

УДК 621.38

**Ж.Р. ПАНОСЯН, А.Н. КОЧАРЯН, С.С. ВОСКАНЯН, Г.Г. ТОРОСЯН,
Е.В. ЕНГИБАРЯН, А.С. СИМОНЯН****ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ
СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ**

Исследована возможность получения пленок CdS химическим и электрохимическим методами, а также пленок CdTe магнетронным методом для изготовления солнечных элементов с гетероструктурой CdS/CdTe. В качестве проводящей и прозрачной подложки было использовано стекло, покрытое слоем $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO).

Ключевые слова: халькогенидные полупроводниковые пленки, солнечные элементы, гальваностатический метод, магнетронный метод.

Введение. Солнечные батареи, изготовленные из пластины кристаллического или поликристаллического кремния, сегодня являются доминирующей технологией коммерческого рынка. Однако материальные затраты для изготовления таких батарей достаточно высоки [1,2]. Другим типом солнечных батарей являются тонкопленочные батареи [1,3]. Тонкопленочная технология обладает рядом преимуществ, таких как дешевизна и низкий расход материала, возможность нанесения тонкопленочных элементов на поверхности любой конфигурации, способность высокого коэффициента поглощения, сравнительно высокий КПД (до 21%), сравнительно продолжительный срок службы и устойчивость к радиационным воздействиям. В кристаллических кремниевых солнечных батареях толщина слоя составляет 150...300 мкм, в то время как у тонкопленочных батарей - 1,5...2,5 мкм. Разработка надежных и дешевых методов изготовления тонкопленочных гетероструктур позволяет широко их применять наряду с традиционными фотоэлементами на основе кремния. Одной из важнейших задач сегодня является повышение эффективности преобразования солнечной энергии.

Существенное место среди солнечных элементов занимают халькогенидные тонкопленочные структуры на прозрачных проводящих покрытиях, на основе которых изготавливают солнечные элементы второго поколения. Достаточно большая ширина запрещенной зоны CdS (2,45 эВ) обеспечивает высокую прозрачность полупроводника в области длин волн солнечного спектра [2]. Тонкая пленка CdS используется в качестве оптического окна для

повышения эффективности преобразования видимой части излучения солнечного спектра с базовым слоем из CdTe. Такая пленка - непременная составляющая солнечных элементов для гетероструктур CdS/ CdTe, CdS/CuInSe₂ и др.

Носители заряда, генерируемые светом, в основном образуются в базовом слое, поэтому такая структура менее чувствительна к наличию примесей. Большую перспективу представляет использование халькогенидных пленок в гетероструктуре CdS/CdTe благодаря ее высокой устойчивости к атмосферным и радиационным воздействиям. В настоящее время для синтеза тонких пленок CdS и CdTe используются различные методы. Несмотря на то, что тонкие полупроводниковые пленки CdS уже используются в промышленном производстве солнечных элементов на основе p-n – перехода CdS/CdTe, исследования по их синтезу с целью возможности повышения качества таких пленок не прекращаются.

Экспериментальная методика. Основной задачей работы является разработка технологий осаждения CdS и базового слоя CdTe с необходимыми физическими свойствами. Верхний слой многокаскадной структуры является светопроницаемым фронтальным слоем CdS. Данный слой имеет важное значение – он обеспечивает движение фототока с минимально возможными омическими потерями, передачу света в поглощающий базовый слой и является одним из элементов формирования гетероперехода. В качестве прозрачного контактного с ним слоя используют In₂O₃:Sn (ITO). В лаборатории “Гелиотехники” НПУА была разработана технология магнетронного распыления тонких пленок [4], которая была применена для синтеза как базового CdTe, так и проводящего ITO слоев. Кроме магнетронного распыления пленок для получения структуры ITO + CdS + CdTe на поверхности стекла, была разработана методика химического и электрохимического осаждения n-CdS пленок толщиной 200...250 нм на поверхности стекла с проводящим слоем ITO.

Результаты и обсуждение. Процесс создания гетероструктуры предполагает многоэтапность технологического процесса. Первоначально реактивным магнетронным распылением на стекле была осаждена прозрачная проводящая пленка ITO толщиной 150...200 нм. С этой целью была разработана технология реактивного магнетронного распыления мишени из сплава In:Sn-60:40%. Экспериментально было подобрано соотношение газовых компонент (Ar:O₂-80:20%), при котором пленка приобретает наиболее высокую прозрачность в видимом диапазоне спектра. Вышепредставленным методом была осаждена пленка ITO с удельным сопротивлением $\rho=2 \times 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ и оптическим пропусканием $T>85\%$ в видимом диапазоне спектра. Была разработана также технология магнетронного распыления композиционной мишени Cd+CdTe для получения полупроводника CdTe.

