

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ “ХЛОРИДНОЙ” ОБРАБОТКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ КАДМИЯ

Н.М. Харченко, Г.С. Хрипунов, Т.А. Ли

*Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”
Украина*

Поступила в редакцию 14.07.2008

Для создания промышленной технологии изготовления пленочных солнечных элементов на основе гетероперехода CdTe/CdS была проведена оптимизация процесса формирования пленок хлорида кадмия методом вакуумного резистивного испарения. Установлено, что состав напыленной пленки соответствует гидрохлориду кадмия $CdCl_2 \cdot H_2O$. В навеске длительное время хранившейся на воздухе выявлено образование новой фазы, очевидно гидрохлорида кадмия с более высоким содержанием H_2O . Вакуумный отжиг шихты приводит к распаду этой фазы. По результатам исследований свойств пленок хлорида кадмия предложены технологические подходы для контролируемого проведения “хлоридной” обработки. Разработанные подходы были апробированы для модификации свойств слоев CdTe при изготовлении солнечных элементов стекло/ITO/CdS/CdTe/Cu-Au.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время экономичные пленочные солнечные элементы (СЭ) на основе гетероперехода CdTe/CdS являются перспективными для широкомасштабного применения поскольку базовые слои теллурида кадмия обладают оптимальной шириной запрещенной зоны (1,46 эВ) для эффективного преобразования солнечного излучения в наземных условиях, а высота потенциального барьера $nCdS-pCdTe$, которая составляет 1,02 эВ, теоретически позволяет для однопереходных приборных структур достичь КПД 29% [1, 2]. Экспериментальная реализация высокого КПД зависит от степени кристаллического совершенства и электрофизических свойств сопрягающихся слоев сульфида и теллурида кадмия [3].

Для уменьшения степени развитости зернограничной поверхности, снижения концентрации двойников, плотности дефектов упаковки в пленках сульфида и теллурида кадмия применяется “хлоридная” обработка, при которой за счет наличия в системах CdS(CdTe)- $CdCl_2$ низкотемпературной эвтектики удается провести рекристаллизацию слоев при температурах ниже 500 °С [4]. Было показано [5], что если такой нагрев проводится на воздухе, то, несмотря на склонность соединений A_2B_6 к самокомпенсации, удается осуществить легирование слоев за счет образования стабильных комплексов $V_{Cd}-Cl_{Te}$ и $V_{Cd}-Cl_S$, что позволяет приблизить высоту се-

парирующего барьера $nCdS-pCdTe$ к теоретическому значению.

Одним из видов “хлоридной” обработки является нанесение тонких слоев хлорида кадмия на пленки сульфида или теллурида кадмия с последующим отжигом всей структуры на воздухе [6]. Основной технологической проблемой реализации такой обработки является воспроизводимое достижение оптимальной толщины слоя хлорида кадмия, которая сложным образом завит от толщины и степени кристаллического совершенства модифицируемого слоя, типа подложки, условий нанесения. При избытке хлорида кадмия наблюдается ухудшение адгезии сопрягающихся слоев и трансформация электрически активных собственных дефектов акцепторного типа $V_{Cd}-Cl_{Te}$ в изоэлектронные ловушки $V_{Cd}-2Cl_{Te}$. “Хлоридная” обработка малым количеством $CdCl_2$ приводит к неполной перекристаллизации базового слоя [7]. В связи с выше изложенным целью работы была оптимизация технологических режимов “хлоридной” обработки слоев теллурида кадмия для изготовления эффективных тонкопленочных СЭ на основе гетеросистемы CdS/CdTe.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Тонкие пленки хлорида кадмия были получены методом резистивного вакуумного напыления на ситалловых и стеклянных подложках путем испарения шихты хлорида кад-

мия из молибденовой лодочки с покровной сеткой. Температура испарителя составляла 470–475 °С. Образец размещался на подвижном манипуляторе, конструкция которого позволяла устранить попадание пара на подложку в процессе разогрева испарителя. Измерение толщины напыленных пленок проводилось с помощью микроинтерферометра МИИ-11. Для увеличения отражающей способности на структуру наносился тонкий слой меди.

