

## Фоточувствительность тонкопленочных солнечных элементов ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo, полученных на различных подложках

© В.Ю. Рудь<sup>¶</sup>, Ю.В. Рудь\*, В.Ф. Гременок<sup>+</sup>, Е.И. Теруков\*, Б.Х. Байрамов\*, Y.W. Song<sup>°</sup>

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>+</sup> Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,  
220072 Минск, Белоруссия

<sup>°</sup> Korea Polytechnic University,  
2121, Jungwang-dong, Siheung-city, Gyeonggi-do, 429-793, Korea

(Получена 29 июня 2011 г. Принята к печати 11 июля 2011 г.)

Представлены результаты по измерению первых спектров относительной квантовой эффективности фотопреобразования тонкопленочных солнечных элементов ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo, изготовленных на жесткой (стекло) и гибкой (полиимид) подложках. Исследован характер межзонных переходов и определены значения ширины запрещенной зоны для прямых и непрямых переходов в тонких пленках Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Обнаружено, что с переходом от жестких к гибким подложкам наблюдается смещение максимальной фоточувствительности полученных солнечных элементов в коротковолновую спектральную область. Сделан вывод о возможностях применений тонкопленочных структур Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> в качестве широкополосных фотопреобразователей солнечного излучения.

Солнечные элементы (СЭ) на основе кремния, бинарных полупроводниковых соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и их твердых растворов во второй половине XX века успешно выполнили роль первых источников энергии в космосе [1,2]. Разработанные в дальнейшем концентраторные каскадные СЭ на гетеропереходах на основе твердых растворов InGaAsP, выращенные на германиевых подложках, обеспечили прогресс в улучшении таких их главных параметров, как плотность мощности, отношение мощность/вес и время эксплуатации СЭ, однако при этом резко возросла стоимость этих фотопреобразователей. Очевидно, что наблюдаемый стабильный рост числа запускаемых искусственных спутников, ужесточение требований к размерам, весу и стоимости космической техники стимулирует непрерывный рост потребности в высокоэффективных СЭ, создаваемых по дешевым технологиям и одновременно обладающих низкими весовыми параметрами. Согласно имеющимся оценкам, весь комплекс такого рода требований может быть удовлетворен фотопреобразователями в виде тонких (2–5 мкм) полупроводниковых пленок, посаженных на дешевой и легкой несущей подложке, что, по имеющимся оценкам, может обеспечить снижение стоимости СЭ на 50–90% относительно применяемых в текущий период аналогов.

В ряду главных полупроводниковых веществ, используемых сейчас в разработках тонкопленочных солнечных элементов (ТСЭ), в текущий момент утвердились Si, CdTe и твердые растворы Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS). Фотопреобразователи на основе Si и CdTe обладают такими существенными недостатками, как деградация свойств и низкий коэффициент полезного действия (кпд) [1]. ТСЭ на основе твердых растворов CIGS, кристаллизующихся

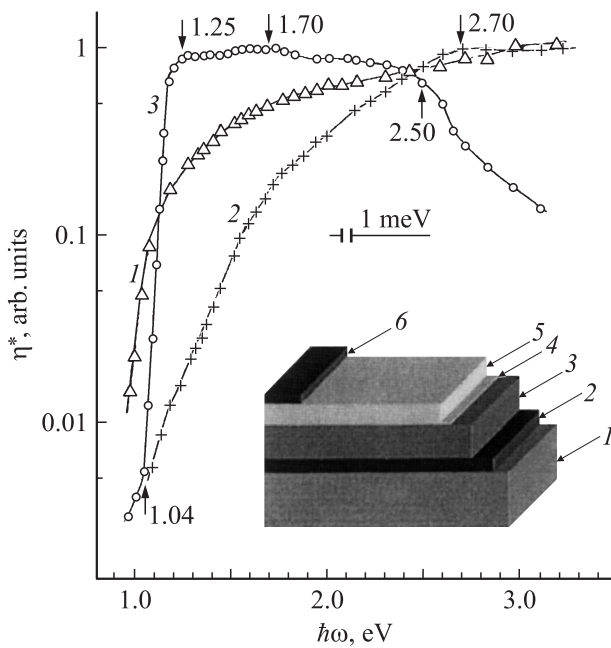
в структуре халькопирита, признаны одними из наиболее перспективных веществ для создания активной области фотопреобразователей [3]. Эффективность фотопреобразования таких солнечных элементов, сформированных на стеклянной подложке, уже превзошла рубеж 20% [4].

