CZU: 621.383.51:620.91

CELULE SOLARE BAZATE PE FILME SUBȚIRI CdTe:Mn

Victor SUMAN[1] ORCID: 0000-0003-3309-9476
[1]Technical University of Moldova, Institute of Electronic Engineering and Nanotechnologies "D. Ghitu" e-mail: victor.suman@iien.utm.md

Tamara POTLOG[2] ORCID: 0000-0003-1243-9371
[2]Moldova State University e-mail: tamara.potlog@usm.md

Vadim MORARI[1] ORCID: 0000-0003-3625-251X

Lidia GHIMPU[1] ORCID: 0000-0002-5268-9407
e-mail: lidia.ghimpu@iien.utm.md

Marius ENACHESCU[3] ORCID: 0000-0001-8492-1998
[3]Universitatea Politehnica București e-mail:

Abstact*: Heterostructures based on CdS/CdMnTe are being studied due to their semiconducting properties evidenced with a potential use in photovoltaics and their indispensability. Thin film solar cells generate the development of new practical and cost-effective alternative energy sources. The CdMnTe material is used together with CdTe as an absorber top layer in photovoltaic cells. Thus, HJ based on CdS/Cd MnTe as an alternative of cadmium telluride has been studied. In this study, the physical properties were studied, which demonstrate a cubic zinc blende structure and polycrystalline nature of CdMnTe layers. SEM micrographs of CdMnTe thin films demonstrate a homogeneity of the grains with a size between 3-5 µm, the thickness of the layers ranging between 5-6 µm. Examination of the physical properties of the CdS/CdMnTe solar cells revealed a conversion efficiency of 10.29 % with a filling factor of 61.63.*

Keywords: *heterojunctions, CdMnTe, XRD, SEM, photovoltaic parameters.*

1. Introducere

Criza de energie electrică pune la moment în fața științei probleme căutării de noi dispozitive semiconductoare pentru conversia energiei solare în energie electrică. Compușii binari $A^{II}B^{VI}$ se caracterizează prin bandă interzisă largă, energia fotonilor cuprinde în spectrul energetic regiunile de la infraroșu apropiat până la ultraviolet. Pentru fabricarea celulelor solare pe bază de compuși $A^{II}B^{VI}$ este necesar de a forma heterojoncțiuni, care permit substanțial să lărgească domeniul fotosensibilității spectrale, prin urmare să majoreze eficacitatea fotoconvertoarelor. Straturile subțiri ai compușilor binari din grupa semiconductorilor ca CdS, CdTe, ZnTe, CdSe, datorită fotosensibilității înalte și a eficacității cuantice a luminescenței ridicate au o mare importanță pentru utilizarea lor în dispozitivele optoelectronice [1].

Factorul hotărâtor, ce determină capacitatea de concurență a convertoarelor fotoelectrice, este micșorarea sine costului per unitate de putere. Datorită faptului că calea de creștere influențează în mod semnificativ randamentul, grosimea diferitelor straturi de material și post tratamentele aplicate

dispozitivului, celulele solare CdTe pot obține aceleași performanțe ca celulele solare fabricate din siliciu cristalin cu arhitectură adecvată de „divice" atât pentru joncțiunea simplă, cât și pentru cele tandem [2].

Este una din cele mai rentabile opțiuni principale pentru aplicații solare. Câțiva micrometri de CdTe pot absorbi mai mult de 90% din lumina solară, datorită coeficientului sau de absorbție superior ($>10^5 cm^{-1}$) și benzii energetice directe aproape optime de 1,45 eV [3]. Pentru celulele solare (CS) CdTe, unde stratul de sulfura de cadmiu (CdS) este exploatat ca strat fereastră de tip n în hetrojoncțiunile convenționale structura superstrat este structura adecvată a dispozitivului. Conform First Solar Inc., celulele solare CdTe cu design superstrat au atins o eficiență superioară de 22,1%. Pe de altă parte, acest lucru necesită substraturi unice care trebuie să îndeplinească simultan standardele de transparență și flexibilitate [3]. Adecvarea contactului metalic din spate în structura superstratului, densitatea ridicată a straturilor de suprafață și rata ridicată de recombinare a stratului absorbant de CdTe sunt uneori probleme inerente celulelor solare de CdTe. Deși materialul de telurură de cadmiu nu are decalajul de bandă pentru stratul superior, acesta poate fi totuși utilizat ca un strat superior absorbant în structurile dispozitivelor solare bazate pe tandem prin formarea a două materiale noi și promițătoare $CdSe_{1-x}Te_x$ (CST) și $CdMn_{1-x}Te_x$ (CMT) folosind o soluție solidă de telurură de cadmiu cu selenură de cadmiu și telurură de mangan. Benzile interzise optice ale CST și CMT pot fi personalizate în intervalul de 1,31,-,1,72 eV, și respectiv 1,45-2,85 eV, ceea ce le face foarte promițătoare pentru aplicațiile fotovoltaice [4].