Фазовый состав и структурные свойства образцов исследованы методом рентгеновской дифрактометрии по стандартным методикам. Съемка дифрактограмм производилась поточечно в интервале углов $2\theta = 15 - 95^\circ$ по схеме θ - 2θ сканирования в излучении $\text{Co-K}\alpha$. Шаг сканирования составлял $0,1^\circ$, время экспозиции 3 секунды.

Коэффициент пропускания тонких пленок CdCl_2 был измерен с помощью спектрофотометра СФ-46 в интервале длин волн 295–1000 нм с шагом 5 нм.

Со структурой стекло/ITO/CdS/CdTe/Cu-Au были изготовлены согласно методике описанной в [8] с различной толщиной слоя хлорида кадмия. Толщина базового слоя CdTe составляла 4 мкм. Электрические характеристики СЭ были исследованы методом измерения и обработки световой нагрузочной вольт-амперной характеристики измеренной в условиях АМ-0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

При проведении исследований для контроля толщины пленки хлорида кадмия в процессе испарения были опробованы такие традиционные методы как резистивный, оптический и метод с использованием кварцевого резонатора.

При использовании резистивного метода контроля толщины были применены структуры с контактами в виде тонких пленок Al, Cr, Cu и Ag. Расстояние между контактами составляло 20 мм и 0,3 мм при ширине контактов около 10 мм. Установлено, что во всех случаях сопротивление исследуемых структур с толщиной пленки от 0,2 мкм до 1,2 мкм превышало 500 МОм при напряжении порядка 5 В. С нашей точки зрения столь высоко-

кое сопротивление структур не позволяет использовать данный метод контроля толщины пленок хлорида кадмия.

На рис. 1 приведены спектральные зависимости коэффициента пропускания пленок хлорида кадмия толщиной 0,12 мкм – а) и 1,25 мкм – б) на стеклянных подложках. В видимой части спектра значение коэффициента пропускания для тонкой пленки остается практически постоянным и составляет 0,95–0,98. Для пленки толщиной 1,25 мкм наблюдается монотонное увеличение пропускания от 0,08 в ультрафиолетовой части до 0,95 – в инфракрасной. Видно, что при изменении толщины пленки в 10 раз прозрачность в средней части спектра изменяется менее чем на 50%. На обеих зависимостях интерференционные экстремумы не наблюдаются. Такие оптические характеристики напыленных пленок не позволяют с необходимой надежностью контролировать толщину пленок в процессе напыления оптическими методами, основанными как на измерении оптической плотности, так и на интерференционных эффектах.

Наилучшие результаты контроля толщины были достигнуты при использовании кварцевого резонатора. Однако в ходе проведения серии экспериментов был установлен ряд факторов. Во-первых, скорость откачки и остаточный вакуум в камере установки ухудшались с увеличением количества проведенных напылений. Во-вторых, на начальной стадии нагрева испарителя наблюдалось резкое увеличение давления в камере от 10^{-5} мм.рт.ст. до 10^{-3} мм.рт.ст. В-третьих, коэффициент про-

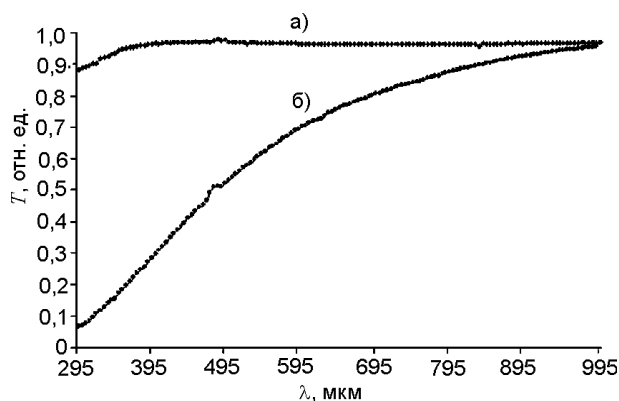


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента пропускания пленок хлорида кадмия толщиной 0,12 мкм – а) и 1,25 мкм – б).

порциональности между величиной смещения частоты резонатора и массой осажденного вещества немонотонно изменялся, проявляя тенденцию к постоянному росту.