Пленки CdS химическим методом [5] синтезировали из нагретого до 92°C раствора. Для получения равномерного покрытия на поверхности проводящего слоя было проведено вращение раствора со скоростью 15...20 об/мин.

Как показали результаты исследования, наиболее качественные пленки получаются при осаждении пленок из раствора следующего состава (моль/л): CdSO₄ – 0,01; (NH₂)₂CS – 0,005; NH₄OH – 0,01. При этом пленки получаются достаточно равномерными, отсутствуют выраженные островки и поверхность образца ИТО полностью покрыта CdS пленкой. Полученные химическим методом пленки имеют следующие физические свойства: толщина - 150...200 нм, удельное сопротивление - 0,8...0,1 Ом·см, оптическое пропускание - 85%. Для сравнительного анализа свойств и получения более качественного покрытия была предпринята попытка синтезировать CdS пленки электрохимическим методом [6]. Электрохимическое осаждение осуществляли гальваностатическим методом. Изменением значений плотности приложенного тока, а также состава раствора добивались определенной скорости роста (2,5...3 нм/мин), при котором синтезированные покрытия имели достаточно высокую адгезию и равномерность по толщине. После осаждения CdS проводили отжиг пленки в атмосфере воздуха при температуре 450°C в течение 30 мин. Осаждение пленки на поверхности предварительно подготовленной подложки проводилось при различных температурных режимах рабочего раствора и параметрах электролиза. Для формирования качественного перехода n-CdS/p-CdTe была поставлена задача синтезировать покрытие с невысоким удельным сопротивлением, высокой прозрачностью и низкой концентрацией дефектов в структуре. Как показали исследования, ниже температуры 90°C качественные пленки CdS не формируются, поэтому все опыты проводились при температуре электролита 90°C. Пленки наилучшего качества получаются при электролизе следующим режимом: состав раствора (моль/л) - CdSO₄ ÷ 0,15; Na₂S₂O₃ ÷ 0,03; плотность тока - 4...5 мА/см²; время – 45...60 мин; pH-4,5÷4,65. Полученные электрохимическим методом пленки имеют следующие физические свойства: толщина - 200...300 нм, удельное сопротивление - 0,3...1,2 Ом·см, оптическое пропускание – 82%. В дальнейших исследованиях для использования в гетеропереходе в качестве приемлемых пленок CdS применяли образцы, сформированные электрохимическим методом. Было проведено изучение оптических и электрофизических свойств структуры ИТО+n-CdS перед магнетронным осаждением p-CdTe.

Как показали оптические микроскопические исследования, электрохимическим методом формируются более равномерные, сплошные CdS пленки с высокой степенью адгезии. На рис.1 приведены спектры оптического пропускания образцов стекло+ИТО+n-CdS при осаждении n-CdS электрохимиче-

ским и химическим методами. При химическом осаждении полученные n-CdS пленки имели более высокое удельное сопротивление (1,5...2,5 $\kappa\Omega\text{м/см}$), чем при электрохимическом осаждении (200...250 $\Omega\text{м/см}$), и четкий край оптического поглощения в области запрещенной зоны (рис.1, кр.2). Полученные электрохимическим методом пленки n-CdS с более высокой проводимостью имели низкую оптическую прозрачность в видимом диапазоне спектра, а также край оптического поглощения.

Обычно пленочные покрытия из CdTe, полученные различными технологическими методами, имеют аморфную структуру. Для рекристаллизации или создания большого размера кластерной структуры применяется различные методы химической и термической обработки покрытий [1].

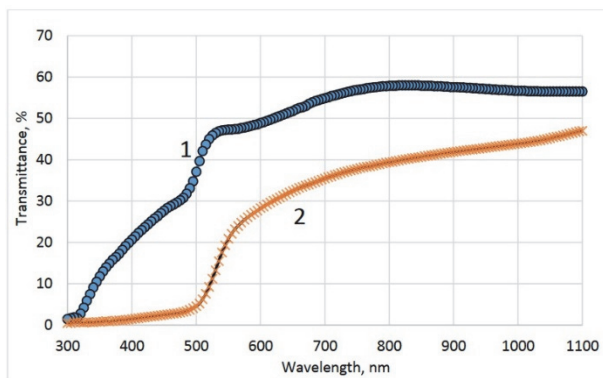


Рис. 1. Спектры оптического пропускания образцов стекло+ITO + n-CdS при осаждении n-CdS электрохимическим (кр.1) и химическим методами (кр.2)

Исследования показали, что при хлоридной обработке изменяется структура покрытий. В качестве активной химической среды, в которой происходит перекристаллизация CdTe, приводятся растворы Cl. Нами было исследовано несколько вариантов обработки покрытий хлором, и наиболее эффективной оказалась обработка в насыщенном растворе этанола : TeCl_2 при температуре раствора 50...60 $^{\circ}\text{C}$. Покрытия CdTe, полученные магнетронным распылением, выдерживались в вышеуказанном растворе 20 мин, после чего без промывки проводилась термическая обработка при температуре 400 $^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин.

