

СОЗДАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА $\text{CdZnS}-\text{Cu}_2\text{S}$

Борщак В. А., Затовская Н. П., Куталова М. И., Смынтына В. А.

Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Разработан один из наиболее простых и дешевых методов получения однородных тонких слоев полупроводниковых веществ. Метод основан на пульверизации в электростатическом поле водного раствора тиомочевины с солями кадмия и цинка с последующим пиролизом аэрозоля раствора на поверхности подложки. Разработана технология создания высокоэффективных преобразователей световой энергии в электрическую на базе гетероперехода $\text{CdZnS}-\text{Cu}_2\text{S}$ с повышенной стабильностью свойств и воспроизводимостью характеристик.

Фотоэлементы на основе гетероперехода $\text{CdZnS}-\text{Cu}_2\text{S}$ обладают рядом особенностей, которые позволяют широко использовать их в качестве преобразователей световой энергии в электрическую. Такими особенностями являются: высокая эффективность фотопреобразования, превышающая 10%; большие природные запасы химических элементов, входящих в состав сульфидов, образующих гетероструктуру; возможность изготавливать тонкопленочные структуры, указанных фотоэлементов с использованием дешевой технологии.

В результате проведенных исследований по совершенствованию технологических процессов нами был разработан один из наиболее простых и дешевых методов получения однородных тонких слоев полупроводниковых веществ. Метод основан на пульверизации в электростатическом поле водного раствора тиомочевины с солями кадмия и цинка с последующим пиролизом аэрозоля раствора на поверхности подложки [1-3].

Характерной особенностью разработанной и изготовленной нами лабораторной установки является аэрозольный генератор, позволяющий формировать мощную мелкодисперсную струю аэрозоля, направленного электрическим полем и движением воздуха к непрерывно перемещающимся подложкам через зону нагрева. Для повышения однородности осажденных слоев генератор аэрозоля совершает колебательные движения с постоянной линейной скоростью поперек движущихся подложек. Технологические возможности лабораторной установки позволяют получать пленки заданной толщины с однородными свойствами.

Определяющими факторами качества формируемого гетероперехода $\text{CdZnS}-\text{Cu}_2\text{S}$ явля-

ются стехиометрия базового слоя, плотность кристаллитов, структура поверхности. Поэтому в разработанной технологии изготовления базового слоя перечисленным выше параметрам уделялось особое внимание. Исследовалась скорость химической реакции растворов солей, содержащих ионы кадмия, цинка и серы, от температуры. Раствор указанных ионов при комнатной температуре не должен приводить к их значительному взаимодействию. Поэтому были подобраны такие соединения, содержащие кадмий, цинк и серу, которые начинают взаимодействовать друг с другом только на поверхности разогретой подложки, растущий слой имеет преимущественную ориентацию кристаллитов. При этом оптимальное соотношение $\text{Cd}(0,8)\text{Zn}(0,2)\text{S}$, а концентрация хлорида кадмия CdCl_2 , хлорида цинка ZnCl_2 и тиомочевины $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ в растворе составляет 0.1 М/л.

Важными технологическими параметрами являются температура формирования базового слоя, скорость подачи аэрозоля, плотность и размеры капель аэрозоля. Указанные параметры зависят от молярной концентрации раствора, величины гидростатического давления, давления сжатого воздуха в системе, величины приложенного напряжения между распылителем и подложкой, соотношением между мощностями нагревателя, потока аэрозоля и вытяжной вентиляции технологического бокса. Для определения оптимальных величин, указанных выше технологических параметров, проводилось исследование зависимости структурных, оптических и фотоэлектрических свойств выращенных базовых слоев от технологических режимов.

При оптимальных технологических режи-

мах изготовленные пленки CdZnS имели размер зерен порядка 0.5—1 мкм. При температуре подложки ниже 700 К растущая пленка имеет преимущественно структуру сфалерита, а при более низких температурах - структуру вюрцита. Все пленки, полученные при температуре порядка 700 К имели высокую степень адгезии к подложке. С увеличением толщины пленки наблюдалось увеличение размеров зерен, повышение их степени преимущественной ориентации, но, вместе с тем, возрастали размеры неровностей. Процесс хемосорбции кислорода на границе зерен снижает концентрацию и подвижность носителей. Отжиг пленок на воздухе приводит к увеличению их сопротивления на несколько порядков, а отжиг в вакууме — к уменьшению удельного сопротивления. При вариациях концентрации цинка средний размер зерен меняется незначительно, а удельное сопротивление возрастает на несколько порядков [4].