На наш взгляд эти факторы связаны с высокой гигроскопичностью соединения $CdCl_2$. То есть, при подготовке эксперимента слой хлорида кадмия, осажденный на внутренней поверхности камеры установки в ходе предыдущих напылений, поглощал влагу воздуха, а при откачке камеры эта влага десорбировалась, что значительно снижало скорость откачки камеры. Влага, сорбированная поверхностью порошка, интенсивно десорбировалась на начальной стадии испарения, что и приводило к ухудшению вакуума в камере. Насыщение атмосферной влагой слоя хлорида кадмия, сформированного на поверхности резонатора, и последующая неконтролируемая десорбция влаги непосредственно при напылении приводило к “кажущемуся” изменению чувствительности резонатора к определению массы.

Для преодоления этих негативных факторов была предложена следующая методика вакуумного напыления слоев хлорида кадмия. Во-первых, после каждого второго напыления проводилась чистка бязью смоченной в этаноле поверхности манипулятора, экраняющего цилиндра и поверхности кварцевого резонатора. Во-вторых, перед напылением пленки проводилось прокаливание испаряемого порошка при температуре испарителя $200\text{ }^\circ\text{C}$. Прокаливание навески проводилось до восстановления давления в камере на уровне 10^{-5} мм.рт.ст. После чего проводилось напыление пленки при температуре испарителя $470 - 475\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 2 приведены дифрактограммы свеженапыленной пленки хлорида кадмия на ситалловой подложке (образец 1); навески, использованной для получения образца 1, которая длительное время хранилась на воздухе (образец 2); остатка навески после напыления образца 1 (образец 3); порошка кадмия хлористого 2,5 водного ($CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$) марка “ч” ГОСТ 4330-76 (образец 4).

Толщина пленки образца 1 была менее 1 мкм, поэтому на дифрактограмме этого образца присутствуют пики и от ситалловой

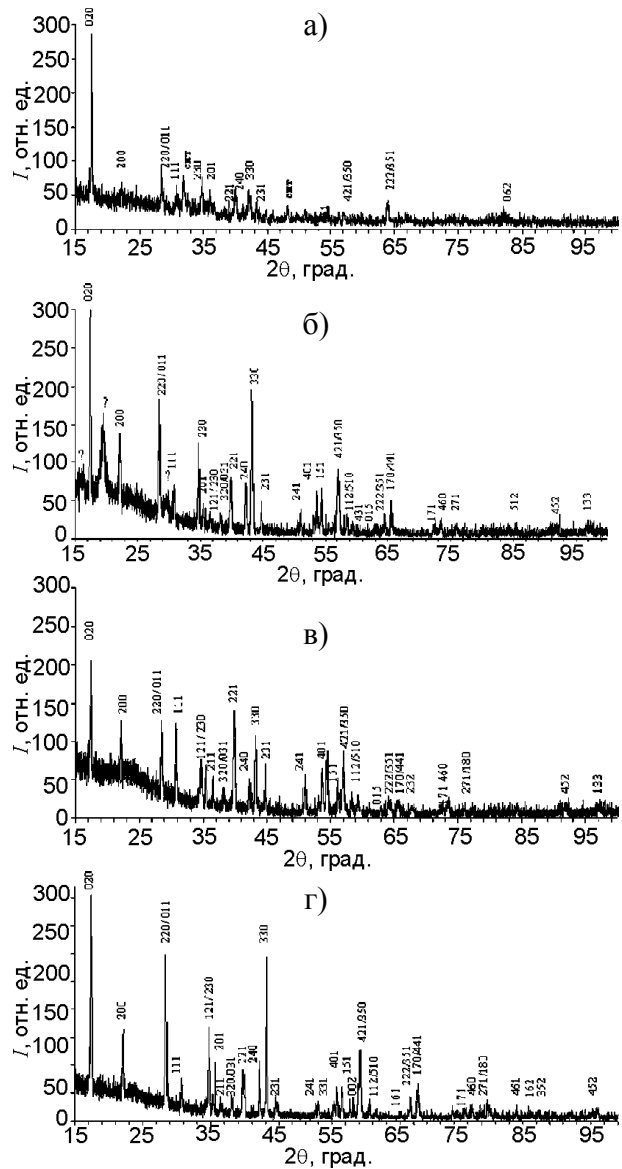


Рис. 2. Дифрактограммы исследуемых образцов.