Для измерения ВАХ структуры $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2:\text{CdS}:\text{CdTe}$ на поверхности CdTe создавался омический контакт с помощью пасты серебра. Были проведены измерения темновых ВАХ на стекле со структурой $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2:\text{CdS}:\text{Ag}$ и $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2:\text{CdS}:\text{CdTe}:\text{Ag}$ до и после хлоридной обработки и термоотжига (рис.2).

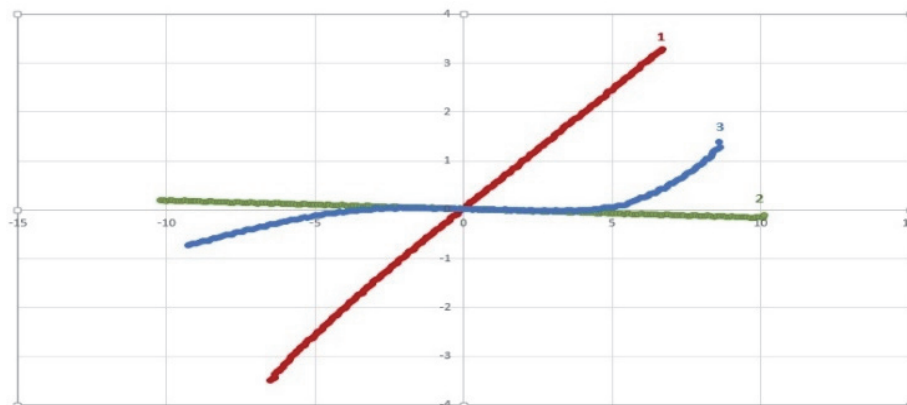


Рис. 2. ВАХ на стекле со структурой $In_2O_3:SnO_2:CdS$ (кр.1), $In_2O_3:SnO_2:CdS:CdTe:Ag$ до (кр. 2) и после хлоридной обработки и термоотжига (кр. 3)

Измерения ВАХ структуры CdS:CdTe до и после хлоридной обработки и сравнение результатов выявили существенное различие свойств (рис.2).

После хлоридной обработки несколько изменился диапазон fotocувствительности структуры в области 650...850 нм для CdTe на CdS и 900... 1100 нм для CdTe на n-Si (рис. 3).

Выбор методов электрохимического синтеза и магнетронного распыления покрытий позволил изучить возможности увеличения области fotocувствительности базового слоя.

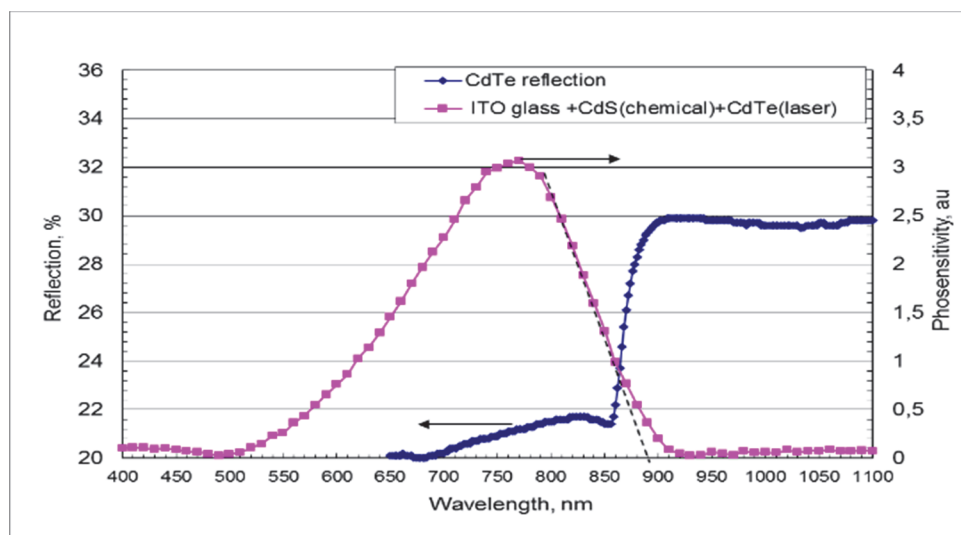


Рис. 3. Фоточувствительность тонкопленочных конструкций гетероструктур, полученных на поверхности стекла