Spre deosebire de CMT, care are un coeficient de segregare adecvat pentru mangan (Mn), o rezistivitate ridicată, un interval de bandă largă, un produs mobilitate-durată a parcursului liber ridicat și proprietăți excelente de transport electronic, materialul CST are o energie a intervalului de bandă reglabilă, stabilitate și un coeficient de segregare aproape unitar pentru selen.

Pentru a rezolva problema pierderii de tensiune în circuit deschis în celulele solare CdTe, tehnologiile fotovoltaice bazate pe CST și CMT sunt tehnologii fotovoltaice de substituție viabile și au costuri reduse pentru obținerea eficienței maxime a celulelor, având în vedere limita Shokley-Queiser. În ceea ce privește literatura de specialitate, eficiența celulelor solare este influențată de mai mulți factori, cum ar fi tehnica de procesare, grosimea stratului și diferitele condiții de pre sau post – tratament. Ca urmare, activitatea actuală se desfășoară la îmbunătățirea proprietăților structurale și optice corelate cu morfologia de suprafață a filmelor CST și CMT și dezvoltarea celulelor solare bazate pe starturile de CST și CMT.

2. SECȚIUNEA EXPERIMENTALĂ

2.1 Depunerea și caracterizarea filmelor CMT

Filmele ITO conductoare (rezistivitate de suprafață ≈ 70-100 $\Omega \cdot cm^{-1}$), transparente (≥80%) au fost depuse pe suporturi de sticlă (dimensiunea 22x22mm) prin pulverizare magnetron RF utilizând ținte ceramice ITO. Metoda de evaporare în vid (în vid înalt ≈$2,4x10^{-5}$mBa, volum cuazi-închis) a fost utilizată pentru prepararea filmelor de CdS, CMT și a celulelor solare în acest studiu, deoarece această tehnică a oferit beneficii semnificative cum ar fi: rata de creștere, depunere controlabilă, cheltuieli materiale mai mici și un grad mai înalt de reproductibilitate. Ciclul tehnologic de depunere a filmelor de CDS/CMT constă din următoarele etape:

- Încărcarea materialului în incinta camerei de lucru și instalarea suportului. Ca material pentru depunere erau utilizate cristalite uniforme (după dimensiune) distribuite uniform pe fundul evaporatorului.
- Vidarea camerei de lucru. Se lua în considerație că viteza de evaporare a gazelor restante din incinta volumului cuazi-închis să fie mai mică decât în restul camerei de lucru, de aceea vidul necesar în incinta camerei de lucru se obținea cu o întârziere de 25-30 min.

• Eliminarea impurităților din camera de lucru și degazarea suportului. La obținerea heterostructurilor se efectua curățarea termică și degazarea. Răcirea suportului (stabilizarea temperaturii de condensare) era etapa finală înainte de depunere.

• Stabilirea regimului de lucru propriu zisă. Consecutivitatea stabilirii temperaturilor de lucru a suportului și a evaporatorului influențează semnificativ morfologia straturilor. S-a demonstrat că rezultatele cele mai bune se obțin la stabilirea concomitentă a temperaturilor de lucru.

• Răcirea suportului. La această etapă este necesar de exclus doi factori necontrolabili, în primul rând depunerea suplimentară în condițiile $T_{sup} < T_{ev}$, și în al doilea rând reevaporarea la $T_{sup} > T_{ev}$.