подложки, обозначенные “сит”. Проведенный анализ показал, что дифрактограммы всех полученных образцов соответствуют гидроклориду кадмия $CdCl_2 \cdot H_2O$, а не хлориду кадмия, как ожидалось. Наблюдается очень хорошее соответствие экспериментальных данных с [9]: на дифрактограммах образцов не выявлены лишь некоторые пики с относительной интенсивностью на уровне 1 – 2%. Для образца 1 наблюдается увеличение относительной интенсивности пика (020), что указывает на формирование в пленке преимущественной ориентации (010) зерен в процессе напыления.

На дифрактограмме образца 2 по сравнению с остальными образцами выявлены три дополнительных пика на углах $2\theta_1 = 16,12^\circ$, $2\theta_2 = 19,43^\circ$, $2\theta_3 = 29,26^\circ$. Эти отражения не

отвечают ни одной из теоретически присутствующих фаз, характеризуются относительно большим значением интегральной ширины ($0,967^\circ$, $1,019^\circ$, и $0,735^\circ$, соответственно), а также не имеют кратных отражений. Изменение положение или существенное уширение остальных пиков не выявлено.

Тот факт, что интегральная ширина обсуждаемых пиков значительно больше, чем интегральная ширина пиков, соответствующих основной фазе позволяет сделать вывод, что в этом образце присутствует дополнительная фаза. По нашему мнению, это связано с образованием гидрохлорида кадмия с большим содержанием влаги. Эта фаза образуется при хранении на воздухе исходного порошка, а в результате вакуумного отжига исчезает.

Большое содержание влаги в порошке хлорида кадмия также приводит к изменению его морфологии. На рис. 3а показан вид порошка образца 2. Видно, что навеска состоит из отдельных прозрачных нитевидных кристаллитов с гладкой поверхностью и четкой огранкой длиной 100 – 300 мкм, и около 15 мкм в поперечном сечении. На рис. 3б показан остаток навески после проведения напыления пленки при температуре 475°C . На фоне кристаллов исходной формы наблюдается скопление шаровидных конгломератов молочно-белого цвета. Нитевидные кристаллы в этом случае имеют более развитую поверхность. На рис. 3в показан вид порошка $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (образец 4). В этом случае кристаллитов исходной формы не обнаружено, а частицы имеют шаровидную форму размером от 2 до 10 мкм.

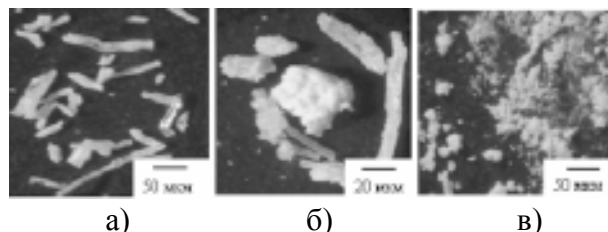


Рис. 3. Вид испаряемых порошков: а) – вид порошка хлорида кадмия после длительного хранения на воздухе; б) – вид остатка навески в тигле, после проведения напыления; в) – вид порошка $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 4 приведены световые нагрузочные ВАХ солнечных элементов со структурой стекло/ITO/CdS/CdTe/Cu-Au с различной тол-

щиной слоя хлорида кадмия при “хлоридной” обработке. При изготовлении этих СЭ на одной подложке были сформированы структуры, отличающиеся только толщиной слоя хлорида кадмия, которая составила 0,06; 0,35 и 1,20 мкм, соответственно. Образец СЭ1 не

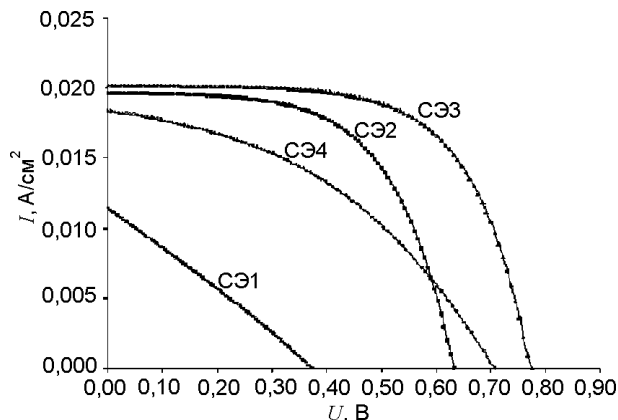


Рис. 4. Световые нагрузочные вольт-амперные характеристики солнечных элементов стекло/ITO/CdS/CdTe/Cu-Au с толщиной слоя хлорида кадмия при “хлоридной” обработке: СЭ1 – 0 мкм; СЭ2 – 0,06 мкм; СЭ3 – 0,35 мкм; СЭ4 – 1,2 мкм.