Выводы

1. Сочетанием электрохимического осаждения и магнетронного распыления получена гетроструктура стекло+ITO+CdS+CdTe с определенной фоточувствительностью.
2. Установлена взаимосвязь между технологическими параметрами и свойствами полученных покрытий гетроструктуры.
3. Хлоридная обработка гетроструктуры увеличивает фоточувствительность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Antonio Lique, Seven Hegedus.** Handbook oh Photovoltaic Science and Engineering. – Wiley, 2003.
2. **Паращук Д.Ю., Кокорин А.И.** Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии // Рос. хим. ж.- 2008. -Т. LII, № 6. - С. 107-117.
3. **Dharmadase I.M., Samatilleke A.P., Chaure N.B., Young J.** New ways developing Glass/CdS/CdTe/Metal thin film solar cells based on a new model // Semicond, Sci. Technol. – 2002. - V. 17, №7. - P. 1238-1248.
4. **Panosyan Zh.R., Darbasyan A.T., Voskanyan S.S., Yengibaryan Y.V.** Methods of transparent conductiv Diamond-like carbon films and mecanisms of conductivity formation // Journal of contemporary Physics. - 2014. - V. 49, №6. - P. 286-292.
5. Фоточувствительность гетеропереходов n-CdS/p-CdTe, полученных химическим поверхностным осаждением CdS / **Г.А. Ильчук, В.В. Кусьняж, В.Ю. Рудь и др.** // Физика и техника полупроводников.– 2010. Том 44, вып. 3. - С. 335-337.
6. **N.W. Dufty, D. Zane, M.E, Ozsan. et all.** Structural and spectroscopic studies of CdS/ CdTe heterojunction cells fabricated by electrodeposition // Thin solid films.- 2002. - V. 361-362. - P. 314-320.

**Ժ.Ռ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Հ.Ն. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ս.Ս. ՈՍԿԱՆՅԱՆ, Գ.Գ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ,
Ե.Վ. ԵՆԳԻԲԱՐՅԱՆ, Ա.Ս. ՍԻՄՈՆՅԱՆ**

**ԱՐԵՎԱՅԻՆ ԼՈՒՍԱԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՊԱՏՐԱՍՏՄԱՆ ՀԱՄԱՐ
ՔԱԿՈԳԵՆԻԴԱՅԻՆ ԿԻՍԱՀԱՂՈՐԴԱՅԻՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ
ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ**

ՈՒսումնասիրվել է քիմիական և էլեկտրաքիմիական եղանակներով CdS և մագնետրոնային եղանակով CdTe թաղանթների ստացման հնարավորությունը՝ CdS/CdTe հետերակառուցվածքներով արևային կերպափոխիչներում կիրառելու համար: Որպես էլեկտրահաղորդ տակդիր օգտագործվել է $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) շերտով պատված թափանցիկ ապակի:

Առանցքային բառեր. քալկոգենիդային կիսահաղորդիչներ, արևային էլեմենտներ, գալվանաստատիկական եղանակ, մագնետրոնային եղանակ:

**ZH.R. PANOSYAN, H.N. KOCHARYAN, S.S. VOSKANYAN,
G.G. TOROSYAN E.V. YENGIBARYAN, A.S. SIMONYAN**

**OBTAINING AND STUDYING CHALCOGENIDE SEMICONDUCTOR
FILMS FOR MAKING SOLAR PHOTOCELLS**

The possibility of obtaining CdS films by chemical and electrochemical methods, as well as CdTe films by magnetron method for manufacturing solar cells with heterostructure CdS / CdTe. The transparent glass was used as a conductive substrate coated with a layer of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO).

Keywords: chalcogenide semiconductors, solar cells, galvanostatic method, magnetron method.

UDC 620.172.24

A.ZH. KHACHATRIAN, A.I. SOGHOMONYAN, A.YU. ALEKSANYAN

**THE HARTMAN EFFECT AND THE PROCESS OF A BOUND STATE
FORMATION**

In this work, the evolution of wave packets scattering on a field of a one-dimensional potential is considered. The scattering potential is taken as a system of two similar rectangular barriers and the wave packets are constructed on the basis of the scattering wave functions. The process of a quasi-bound state appearance in the region between the barriers is investigated. We investigate the time characteristics, such as the bound state appearance time and its life or the delay time of this process. In particular, the dependence of the time characteristics on the width of rectangular barriers of the scattering potential is considered. It is shown that when the carrier energy of wave packets coincides with the energy value of resonance transmission when in the volume of the scattering potential a quasi-bound state system is formed.

Keywords: scattering problem, bound state formation, appearance and delay times.

Introduction. In this work, we consider the time evolution of a wave process initially having the form of two wave packets falling from the left and right sides on a one-dimension scattering potential. Under certain conditions, when the carrier energy of the wave packets equals to the energy of the resonance transmission, the wave process brings to the formation of a quasi-bound state into the value of the scattering potential. In particular, we consider the genesis and collapse process of a bound state into the value of a simple rectangular well which is located inside the scattering potential, namely in the region between two identical rectangular potentials. Such a scattering system, when the width of the rectangular potentials takes an infinitely large value, transforms to a simple