

УДК 621.315.592

СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С  $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$  ПОГЛОЩАЮЩИМ СЛОЕМВ.В. Хорошко<sup>1</sup>, И.Н. Цырельчук<sup>1</sup>, В.Ф. Гременок<sup>2</sup>, А.Н. Петлицкий<sup>3</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск<sup>2</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск<sup>3</sup>ОАО «ИНТЕГРАЛ», МинскSOLAR CELLS WITH  $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$  ABSORBER LAYERV.V. Khoroshko<sup>1</sup>, I.N. Tsyrelchuk<sup>1</sup>, V.F. Gremenok<sup>2</sup>, A.N. Pyatlitski<sup>3</sup><sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk<sup>2</sup>Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS Belarus, Minsk<sup>3</sup>JSC «INTEGRAL», Minsk

Сформированы тонкопленочные солнечные элементы с поглощающим слоем  $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$  (CIZS) на стеклянных подложках. Данный полупроводниковый материал удовлетворяет как физическим требованиям к материалам фотоэлектрических преобразователей, так и требованиям снижения стоимости производства солнечных элементов. Предварительные результаты исследований показали, что стекло/Mo/ $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ /CdS/ZnO/Al-Ni тонкопленочные солнечные элементы могут обладать эффективностью более 10%.

**Ключевые слова:**  $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ , тонкие пленки, солнечные элементы, физические характеристики, эффективность.

Thin-film solar cells with the  $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$  (CIZS) absorber layer of on glass substrates are created. The given semiconductor material satisfies physical requirements for materials for photo-electric converters, and requirements for depreciation of solar cells production. Preliminary results of researches showed that glass/Mo/ $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ /CdS/ZnO/Al-Ni thin film solar cells can possess efficiency more than 10%.

**Keywords:**  $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ , thin films, solar cells, physical characteristics, efficiency.

**Введение**

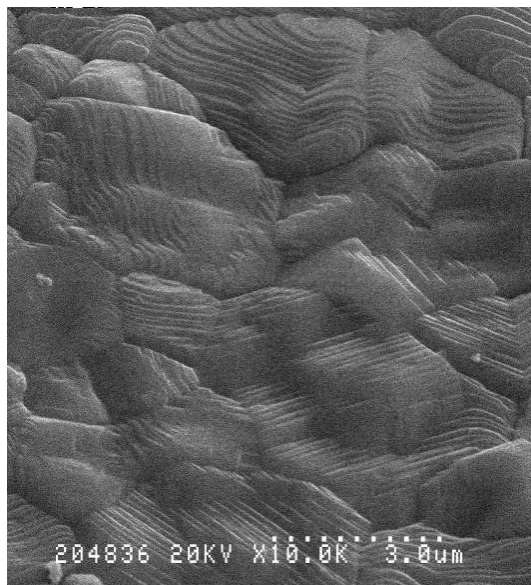
Тонкопленочные солнечные элементы (ТСЭ) на основе тройных  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  и более сложных фаз с халькопиритной структурой являются фотопреобразователями нового поколения. Так, например, на основе  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) получены лабораторные солнечные элементы с рекордной эффективностью до 21% и промышленные фотопреобразователи с КПД 12–14% [1], [2]. Дальнейшее улучшение характеристик таких фотопреобразователей лежит на пути исследований взаимосвязи технологических процессов со свойствами конкретных типов структур, а также освоения новых систем на основе  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  полупроводников. В рамках этих исследований твердые растворы на основе тройных и  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$  ( $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnTe}$ ) соединений в последнее время привлекают внимание разработчиков приборов на их основе [2]–[4]. Полупроводники этой группы являются прямозонными материалами, имеют коэффициент оптического поглощения (до  $10^5 \text{ см}^{-1}$ ) и обнаруживают повышенную радиационную стойкость. Кроме того, использование цинка позволяет заменить дорогостоящие материалы как индий и галлий. Показано, что в системе  $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$  (CIZS) существует непрерывный ряд твердых растворов, и ширина запрещенной зоны изменяется от 2.67 эВ ( $\text{ZnSe}$ ) до 1.04 эВ ( $\text{CuInSe}_2$ ) [3]–[5], что соответствует теоретическому оптимуму для создания высокоэффективных

фотопреобразователей. В данной статье приведены сведения о ТСЭ с  $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$  поглощающим слоем, сформированных на стеклянных подложках.