Разработанная нами технология предусматривает изготовление слоя сульфида меди и формирование гетероперехода методом твердотельной реакции замещения ионов кадмия ионами меди. Такая реакция осуществляется в вакуумной камере при испарении хлорида меди на поверхность базового слоя CdZnS—Cu₂S с последующим прогревом этой структуры в вакууме. Толщина пленки CuCl и время термообработки подбирались таким образом, чтобы в результате этой реакции весь хлорид меди прореагировал со слоем сульфида кадмия. Наилучшие результаты были получены при температуре 480 К и времени термообработки 3—4 минуты. В результате такой эндотермической реакции образуется слой сульфида меди и формируется гетеропереход. Основное преимущество такой твердотельной реакции по сравнению с реакцией в жидкой фазе заключается в том, что пленка Cu₂S образуется однородной по всей площади образца, несмотря на локальные различия в скорости роста.

Характеристики свежеприготовленных фотоэлементов удается улучшить методом термообработки, который проводится в вакууме при температуре 200°C, а затем в атмосфере водорода.

На поверхность слоя Cu₂S наносилась тонкая пленка меди методом вакуумного термического напыления. При этом температура подложки поддерживалась на уровне 200°C. После напыления пленка меди подвергалась термообработке в вакууме при температуре 200°C в течение 30—40 с. В результате этой обработки происходит диффузия меди в слой сульфида кадмия, что приводит к образованию гетероперехода. Толщина пленки меди подбирается таким образом, чтобы в результате диффузии образовался слой сульфида меди толщиной 0.5—1 мкм. После термообработки пленка меди приобретает темный цвет, что свидетельствует о ее окислении. Для предотвращения окисления пленка покрывается тонким слоем золота.

кная пленка меди методом вакуумного термического напыления, а затем образцы отжигались на воздухе при температуре 200—250°C в течение 30—40 с. Образующаяся на поверхности слоя Cu₂S пленка Cu₂O или CuO снижает скорость рекомбинации носителей, что приводит к возрастанию фототока. В процессе термообработки улучшаются фотоэлектрические параметры элементов, более четко проявляются выпрямляющие свойства, стабилизируются и другие параметры перехода. Содержащиеся в свежеприготовленных элементах микрокластеры меди могут закорачивать переход. Диффузия меди в процессе термообработки приводит к разрушению кластеров, образующих шунтирующие каналы. Закорачивание перехода могут вызвать также тонкие слои Cu₂S, образующиеся вдоль границ зерен. Под действием термообработки эти слои разрушаются, в результате чего каналы для протекания шунтирующего тока исчезают.

В результате проведенных исследований разработана технология создания высокоэффективных преобразователей световой энергии в электрическую на базе гетероперехода CdZnS—Cu₂S с повышенной стабильностью свойств и воспроизводимостью характеристик.

Литература

1. Dhere N. G. Present status of the development of thin-film solar cells. Vacuum — 1989, 39, № 7/8, с. 743—748.
2. Виноградов М. С., Затовская Н. П., Борщак В. А., Куталова М. И., Василевский Д. Л. "Формирование тонких пленок сложных соединений" (III Всесоюзная конференция по физике и технологии тонких п/п пленок). г. Иванов-Франковск, 9—10 окт., 1990 г., тезисы докладов, часть I, с. 96.
3. Василевский Д. Л., Каракис Ю. Н., Куталова М. И., Сердюк В. В. Использование базовых слоев сульфида кадмия, полученных методом ЭТД-пульвиризации для создания гетероструктур // 5 - Всесоюз. Совец. Физика и техническое применение при A₂B₆: тез. докл. Т. 3 — Вильнюс, 1983, с. 26.
4. Smak D., Birchak I., Photo and thermo-induced structural transformations in thin layers of arsenic chalcogenides. Acta Physica Slovaca. 1996, vol. 46, № 1, p. 75—79.