

СОВРЕМЕННЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ФОТОЭЛЕКТРО- ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ



Валерий Гременок,
заведующий
лабораторией физики
полупроводников
НПЦ НАН Беларуси
по материаловедению,
доктор физико-
математических наук,
профессор



Михаил Тиванов,
декан физического
факультета БГУ,
кандидат физико-
математических наук,
доцент

Солнечная энергия – источник энергии ветра, воды, тепла морей, роста биомассы, а также причина образования на протяжении тысячелетий торфа, бурого и каменного угля, нефти и природного газа. Ее можно использовать и непосредственно для получения электричества и тепла.

Суммарное конечное (полезное) потребление электроэнергии 179 стран за 2020 г. составило $22,4 \times 10^{12}$ кВт•ч [1]. Общее же количество солнечной энергии, которую поглощает атмосфера, поверхность суши и океана – примерно $38,5 \times 10^{23}$ Дж ($10,7 \times 10^{18}$ кВт•ч) в год [2] – за один час в 100 раз больше, чем весь мир использовал в 2020 г. За год поверхности Земли достигает так много энергии Солнца, что она

вдвое превосходит ту, которую потенциально можно выработать из всех невозобновляемых источников: угля, нефти, урановых руд [2].

Фотоэлектрическое преобразование – один из лучших способов прямого получения из солнечного света полезной энергии без вредных побочных продуктов. Хотя кремниевые (Si) солнечные элементы (СЭ) первого поколения по-прежнему доминируют и охватывают около 95% доли мирового рынка [3, 4], из-за различных ограничений (масса и стоимость кремниевой пластины, способы получения) альтернативные недорогие материалы и технологии изготовления фотоэлектротрансформаторов (ФЭП) вызывают растущий интерес в последние три десятилетия.

Среди всех типов СЭ тонкопленочные солнечные элементы (ТСЭ) наиболее предпочтительны из-за их низкой стоимости и многообещающей тенденции в повышении эффективности [5]. Это привело к разработке легковесных недорогих ТСЭ второго поколения, например элементов из аморфного кремния (a-Si), которые привлекательны благодаря доступности материала, нетоксичности и низкой температуре формирования [6, 7].

Между тем $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) СЭ показывают эффективность, сравнимую с ФЭП на основе поликристаллического кремния, но стоимость их производства ниже [8, 9]. Один из основных недостатков этих ФЭП – дефицит индия (In) и галлия (Ga). С другой стороны, полупроводниковое соединение $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) сходно с CIGS, но содержит элементы, широко распространенные в земной

коре [10–13]. Запас меди (Cu), олова (Sn), серы (S) и селена (Se) в ней составляет 60 ч/млн, 2,3 ч/млн, 350 ч/млн и 0,05 ч/млн соответственно, по сравнению с 0,25 ч/млн (In), 19 ч/млн (Ga) и 0,001 ч/млн (Te) [14].

ФЭП на основе CdTe (теллурида кадмия) показали многообещающие результаты благодаря более высокой эффективности, сравнимой с Si-поликристаллическим элементом [15, 16], несмотря на то, что его физические характеристики заметно отличаются от других ТСЭ. В результате CdTe стал наиболее распространенным материалом, применяемым в качестве поглощающего слоя для создания высокоэффективных и недорогих СЭ.

Из-за вышеупомянутых стратегических ключевых особенностей при выборе материалов для СЭ различные исследовательские группы занимаются интенсивной разработкой и отслеживанием последних достижений в области получения ТСЭ с формированием обзоров соответствующей литературы. В последние годы опубликованы такие работы отдельно по CIGS [8, 9], CZTS [10–13] и CdTe [15, 16] СЭ. В настоящей статье кратко описывается эволюция ТСЭ на основе халькогенидных материалов, представлен сценарий развития трех типов тонкопленочных ФЭП.

Солнечные элементы на базе $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$

Многокомпонентные полупроводниковые соединения со структурой халькопирита $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ для использования в качестве поглощающего слоя СЭ вызывают особый инте-

рес исследователей [8–10]. Первые пленки CuInSe_2 (CIS) были синтезированы в 1953 г., а лаборатория Bell предложила этот материал в качестве фотоэлектрического в 1974 г. Пионерские устройства на основе гетеропереходов $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ были разработаны путем нанесения пленки CdS *n*-типа поверх монокристалла *p*- CuInSe_2 . СЭ с применением CIS привлекли к себе большое внимание, когда появились высокоэффективные (9,4%) тонкопленочные ФЭП, полученные компанией Boeing в 1981 г. На сегодняшний день the National Renewable Energy Laboratory (USA) – ведущая исследовательская организация в области разработки $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ СЭ. Рекордная эффективность этого СЭ составляла 17,1% в 1995 г., 19,9% в 2008 г. и 23,4% в 2019 г.