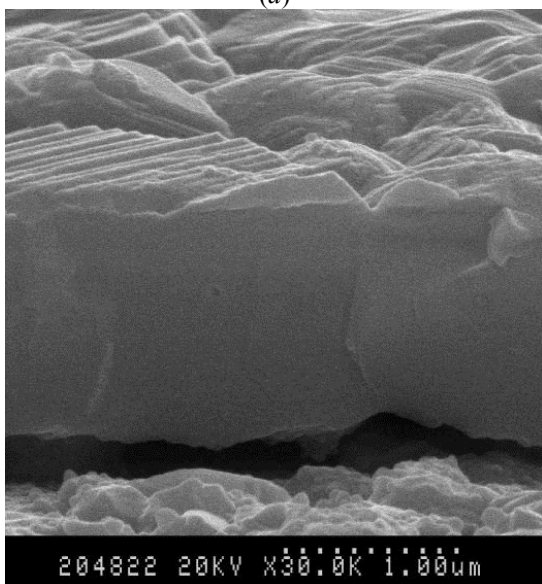
**1 Эксперимент**

Тестовые образцы солнечных элементов изготавливались на стеклянных подложках (ISO Norm 8037/1) размером  $76 \times 26 \text{ мм}^2$ . Подложки предварительно очищались кипячением в перекисно-аммиачной среде и промывались деионизованной водой. Далее наносился слой молибдена, который является нижним контактом структуры [2]. Для получения базовых слоев  $\text{Cu-In}$  использовался метод термического испарения на вакуумной установке УВН-71П-3. Давление остаточных газов в процессе осаждения металлов составляло  $8,7 \times 10^{-4} \text{ Па}$ . Температура подложек поддерживалась на уровне  $100\text{--}120^\circ\text{C}$ . Навески металлов чистоты В4 распылялись из молибденовой лодочки одновременно со средней скоростью 0,5 мкм. Получение базового слоя, содержащего цинк, осуществлялось методом испарения селенида цинка, который испаряется возгонкой с сохранением стехиометрии. Навеска селенида цинка рассчитывалась исходя из задаваемого состава получаемой пленки. Селенид цинка испарялся из отдельного танталового испарителя. Далее пленки прекурсоров подвергались процессу селенизации в реакторной системе

диффузионной печи СДО 125/3–15 для формирования слоев  $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$ . Первая стадия селенизации осуществлялась при температуре 240–270°C в течение 10–30 минут, вторая стадия – при температуре 460–500°C в течение 10–50 минут [3], [4]. На основании ранее проведенных расчетов были определены расчетные значения элементов в поглощающем слое [3]. Температура второй стадии селенизации была снижена по сравнению с более ранними исследованиями [5], что в прочем не оказало влияния на морфологию поверхности (рисунок 1.1).



(а)



(б)

Рисунок 1.1 – Морфология поверхности (а) и поперечного сечения пленки CIZS-слоя (б)

После селенизации образцы поступали на операцию нанесения CdS методом CBD. Для получения CdS толщиной 50 нм использовалась смесь трех компонент: ammonia– $\text{NH}_3$  (1М), cadmiumsalt– $\text{CdI}_2$  или  $\text{CdSO}_4$  ( $1.4 \times 10^{-3}$ М) и thiourea

$\text{NH}_2\text{CSNH}_2$  (0.14 М). Этот процесс проводился в течение 4 мин при температуре 60°C. Затем магнетронным напылением из цинковой мишени в смеси аргона с кислородом (90% Ag + 10%  $\text{O}_2$ ) при давлении  $5 \times 10^{-3}$  мм.рт.ст. осаждались высокоомные плёнки *i*-ZnO толщиной 80÷100 нм с  $\rho = 10^6$  Ом·см и низкоомные слои *n*-ZnO с  $R = 20 - 80$  Ом/□ при толщине 300 нм. Цинковая мишень представляла собой диск диаметром 114 мм и толщиной 4 мм. Расстояние между подложкой и мишенью составляло 5 см. Осаждение пленок проводилось в смеси аргона с кислородом (90% Ag + 10%  $\text{O}_2$ ) при давлении  $5 \times 10^{-3}$  мм.рт.ст. Скорость осаждения пленок варьировалась величиной напряжения смещения на мишени, которое изменялось в пределах 300–420 В. Напыление Ni–Al контактной сетки проводилось на стандартной промышленной установке методом термического напыления в едином процессе через биметаллические маски. Толщина слоев Ni и Al составляла 0.1 мкм и 0.8 – 1.0 мкм, соответственно. Далее полученные структуры скрайбировались до слоя Mo и поступали на измерения фотоэлектрических параметров солнечных элементов, размеры которых составляли  $5 \times 10$  мм.