подвергался “хлоридной” обработке. Результаты аналитической обработки этих ВАХ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты обработки световых нагрузочных вольт-амперных характеристик солнечных элементов стекло/ITO/CdS/CdTe/Cu-Au

№ образца	СЭ1	СЭ2	СЭ3	СЭ4
толщина хлорида кадмия, мкм	0	0,06	0,35	1,20
$J_{кз}$, mA/cm^2	11,41	19,77	20,11	18,35
$U_{хх}$, В	0,372	0,638	0,775	0,706
FF	0,27	0,58	0,65	0,41
КПД, %	1,13	7,36	10,16	5,36
$j_{ф}$, mA/cm^2	13,03	19,84	20,16	19,4
R_n , Ом/ cm^2	4,32	2,37	2,03	6,20
R_m , Ом/ cm^2	31,4	1032,7	830,2	326,0
j_0 , A/cm^2	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$

Анализ показал, что для исследованных структур наименьшее значение КПД 1,13% получено для образца, который не подвергался “хлоридной” обработке. При увеличении толщины слоя хлорида кадмия до 0,35 мкм наблюдается монотонный рост КПД и наибольшее значение получено для образца СЭ3 (10,16%). При дальнейшем увеличении толщины слоя хлорида кадмия до 1,20 мкм на-

блюдается снижение КПД до 5,36%. Аналогично изменяются значения напряжения холостого хода (U_{xx}), тока короткого замыкания ($I_{кз}$), и фактора заполнения (FF).

Известно, что для получения высокого значения КПД СЭ необходимо снижение значений диодного тока насыщения (j_0) и последовательного сопротивления (R_n), а также увеличение шунтирующего сопротивления ($R_{ш}$) и фототока (j_ϕ). Наименьшее значение j_0 получено для образца СЭ3. При этом достигнуто минимальное значение R_n , максимальное значение j_ϕ и достаточно высокое значение $R_{ш}$. Все это обуславливает наибольшее значение КПД. Наибольшее значение $R_{ш}$ получено для образца СЭ2 с толщиной хлорида кадмия 0,06 мкм. Однако для этого образца значения j_0 и R_n не оптимальны, что и обуславливает более низкое значение КПД (7,36%).

Значение R_n уменьшается с увеличением толщины слоя хлорида кадмия до 0,35 мкм, а при дальнейшем увеличении количества хлорида кадмия возрастает, что обусловлено с нашей точки зрения различным уровнем легирования слоя CdTe. При “хлоридной” обработке происходит рекристаллизация слоя CdTe, что приводит к снижению дефектности базового слоя и вызывает улучшение электрических характеристик элементов: росту $R_{ш}$ и снижению j_0 . Однако при избытке хлорида кадмия наблюдается генерация дефектов в объеме зерен, что обуславливает ухудшение указанных электрических параметров образца СЭ4.

Оптимальное соотношение толщин слоев CdTe и хлорида кадмия очевидно достигнуто для образца с толщиной хлорида кадмия 0,35 мкм, что и обуславливает максимальное значение КПД.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены технологические аспекты процесса вакуумного резистивного напыления пленок хлорида кадмия. Установлено, что применение резистивного и оптических методов контроля толщины тонких пленок в данном случае принципиально не позволяет контролировать толщину осаждаемого слоя, а при использовании кварцевого резонатора необходимо учитывать высокую гигроско-

пичность соединения CdCl₂. Предложена методика проведения процесса напыления хлорида кадмия позволяющая избежать негативного влияния гигроскопичности соединения CdCl₂.

Установлено, что как свеженапыленная пленка, так и используемая навеска содержат некоторое количество H₂O, что приводит к образованию соединения CdCl₂·H₂O. В навеске длительное время хранившейся на воздухе выявлено образование новой фазы, очевидно гидрохлорида кадмия с более высоким содержанием H₂O, а вакуумный отжиг приводит к распаду этой фазы.

