari A.N. High energy irradiation properties of CdTe/CdS solar cells //Proceedings of 29<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference. New Orleans (USA). - 2002. - P.982 - 985.

3. Tiwari A.N., Romeo A., Batzner D.L. and Zogg H. Flexible CdTe solar cells on polymer films //Progress in photovoltaic : research and application .- 2001.-N9.- p 211-215.

4. Romeo A., Arnold M., Batzner D.L., Zogg H. and Tiwari A.N. Development of high efficiency flexible CdTe solar cells //Proceeding conference "PV in

Europe from PV technology to energy solutions ". Rome (Italy).- 2002.- p.377-381.

5. Хрипунов Г.С., Бойко Б.Т. Гибкие солнечные элементы с высокой удельной мощностью // Физическая инженерия поверхности.- 2004.- т.2- N 1.

6. Khrypunov G.S. Development of ITO layers for high efficiency CdTe solar cells // Functional Materials.-2004.-vol.11.-N2.- P.279-283.

7. Хрипунов Г.С., Меріуц А.В. Аналіз діодних характеристик плівкових сонячних елементів на основі CdTe// Український фізичний журнал. - 2004.-т. 49.-N12. –С.1188-1191

8. Wu X., Keame J.C., Dhere R.G. et al. 16.5% Efficiency CdS/CdTe poly-crystalline thin-film solar cells // Proceeding 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference. -Munich (Germany).- 2001.- P.995- 999.