Солнечные преобразователи на основе CIGS при этом также обнаружили ряд преимуществ перед известными видами ТСЭ. Среди всех материалов для солнечных элементов тройное соединение CuInSe<sub>2</sub> и его твердые растворы CIGS обладают наиболее широкой спектральной полосой поглощения солнечного излучения, что обеспечивает максимальный КПД фотопреобразования за счет широкополосного поглощения оптического излучения, тогда как плавное изменение атомного состава CIGS обеспечивает возможности еще и корректировать само значение КПД.

В настоящее время уже достаточно хорошо развиты конструкции и технологии формирования ТСЭ на основе CIGS на жестких стеклянных подложках и ведутся работы по организации серийного производства таких наземных фотопреобразователей. Стеклянные подложки выбраны из следующих соображений: а) низкая стоимость и доступность стекол всех марок, б) низкая шероховатость поверхности стекла, в) присутствие в стеклах натрия, который способствует укрупнению кристаллических зерен в пленках CIGS и соответственно достижению „чемпионских“ значений КПД в таких солнечных элементах.

Среди принципиальных недостатков стеклянных подложек прежде всего выделим их низкую прочность и большой вес, что вообще исключает их применение в космических аппаратах. Именно с целью устранения указанных недостатков были поставлены работы по технологиям формирования пленок CIGS на подложках

<sup>¶</sup> E-mail: rudvas.spb@gmail.com



**Рис. 1.** Спектральные зависимости относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta^*(\hbar\omega)$  тонкопленочных солнечных элементов ZnO/CdS/CiGS/Mo/полиимид (кривые 1 и 2) и ZnO/CdS/CISG/Mo/стекло (кривая 3) при их освещении со стороны ZnO неполяризованным излучением,  $T = 300$  К. Кривые 1–3 нормированы на абсолютный максимум каждого из спектров. Стрелками у кривых 1–3 указано энергетическое положение спектральных особенностей. На вставке указана принципиальная конструкция созданных ТСЭ: 1 — полиимидная подложка (25 мкм), 2 — нижний контакт (1 мкм), 3 — активная область (1.5 мкм), 4 — буферный слой CdS (30 мкм), 5 — окно ZnO/ITO (0.5 мкм), 6 — контактная сетка.

из более легких материалов и, в частности, металлических и полиимидных пленок, что открыло новые возможности значительного снижения веса и повышения надежности ТСЭ. Следует подчеркнуть, что дальнейший прогресс в реализации преимуществ ТСЭ на основе CIGS предусматривает не только развитие новых технологий, но и требует проводить дальнейшее изучение фотоэлектрических явления в СЭ. Это послужит основанием для осуществления целенаправленной ориентации существующей технологии на достижение максимальной на текущий период времени квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta(\hbar\omega)$  солнечных элементов. Уже сама замена жестких стеклянных подложек на гибкие (Cr, Mo, полиимид и т.д.) требует решения постоянно возникающих новых проблем в ходе этой своеобразной перестройки основ технологии ТСЭ нового поколения.

Данная работа принадлежит к исследованию спектральных зависимостей относительной квантовой эффективности фотопреобразования тонкопленочных структур ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub>/Mo, созданных на полиимидных и стеклянных подложках [5,6].

1. Тонкие поликристаллические пленки CIGS толщиной  $\sim 1.7$  мкм выращивались на поверхности пленки

Мо толщиной  $\sim 1$  мкм, осажденной на подложки полиимидной толщиной  $\sim 2.5$  мкм (см. вставку к рис. 1). Испарение проводилось при температурах подложки  $T_s \leq 480^\circ\text{C}$  методом вакуумного термического соиспарения компонент твердого раствора Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, взятых в требуемом для эффективного фотопреобразования солнечного излучения соотношении элементов Cu, In и Ga чистотой не ниже 99.999 ат.% с одновременным соиспарением потока ионов Se [6]. С целью повышения квантовой эффективности фотопреобразования в ряде работ применялось также соиспарение Na из источника NaF [6]. Концентрация Na в пленках CIGS обычно не превышала 0.1 ат.%. Затем пленка CdS толщиной  $\sim 40$  нм осаждалась химическим методом на поверхность пленки CIGS. Завершающим в этом технологическом цикле создания ТСЭ было нанесение на наружную поверхность пленки CdS тонкой пленки собственного оксида цинка *i*-ZnO, на которую затем осаждалась пленка сильно легированного оксида цинка *n*-ZnO : Al (50 нм). Нанесение ZnO осуществлялось обычно магнетронным методом, и такой комбинированный метод обеспечивал создание широкополосного окна для обеспечения низких оптических потерь при введении падающего на поверхность ТСЭ оптического излучения.