## 2 Результаты измерений и их обсуждение

Измерения характеристик СЭ выполнялись с использованием автоматизированного комплекса измерения вольтамперных характеристик солнечных элементов. Освещение, исследуемых СЭ, осуществлялось с помощью имитатора солнечного спектра близкого по составу к стандарту AM1,5 (1000 Вт/м<sup>2</sup>). Неоднородность освещённости по площади составляла менее 5%. Спектральные зависимости fotocувствительности СЭ регистрировались на призмном спектрометре. Спектральное распределение относительных значений внутренней квантовой эффективности рассчитывалось с учетом спектрального распределения энергии источника излучения. На рисунке 2.1 представлена спектральная чувствительность ТСЭ.

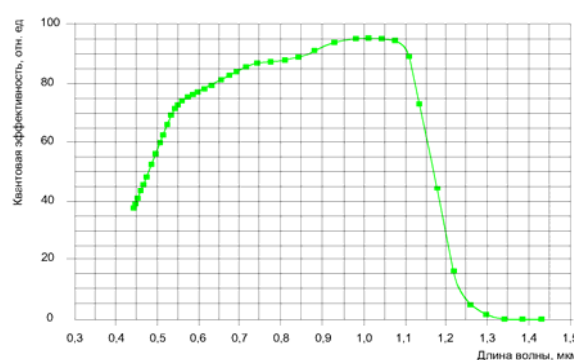


Рисунок 2.1 – Спектральная зависимость относительной квантовой эффективности при комнатной температуре для созданного СЭ

Из графика видно, что максимум фоточувствительности приходится на диапазон  $1 - 1,1 \text{ мкм}$ , что означает основной вклад в поглощение пленки CZIS. Максимальная вольтовая фоточувствительность для наилучших СЭ составляет  $S_U^m \approx 400 \text{ В/Вт}$ . Некоторые электрические параметры приведены в таблице 2.1 Исследования стационарных вольтамперных характеристик показали, что полученные тонкопленочные структуры обнаруживают четкое выпрямление, причем пропускное направление всегда реализуется при отрицательной полярности внешнего смещения на контактах к пленке  $n\text{-ZnO}$ . Было проведено исследование вольтамперных характеристик (ВАХ) созданных ТСЭ, сформированных на стеклянных подложках в температурном интервале  $\Delta T = 80\text{--}420^\circ\text{K}$ . На рисунке 2.2 приведены типичные ВАХ в условиях отсутствия освещения.

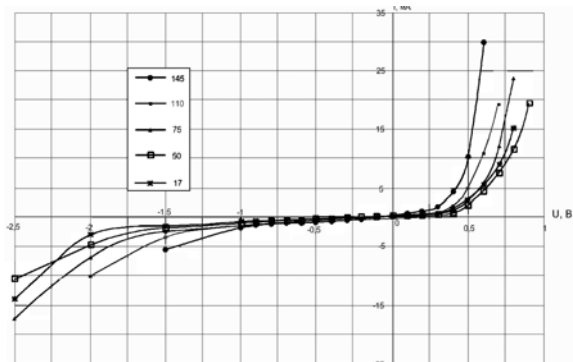


Рисунок 2.2 – Темновые ВАХ исследованных структур при температурах ( $^\circ\text{C}$ ): 17, 50, 75, 110, 145

Начальный участок прямых ветвей вольтамперных характеристик в интервале напряжений  $0\text{--}0,6 \text{ В}$  можно описать известной зависимостью:

$$I = I_s \left( \exp\left(\frac{qU}{mkT}\right) - 1 \right),$$

где  $m$  – коэффициент неидеальности,  $I_s$  – ток насыщения. Значения коэффициента неидеальности изменяются, при  $T = 300^\circ\text{K}$  составляет  $\approx 3$ , а ток насыщения  $0,5 \cdot 10^6 \text{ А}$ . При повышении температуры ток насыщения увеличивается до  $0,6 \cdot 10^6 \text{ А}$ , а  $m$  уменьшается до 2. Такие значения диодного коэффициента позволяют предположить туннельно-рекомбинационную природу прохождения тока.