Разработанная на основании проведенных исследований технология “хлоридной” обработки была апробирована для модификации свойств слоев CdTe. При толщине слоя хлорида кадмия меньше оптимальной наблюдается неполная рекристаллизация, что не позволяет достичь высоких электрофизических характеристик слоя CdTe. При избытке хлорида кадмия наблюдается значительная генерация точечных дефектов, что вызывает ухудшение характеристик слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chu T.L., Chu S.S., Ang S.T. Electrical properties of CdS/CdTe heterojunctions//Jour. of Appl. Phys. – 1988. – Vol. 64, № 3. – P. 1233-1237.
2. De Vos A., Parrott J., Baruch P., Landsberg P. Bandgap effects in thin-film heterojunction solar cells// Proceeding 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference. Amsterdam (Netherlands). – 1994. – P. 1315-1319.
3. Mitchell K.M., Fahrenbruch A.L., Bube R.H. Evaluation of the CdS/CdTe heterojunction solar cell//Jour. of Appl. Phys.– 1977.– Vol. 48, № 10. – P. 4365-4371.
4. Romeo A., Batrner D.L., Zogg H., Tiwari A.N. Recrystallization in CdS/CdTe//Thin Solid Films.– 2000.–Vol. 361-362, № 1-2.– P. 420-425.
5. Seymour F.H., Kaydanov V., Ohno T.R. Cu and CdCl₂ influence on defects detected in CdTe solar cells with admittance spectroscopy//Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 87. – P. 153-157.
6. Enzenroth R.A., Barth K.L., Sampath W.S. Correlation of stability to varied CdCl₂ treatment and related defects in CdS/CdTe PV devices as measured by thermal admittance spectroscopy//Jour. of Phys. and Chem. of Sol. – 2005. – Vol. 66. – P. 1883-1886.

7. Niemegeers A., Burgelman M., Richter H., Bonnet D. A simple model for effects of the CdCl_2 treatment on the performance of CdTe/CdS solar cells//14 Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. Proceeding of the Intern. Conf. Barcelona (Spain). – 1997. – P. 2079-2082.
8. Romeo A., Khrypunov G., Galassini S., Zogg H., Tiwari A.N. New device configurations for CdTe solar cells//Proceeding of Symposium 4 “Photovoltaic, Solar Energy and Thin Film”. Cancun (Mexico). – 2006. – Invited Talk S4-5. – P. 1-4.
9. № 27-0073 JCPDS, 1996.

ОПТИМІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЇ “ХЛОРИДНОЇ” ОБРОБКИ ТОНКИХ ПЛІВОК ХАЛЬКОГЕНІДУ КАДМІЮ

М.М. Харченко, Г.С. Хрипунів, Т.А. Лі

Для розробки промислової технології виготовлення плівкових сонячних елементів на основі гетеро переходу CdTe/CdS була проведена оптимізація процесу формування плівок хлориду кадмію методом вакуумного резистивного напилення. Встановлено, що склад напиленої плівки хлориду кадмію відповідає гідрохлориду кадмію $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$. При зберіганні навіски на повітрі тривалий час виявлено формування нової фази, ймовірно гідрохлориду кадмію з більш високою вмістом H_2O . Вакуумний відпал шихти призводить до розпаду цієї фази. За результатами досліджень властивостей плівок хлориду кадмію запропоновані технологічні підходи для контрольованого проведення “хлоридної” обробки. Розроблені підходи були апробовані для модифікації властивостей шарів CdTe при виготовленні сонячних елементів скло/ІТО/CdS/CdTe/Cu-Au.

TECHNOLOGY OPTIMIZATION OF THE CHLORIDE TREATMENT OF CADMIUM CHALCOGENIDE THIN FILMS

N.M. Kharchenko, G.S. Khripunov, T.A. Li

For creation of CdTe/CdS-solar cell industrial technology the optimization of cadmium chloride film formation process by vacuum resistive evaporation had been conducted. It was established that the composition of deposited film corresponded to cadmium hydrochloride $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$. It was shown that long-term air storage of cadmium chloride powder led to formation of new phase liked to cadmium hydrochloride with the higher H_2O -contents. The vacuum annealing resulted in disappearing of this phase. On the base of conducted researches of cadmium chloride film properties the technological approaches for controlled realization of chloride treatment were proposed. The offered technological approaches were approbated for modification of CdTe layer properties at manufacturing of solar cells.