Pentru regiunile menționate mai sus sau obținut filme de CdS, CMT la o temperatură a substratului de 320°C cu o rată de creștere măsurată de ≈ 8-10 Å·s^{-1} și o temperatură a sursei de evaporare de (520-530)° C. Apoi probele au fost exploatate pentru analize structurale, optice și morfologice și topografice de suprafață utilizând difracția de raze X (Rigaku Smart labbx Ray Diffractometer) utilizând radiația $Cu_{k\lambda}$ (λ= 0,15406 nm). Identificarea datelor a fost efectuată utilizând referințele la Internațional Center for Diffraction Data-ICDD. Morfologia straturilor a fost studiată folosind microscopul electronic de baleiaj Hitachi SU 8230.

2.2 Dezvoltarea de celule solare pe bază de CMT.

Celulele fotovoltaice au fost dezvoltate în aranjamentul strat pe strat cu structurile dispozitivelor sticlă/ITO/CdS/CMT/Ni folosind tehnica de evaporare în vid. Pentru realizarea dispozitivelor un stat frontal (fereastră) de CdS (grosimea ≈ 500 nm) a fost mai întâi depus pe suportul de sticlă acoperit cu un strat de ITO conductor și transparent. Ulterior straturi absorbant d CMT (grosime de ≈ 5-8 μm) a fost depus deasupra stratului de CdS și s-a menținut rata de depunere constantă 100 nm/min^{-1}. Tratarea celulelor solare (CS) în soluția de $CdCl_2$:metanol timp de 12 ore, urmată de tratarea termică în atmosferă la temperatura de circa 420° C a scos în evidentă o restructurare a împachetării cristalitelor după o formă geometrică bine pronunțată.

Tratarea termică a CS Cd/CMT la temperatura de 420°C în atmosferă în prezența $CdCl_2$ duce la o creștere semnificativă a densității cristalitelor în rezultatul segregării cristalitelor în clustere mult mai mari cu granița între clustere bine pronunțate. Se consideră că tratarea termică în prezența $CdCl_2$ îmbunătățește esențial atât structura straturilor, cât și parametrii fotovoltaici ai heterostructurilor preparate.

3. REZULTAE SI DISCUȚII

3.1. Analiza proprietăților fizice ale filmelor CMT.

Determinarea structurală și identificarea fazelor filmelor CMT au fost realizate prin difracția de raze X în intervalul 2Θ de 20°-80°, iar modelele de difracție de raze X (XRD) sunt prezentate în Figura 1.

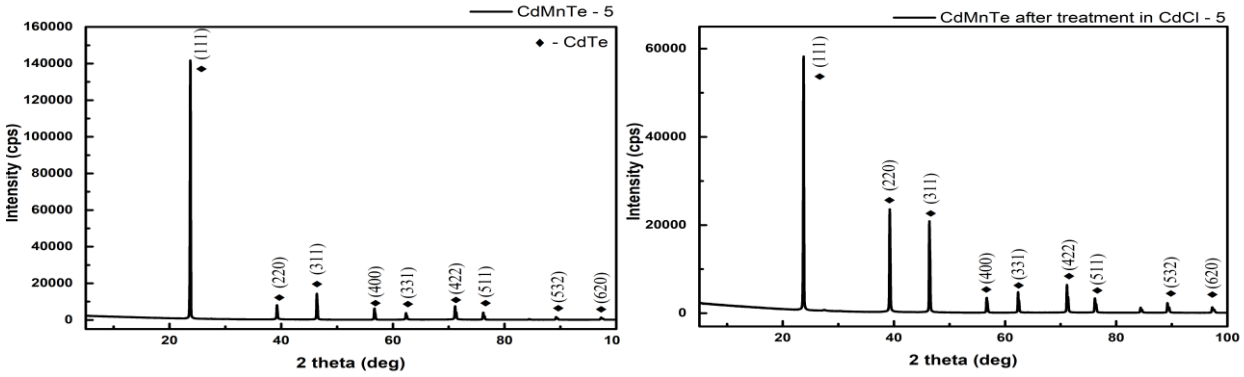


Fig. 1 Modelul XRD al filmului CMT (a) până la tratare, (b) după tratarea termică în prezența $CdCl_2$.