2. Кристаллическая структура и фазовый состав полученных пленок исследовались рентгеноструктурным анализом с применением дифрактометра Д-5000 на излучении CuK<sub>α</sub> ( $\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ ) в диапазоне изменений угла  $2\theta$  от  $10$  до  $100^\circ$  при шаге сканирования  $\sim 0.01^\circ$ . Важно отметить, что оцененные из дифрактограмм параметры кристаллической решетки полученных пленок CIGS достаточно хорошо согласуются с известными для этих твердых растворов. Анализ фазового состава производился с использованием базы Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS). Элементный состав пленок Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> контролировался методом рентгеноспектрального микроанализа (PCM) с дисперсией по энергии со сканирующим электронным микроскопом JEOL 6400 (погрешность не выше 2 ат.%).

В табл. 1 приведены типичные результаты определения элементного состава тонких пленок CIGS, выращенных на покрытых молибденом подложках как из полиимиды, так и из стекла. Основываясь на полученных нами результатах, есть основания считать, что в пределах чувствительности PCM полученные пленки не содержали каких-либо посторонних относительно CIGS включений.

**Таблица 1.** Элементный состав пленок твердого раствора CIGS, выращенных на покрытых Mo полиимидных и стеклянных подложках

№ образца	Тип проводимости пленок CIGS	Подложка	Элементы, ат%			
			Cu	In	Ga	Se
1	<i>p</i>	Полиимид	25.0	20.9	6.5	47.6
2	<i>p</i>	Полиимид	22.3	22.4	6.1	48.3
3	<i>p</i>	Стекло	24.9	20.5	6.3	48.5

**Таблица 2.** Фотоэлектрические параметры ТСЭ, осажденных на подложки из полиимида и стекла.  $T = 300\text{ K}$

№ образца	Подложка	$V_{oc}$ , В	$J_{sc}$ , мА/см <sup>2</sup>	FF, %	$\eta$ , %	$\Delta\hbar\omega^m$ , эВ	$\delta$ , эВ	$s$ , эВ <sup>-1</sup>	$E_G^{in}$ , эВ	$E_G^d$ , эВ
1	Полиимид	0.54	27.2	0.54	8.3	$\geq 3$	$> 1.5$	16	0.85	1.29
2	Полиимид	0.55	18.9	0.67	5.9	$\sim 2.7$	$> 1.1$	6	1.06	1.36
3	Стекло	0.62	30.0	0.66	12.2	1.3–2.3	1.4	46	1.07	1.10

3. По знаку термоэдс было установлено, что выращенные пленки Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> всегда проявляют дырочный тип проводимости (табл. 1), как и в случаях выращивания тонких пленок CIGS на подложках из стекла (марка CORNING 7059), так и полиимида. Этот факт дает основания высказать предположение о том, что существенного влияния на процесс получения замена природы подложек (стекло и полиимид), на которых формируется одинаковой технологией ТСЭ, не оказывает, из-за чего качество и прочность „сращивания“ пленок CIGS и Mo практически не ухудшаются. Важно также указать на установленное в результате проведенных исследований сохранение практически неизменной и высокой адгезии в многослойной системе пленок разного элементного состава во всех полученных ТСЭ ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo, как на жестких (стекло), так и на гибких (полиимид) подложках.

4. Измерения стационарных вольт-амперных характеристик (ВАХ) полученных ТСЭ дают основания считать, что такие структуры обладают четким выпрямлением. Пропускное направление в них не зависит от типа использованных подложек и всегда соответствует отрицательной полярности внешнего смещения на лицевом контакте (см. вставку к рис. 1) в сопоставляемых типах тонкопленочных структур.