При освещении фоточувствительной структуры светом постоянной интенсивности величина установившейся фотоЭДС описывается уравнением вольтамперной характеристики, полученным из выражения с учетом генерации носителей заряда при освещении:

$$0 = J_{sc} - J_0 \left( \exp\left(\frac{qU_{oc}}{mkT}\right) - 1 \right) - \frac{U_{oc}}{R_p}.$$

При освещении образцов ВАХ смещается в сторону отрицательных токов пропорционально

интенсивности освещения. На рисунке 2.3 показаны ВАХ образцов в темноте (штриховая линия) и при освещении светом (сплошная линия) стандарта АМ 1,5 при температуре  $300^\circ\text{K}$ .

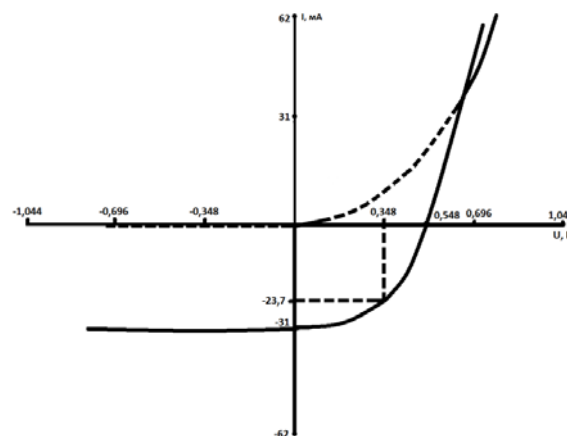


Рисунок 2.3 – Темновая и световая ВАХ ТСЭ

Видно, что при освещении, наряду со сдвигом по оси токов вниз, наблюдается пересечение темновой и световой ВАХ при прямом смещении. Одной из возможных причин, вызывающих это явление, может быть различное значение фотопроводимости материалов, образующих фотопреобразователь. Из полученной световой ВАХ были рассчитаны основные электрические параметры ТСЭ, которые приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Параметры ТСЭ при температуре  $300^\circ\text{K}$

Параметр	Значение
Площадь СЭ	$0,5 \text{ см}^2$
Напряжение холостого хода ( $U_{oc}$ )	$0,548 \text{ В}$
Плотность тока короткого замыкания ( $J_{K3}$ )	$31,12 \text{ mA/cm}^2$
Плотность фототока ( $J_{ph}$ )	$20 \text{ mA/cm}^2$
Напряжение в точке максимальной мощности ( $U_m$ )	$0,348 \text{ В}$
Плотность тока в точке максимальной мощности ( $J_m$ )	$23,7 \text{ mA/cm}^2$
Последовательное сопротивление ( $R_s$ )	$5 \text{ Ом}$
Параллельное сопротивление ( $R_{sh}$ )	$50 \text{ Ом}$
Коэффициент заполнения ВАХ (FF)	$53,6\%$
Коэффициент полезного действия (КПД)	$9,106\%$

### Заключение

Показано, что система твердых растворов может быть использована в качестве поглощающего слоя в ТСЭ. КПД полученных структур составил  $9,1\%$ . Следует отметить, что полученное значение КПД может быть значительно увеличено за счет увеличения коэффициента заполнения ВАХ, в первую очередь за счет снижения последовательного и увеличения параллельного сопротивлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Datasheet* // Stion Corporation [Electronic resource]. – 2013. – Mode of access: [http://www.stion.com/wp-content/uploads/2015/05/Stion\\_Elevation4\\_Framed\\_300-100-002\\_RevA.pdf](http://www.stion.com/wp-content/uploads/2015/05/Stion_Elevation4_Framed_300-100-002_RevA.pdf). – Date of access: 20.07.2015.

2. Гременок, В.Ф. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов / В.Ф. Гременок, М.С. Тиванов, В.Б. Залесский. – Минск: Изд. Центр БГУ, 2007. – 222 с.

3. Оптимизация параметров поглощающего слоя  $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$  для тонкопленочных солнечных элементов / В.В. Хорошко [и др.] // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия

физико-математических наук. – 2014. – № 2. – С. 91–96.

4. Электрические свойства тонких пленок полупроводниковых твердых растворов  $(\text{CuInSe}_2)_x-(2\text{ZnSe})_{1-x}$  / И.Н. Цырельчук, В.В. Хорошко, В.Ф. Гременок, В.А. Иванов // Доклады БГУИР. – 2013. – № 8 (78). – С. 95–100.

5. Фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных структур на основе пленок  $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Se}_2$  / В.Ю. Рудь [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 9. – С. 1070–1074.

Поступила в редакцию 09.09.15.