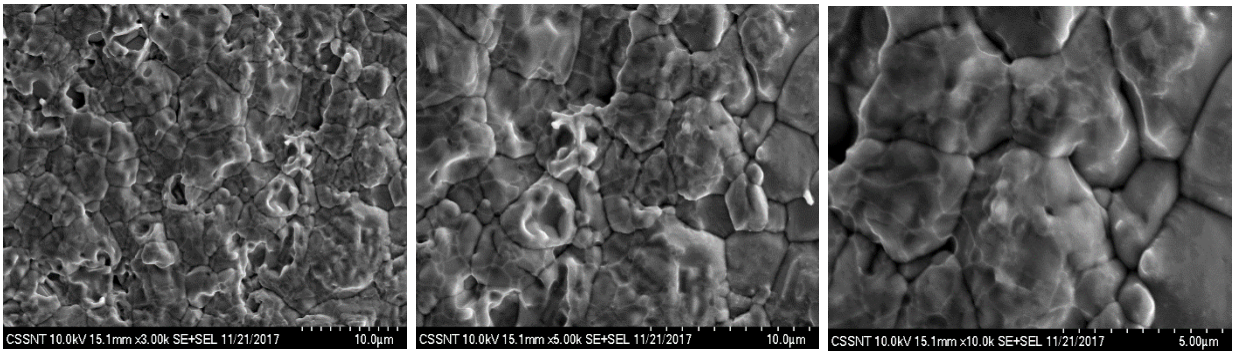
Microfotografiile XRD ale filmelor de CMT tratate termic în prezența de $CdCl_2$ relevă mai multe vârfuri de difracție corespunzătoare reflexiilor (111), (220), (311), (400), (422), (511), (532), (620), astfel cum sunt formalizate prin cardul nr. 51-1129 (pentru MT) ale Comitetului comun privind standardele de difracție a pulberilor (JCPDS), care dezvăluie structura cubică de blende zinc și natura policristalină a acestor filme. Intensitatea vârfurilor de difracție (111), (220) și (311) se dovedește a fi mai mare în comparație cu alte vârfuri, iar maximul este observat pentru vârful (111), cela ce arată că reflexia preferată pentru pentru filmele CMT este reflexia (111). Intensitatea ridicată a picului de difracție (220) și (311) poate fi atribuita procesului de recristalizarea CMT (111) ca urmare a post-recuperării în condițiile tratării termice în prezența $CdCl_2$. Difracția preferată (111) pentru filmele de CMT sunt observate la $2\Theta = 23{,}75^{o}$.

Mai muli parametri cristalografici legați de această reflexie preferată (111) a filmelor de CMT sunt evaluate utilizând formulele în cauză (14) și se constată că sunt corelate cu materialele semiconductoare standard ale CdMnTe:

Tabelul 1. Rezumatul vârfurilor modelului de difracție

No.	2-theta(deg)	d(ang.)	FWHM(deg)	Size(ang.)	Phase name	Chemical formula
1	23,7504	3,74329	0,1217	696,77	Cadmium Telluride(1,1,1)	Cd Te
2	27,4591	3,24555	0,2935	291,04	Cadmium Telluride(2,0,0)	Cd Te
3	30,2714	2,95013	0,8672	99,12	Tellurium(0,2,1)	Te
4	39,2513	2,29341	0,1266	695,59	Cadmium Telluride(2,2,0)	Cd Te
5	46,3719	1,95647	0,1311	688,51	Cadmium Telluride(3,1,1)	Cd Te
6	56,6728	1,62288	0,1666	565,74	Cadmium Telluride(4,0,0)	Cd Te
7	62,3366	1,48834	0,1396	694,56	Cadmium Telluride(3,3,1), Tellurium(0,4,2)	Cd Te,Te
8	64,1369	1,45084	0,1382	708,35	Cadmium Telluride(4,2,0)	Cd Te
9	71,1289	1,3244	0,153	666,75	Cadmium Telluride(4,2,2)	Cd Te
10	76,1537	1,24903	0,1923	548,11	Cadmium Telluride(5,1,1)	Cd Te
11	84,3742	1,14704	0,1759	636,5	Cadmium Telluride(4,4,0)	Cd Te
12	89,2129	1,09692	0,1854	628,59	Cadmium Telluride(5,3,1)	Cd Te
13	97,2661	1,02639	0,2449	512,65	Cadmium Telluride(6,2,0)	Cd Te

Este utilă utilizarea microscopiei electronice de baleiaj (SEM) pentru a examina omogenitatea materialului care acoperă zone vaste. În special instrumentul SEM poate fi de asemenea, utilizat pentru a găsi diferite defecte de suprafață și precipitații de Te în CdMnTe. Microfotografiile SEM ale filmelor CMT tratate termic în $CdCl_2$ sunt prezentate în figura 2, informații justificative, care demonstrează că dimensiunea granulelor aparent sunt mai mari pentru filmele CMT tratate termic în prezența $CdCl_2$,