При освещении ТСЭ обоих типов со стороны верхнего контакта n-ZnO (см. вставку к рис. 1) было установлено, что закономерности фотовольтаического эффекта в них практически одинаковы. В табл. 2 приводятся фотонапряжения холостого хода  $V_{oc}$  и плотности фототока короткого замыкания  $J_{sc}$ , которые оказались максимальными в структурах, сформированных на жесткой стеклянной подложке, и при этом не проявляют каких-либо признаков деградации в течение длительных сроков наблюдения ( $\sim 5$  лет). Следует также отметить, что фактор заполнения ВАХ (FF) сравниваемых ТСЭ, которые были созданы сходными методами и отличаются только переходом от жесткой подложки к гибкой из полиимида, воспроизводимо оказывался более высоким в солнечных элементах на стеклянной подложке (табл. 2). Это обстоятельство может служить свидетельством более высокого совершенства ТСЭ при использовании в качестве подложки стекла.

Квантовая эффективность фотопреобразования для сравниваемых СЭ, различающихся только материалом подложки, приведена в табл. 2. Эти данные свидетельствуют о том, что максимальное значение  $\eta(\hbar\omega)$  в структурах на основе пленок CIGS пока остается только

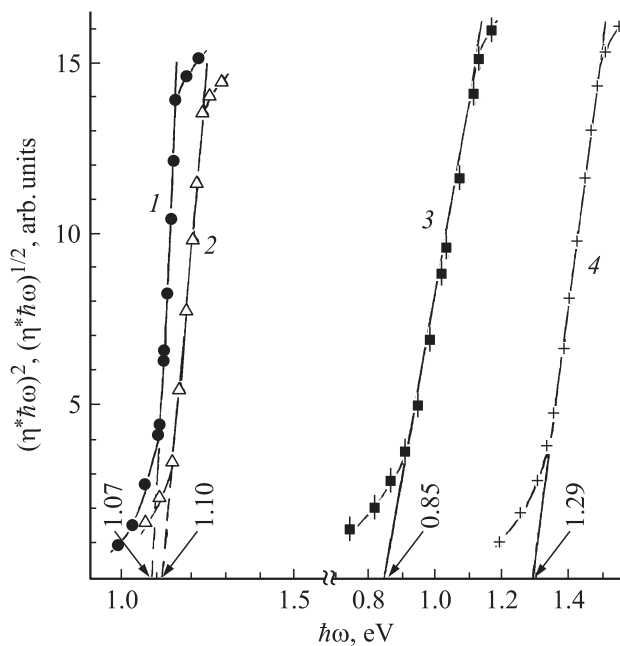
за теми, в которых ТСЭ формируются на стеклянных подложках.

Главный результат измерений фотоэлектрических параметров гибких ТСЭ, посаженных на полиимидную пленку, состоит в том, что СЭ на такой подложке не проявили каких-либо необратимых изменений в значениях  $\eta(\hbar\omega)$ , что является достаточно хорошим свидетельством в пользу отсутствия макроскопических разрушений целостности контактирующих пленок в области их интерфейса.

Отметим также, что в настоящей работе предпринято фактически первое исследование спектров относительной квантовой эффективности фотопреобразования  $\eta^*(\hbar\omega)$ , представляющих собой отношение фототока короткого замыкания к числу падающих фотонов на фотоприемную поверхность ТСЭ на полиимиде.

На рис. 1 представлены впервые полученные спектральные зависимости относительной квантовой эффективности ТСЭ на основе пленок Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, осажденных на гибкую (рис. 1, кривые 1 и 2) и жесткую (рис. 1, кривая 3) подложки. Выделим главные закономерности, которые следуют из этого сопоставления. До сих пор в работах по влиянию перевода CIGS солнечных элементов с твердой на гибкую подложку на их фотоэлектрические свойства отмечалось, что такая процедура всегда вызывает понижение  $\eta(\hbar\omega)$ , но ведет к существенному улучшению весового фактора фотопреобразователя [7]. Следовательно, в результате измерения первых спектров  $\eta^*(\hbar\omega)$  (рис. 1) было установлено, что формирование ТСЭ на основе Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> на гибких полиимидных подложках (рис. 1, кривая 1) вызывает понижение квантовой эффективности фотопреобразования.

Для оценки характера и энергии межзонных оптических переходов в сопоставляемых двух типах СЭ на основе пленок CIGS проведем также общепринятый в таких задачах анализ формы спектров краевого фотоактивного поглощения в исследованных структурах (рис. 2) с позиций теории фундаментального поглощения в алмазоподобных полупроводниках [8,9]. Такой анализ позволяет предположить, что краевое фотоактивное поглощение в пленках Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> формируется непрямыми  $E_G^{in}$  и прямыми  $E_G^d$  межзонными переходами в случае, когда пленка выращивается на жесткой стеклянной подложке и является, по-видимому, наиболее совершенной. При росте пленок CIGS на полиимидной подложке вблизи температуры ее деструкции в слое CIGS может сильно вырасти концентрация несовершенств. Это приводит к сильному размытию спектра



**Рис. 2.** Зависимость  $(\eta^*\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$  — кривые 1 и 3 и  $(\eta^*\hbar\omega)^2 = f(\hbar\omega)$  — кривые 2 и 4. ТСЭ на стекле — кривые 1 и 2, на полиимиде — кривые 3 и 4.  $T = 300$  К.

краевого фотоактивного поглощения, в котором опять-таки проявляются особенности не прямых и прямых межзонных переходов, возрастает расщепление между их энергиями и усиливается вклад не прямых переходов (табл. 2 и рис. 2, кривые 3 и 4). Возвращаясь к сопоставлению спектров  $\eta^*(\hbar\omega)$  (рис. 2), можно предположить, что в случае перехода к росту пленок CIGS на полиимиде усиливается вклад не прямых переходов. Вследствие этого вклад прямых межзонных переходов в процесс фотопреобразования в этих ТСЭ в области максимума излучательной способности Солнца падает и поэтому эффективность фотопреобразования начинает понижаться относительно характерной для CIGS солнечных элементов, созданных на стеклянных подложках.

5. Таким образом, в данной работе выполнены первые исследования относительной квантовой эффективности в сопоставлении со спектрами ТСЭ на основе пленок  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , выращенных на подложках из стекла и полиимиды. Обсуждаются особенности фотоактивного поглощения в двух типах солнечных элементов. Установлено, что переход к гибким подложкам вызывает понижение относительной квантовой эффективности фотопреобразования ТСЭ на основе пленок твердого раствора CIGS в области максимума излучательной способности Солнца.

Работа поддержана контрактом „Research and Development of Deposition System for CIGS Solar Cell“ между ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, ГО „Научно-практический центр национальной академии наук Беларуси по материаловедению“ и Корейским политехническим университетом.

## Список литературы

- [1] В.И. Стафеев. ФТП, **44**, 577 (2010).
- [2] Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, N.N. Ledentsov. *Semiconductor Heterostructures*. (M., Nauka, 1976).
- [3] I. Repins, M.A. Contreras, B. Egaas, C. Egaas, C. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi. *Proc. Photovolt.: Res. Appl.*, **16**, 235 (2008).
- [4] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **18**, 346 (2010).
- [5] V.Yu. Rud, Yu.V. Rud, H.-W. Schock. *Sol. St. Phenomena*. **67–68**, 421 (1999).
- [6] H. Zachmann, S. Heinker, A. Braum, A.V. Mudryi, V.F. Gremenok, A.V. Ivanyukovich, M.V. Yakushev. *Thin Sol. Films*. **517**, 2209 (2009).
- [7] F. Kessler, D. Herrmann, M. Powalla. *Thin Sol. Films*, **480–481**, 491 (2005).
- [8] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (M., Мир, 1984).
- [9] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (M., Наука, 1977).

Редактор Т.А. Полянская

## Photosensitivity of thin film solar cells ZnO/CdS/Cu(In,Ga)SeMo, obtained on the different substrates

V.Yu. Rud, Yu.V. Rud\*, V.F. Gremenok<sup>+</sup>, E.I. Terukov\*, B.Kh. Bairamov\*, Y.W. Song<sup>o</sup>

St. Petersburg State Polytechnic University,  
195257 St. Petersburg, Russia

\*Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>+</sup>Scientific-Practical Material Research Center  
of National Academy of Sciences of Belarus,  
220072 Minsk, Belarus

<sup>o</sup> Korea Polytechnic University,  
2121, Jundwang-dong, Siheungcity,  
Gyeonggi-do, 429-793

**Abstract** The results of measuring the first spectrum of the relative quantum photoconversion efficiency of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo thin film solar cells, fabricated on rigid (glass) and flexible (polyimide) substrates are presented. The character of interband transitions has been investigated and the band gap values for direct and indirect transitions in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films was determined. It was found that with the transition from rigid to flexible substrates, the shift of the maximum photosensitivity of obtained solar cells in the short spectral region is observed. The conclusion was drawn that Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film structures have potential application to use as the wideband photoconvertors of solar radiation.