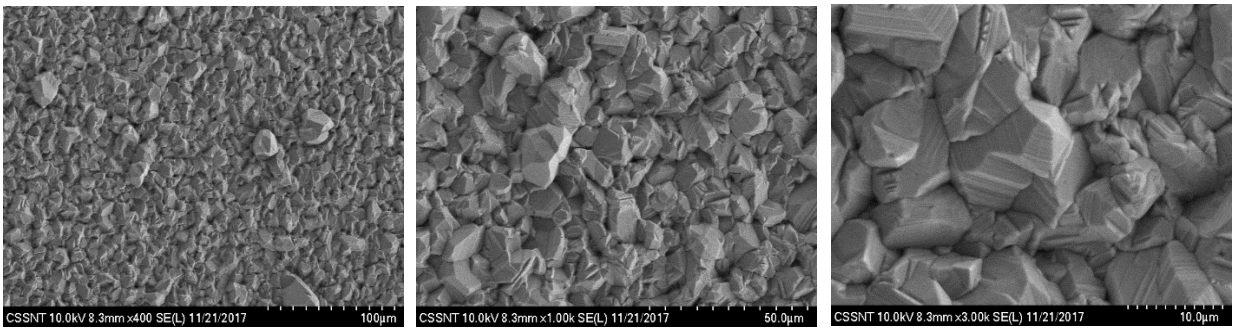


Fig.2 a) Microfotografia filmului de CMT până la tratare, b) Microfotografia filmului de CMT după tratare termică în prezența $CdCl_2$.

ceea ce este în concordanță cu rezultatele XRD. Dimensiunile granulelor filmelor sunt cuprinse între 50 și 300 nm, în timp ce coalescența granulelor este, de asemenea, observată pe suprafață. Unele granule mai mari sunt, de asemenea, detectate în filme, ceea ce sar putea datora la recristalizării granulelor și pasivarea la 420^{o}C.

3.2. Analiza celulelor solare fotovoltaice bazate pe stratul de CMT

Performanța celulelor solare fotovoltaice fabricate pe bază de CMT a fost analizată prin măsurătorile caracteristicii curent-tensiune și au fost determinați parametrii de performanță, cum ar fi tensiunea de circuit deschis, curentul de scurt circuit, factorul de umplere și eficiența de putere (randamentul). Parametrii fotovoltaici sunt prezentați în Tabelul 2.

Tabelul 2. Parametrii fotovoltaici ai heterostructurilor ITO/CdS/CdMnTe/Ni la 300^{o}C și iluminare -100mW/cm^2.

Nr. prob	U_{cd}, V	I_{sc}, mA	FF, %	η, %	P_{max}, mW
CMT1	0,810	13,10	61,63	10,29	6,54
CMT2	0,736	18,62	33,27	7,18	4,56
CMT3	0,801	14,57	50,15	9,20	5,84
CMT4	0,769	13,59	47,22	7,77	4,93
CMT5	0,760	12,18	44,11	6,43	4,08
CMT6	0,802	11,62	35,55	5,20	3,30

În condiții analogice de depunere, au fost fabricate în total 6 dispozitive la diferite grosimi ale filmului de CMT. Apoi cele mai bune mostre de dispozitive pentru celulele fotovoltaice bazate pe CMT au fost utilizate pentru discuții.

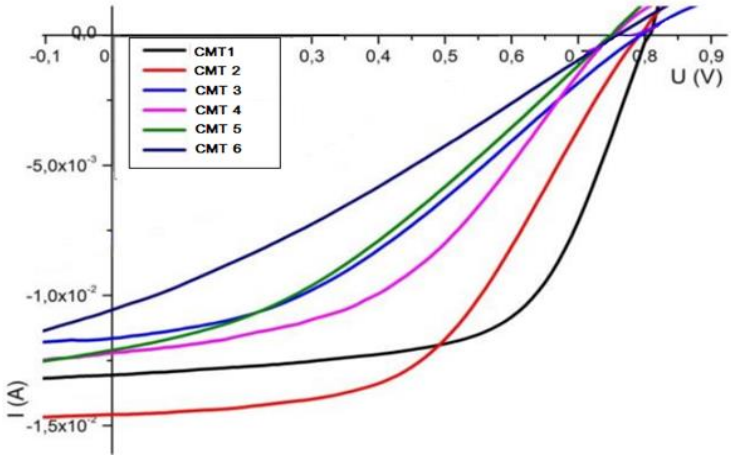


Fig.5. Caracteristicile de sarcină a heterostructurilor ITO/CdS/CdMnTe/Ni

În Figura 5 sunt prezentate caracteristicile de sarcină a heterojoncțiunilor IO/CdS/$Cd_{0,99}Mn_{0,1}Te$/Ni. Caracteristicile de sarcină au fost ridicate la temperatura T=300K și o putere a luminii incidente de 100 mW/cm^2. Se observă o îmbunătățire esențială a caracteristicii de sarcină în cazul structurilor cu o grosime de 5,2 μm, unde: tensiunea de circuit deschis U_{cd}=0,81V, curentul de scurt circuit I_{sc}=18,64 mA, coeficientul de umplere FF=61,63% și randamentul h=10,29%. Majoritatea parametrilor fotovoltaici, specificați în tabelul 1, sunt determinați de faptul că CdS cu grosimea d≈0,50 μm are rolul de fereastră optică ți conduce la diminuarea vitezei de recombinare la suprafața structurii. Aceasta se datorează faptului că lărgimea benzii interzise a compusului CdS (E_g=2,42 eV) și $Cd_{0,99}Mn_{0,1}Te$ (E_g=1,48 eV) asigură apariția câmpului electric, care se opune deplasării purtătorilor de sarcină minoritari spre suprafața, și, respectiv, micșorează procesul de recombinare a lor.

CONCLUZII.

În această lucrare, celulele solare fotovoltaice pe bază de CMT cu dispozitivul de tipul ITO/CdS/ $Cd_{0,99}Mn_{0,1}Te$/Ni au fost explorate prin utilizarea tehnicii de evaporare în vid (volum cuazi-închis) și s-a încercat să se ofere un înlocuitor pentru materialul CdTe obișnuit. Înainte de fabricarea dispozitivelor, proprietățile fizice au fost analizate, iar analiza structurală a confirmat că filmele CMT au o structura cubică policristalină. Au fost fabricate CS ITO/CdS/$Cd_{0,99}Mn_{0,1}Te$/Ni tratate termic în prezența $CdCl_2$ la diferite temperaturi și a fost studiată influența interdifuziei la interfața CdS/CMT asupra performanței celulei, iar aceste celule fotovoltaice au prezentat o eficientă de conversie a energiei de 10,29%.

Rezultatele explorări sugerează că sunt necesare cercetări suplimentare pentru a îmbunătăți performanța celulelor fotovoltaice bazate pe CMT, care pot fi candidați potențiali pentru utilizare ca alternativă economică la tehnologiile fotovoltaice pentru următoarea generație.

Referințe:

1. DEALIANG, W., ZERONG, H., ZHIZHONG, B. Study of interdiffusion reaction at the CdS/CdTe interface. J. Mater. Res., Vol. 26, No. 5, Mar 14, 2011, https://doi.org/10.1557/jmr.2010.90.
2. PATEL, S.L., HIMANSHU, S.C., KANNAN, M.D., DHAKA, M.S. Impact of chloride treatment on the physical properties of polycrystalline thin CdTe films for solar cell applications. Phys. Lett.A 2019, 383, 1778. https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.03.001.
3. SUBHASH, C.R., SURYA KANT, T. Toward Development of CdZnTe and CdMnTe Thin Film-based Solar Cells: Optimized Properties and a Comparative Performance Exploration. J. Advanced Materials Interface, 2023, https://doi.org/10.1002/admi.202300327

4. ROHATGI, A., RINGEL, S., WELCH, A., MEEKS, J., POLLARD, E.K., ERBIL, A., et. all. Growth and characterization of CdMnTe and CdZnTe polycrystalline thin films for solar cells Sol. Cells 1988, 24, 185, https://doi.org/10.1016/0379-6787(88)90048-8.

Mulțumiri: Acest articol este susținut de proiectul „Nanostructuri și materiale avansate pentru aplicații în spintronică, termoelectricitate și optoelectronică”, Codul subprogram: 020201. Autorii acestei lucrări aduc sincere mulțumiri Centrului pentru Știința Suprafeței și Nanotehnologii, Universitatea Politehnică din București.