Формирование ФЭП чаще всего производится на стеклянных подложках, металлической фольге или полиамидных пленках. В качестве нижнего (заднего) контакта, как правило, используют молибденовые слои. Далее осаждается слой CIGS толщиной от 2 до 4 мкм – полупроводниковое соединение с прямой запрещенной зоной, имеющее кристаллическую структуру халькопирита, образованное смешиванием CuInSe_2 и CuGaSe_2 в любой пропорции. В высокоэффективных элементах соотношение Ga/(In+Ga) поддерживают в диапазоне 0,25–0,35. Следующий слой, называемый буферным *n*-типа, имеет типичную толщину 50–100 нм. Обычно в его качестве применяется CdS, осажденный в химической ванне, но с учетом его воздействия на окружающую среду и опасности предпочтение отдается пленкам ZnS, ZnSe, ZnO,

(Zn, Mg)O, In(OH)₃, In₂S₃, In₂Se₃, InZnSe_x, SnO₂ и SnS₂. Буферные слои могут наноситься различными методами: металлоорганическим химическим осаждением из паровой фазы (MOCVD), химическим осаждением в ванне (CBD), электроосаждением, распылением, термическим испарением, осаждением атомного слоя (ALD), газовой реакцией в ионном слое (ILGAR). Во избежание повреждения поверхности слоя CdS добавляется тонкая (50–100 нм) пленка ZnO (i-ZnO) и более толстый оптически прозрачный электропроводящий слой Al: ZnO (300–600 нм). На нем формируется металлическая контактная сетка.

Синтез пленок тройных и четверных соединений, таких как CIS и CIGS с заданными свойствами, – достаточно сложный процесс. Независимо от метода осаждения поглощающая пленка высокоэффективных приборов должна иметь гладкую поверхность и состоять из больших плотноупакованных зерен, имеющих структуру халькопирита и несколько обедненных медью, с тем, чтобы на поверхности образовалось соединение с упорядоченными вакансиями. Фазы диселенида меди особенно нежелательны для СЭ, поскольку Cu_{2-x}Se имеет очень высокую проводимость, что приводит к большим значениям темновых токов. Основная проблема такого синтеза пленок – контроль их стехиометрического состава. Наиболее перспективные халькопиритные образцы создают двумя основными методами:

- *одновременным соиспарением составных элементов соединения (с последующим отжигом или без него);*

- *нанесением Cu-In(Ga) металлических предшественников с последующей селенизацией в селеносодержащих парах (H₂Se или элементарный Se).* Еще одна значимая проблема – получение высококачественной пленки поглощающего слоя с помощью достаточно простого и воспроизводимого метода. В случае с вариантами Cu(In, Ga)Se₂ использовались различные технологии: вакуумного осаждения, высокочастотного распыления, методы химического осаждения, пульверизации с последующим пиролизом, электроосаждения, а также метод двухступенчатой селенизации металлических слоев Cu-In-Ga в атмосфере H₂Se. Способ, пригодный для широкомасштабного применения, должен удовлетворять экономическим, экологическим критериям и обеспечивать высокое качество материала (стехиометрический состав, структуру халькопирита, размер зерна, необходимый тип проводимости, удельное сопротивление и т.д.).

Следует отметить ряд критических моментов при создании CIGS ТСЭ:

- *необходима разработка процесса осаждения на гибкую подложку при низких температурах;*
- *буферный слой CdS представляет собой наибольшую угрозу здоровью, обусловленную использованием канцерогенного Cd. Селен не обладает высокой токсичностью, но его соединения, такие как H₂Se, чрезвычайно опасны;*
- *ограниченность ресурсов, а также проблемы экологии негативно сказываются на практическом потенциале CIGS СЭ в случае развертывания крупномасштаб-*

ного производства. Поиск альтернативных, менее токсичных материалов по сравнению с Cu(In, Ga)Se₂ дал начало исследованию ТСЭ на основе Cu₂ZnSnS₄, состоящих из широко распространенных в природе элементов.

Солнечные элементы на базе Cu₂ZnSnS₄

Кристаллы Cu₂ZnSnS₄ были получены в 1967 г., а первые фоточувствительные гетероструктуры на основе тонких пленок CZTS – в 1988 г. Показано, что коэффициент их оптического поглощения вблизи края поглощения – порядка 10⁴ см⁻¹, ширина запрещенной зоны – 1,45 эВ, обнаружен также фотовольтаический эффект в диодных гетероструктурах SnO₂: Cd/ CZTS с напряжением холостого хода, составляющим 165 мВ.

CZTS – четверное полупроводниковое соединение с прямой запрещенной зоной. Наиболее распространена для тонких пленок CZTS кристаллическая структура кестерита [10–13]. Оптическая запрещенная зона пленок кестерита стехиометрического состава, оцененная теоретически, составляет 1,50 эВ, а экспериментально обнаруженная варьируется в диапазоне 1,4–1,5 эВ. Удельное электрическое сопротивление тонких пленок CZTS колеблется в пределах 10⁻³–10⁻¹ Ом•см. Первые СЭ на их основе были созданы в 1996 г. [10]. Пленки были получены путем сульфидизации в атмосфере N₂+H₂S (5%) металлических слоев (прекурсоров) Cu/Sn/Zn, осажденных методом распыления электронным лучом. Далее были сформированы солнечные

элементы: стекло/Mo/CZTS/CdS/ZnO/Al с эффективностью фотоэлектротрансформации 0,66%. Пионерские работы ученых из Нагаокского национального колледжа технологий показали большой потенциал пленок CZTS [10]. К разработке этой темы подключилось большое число исследовательских групп со всего мира. С начала 2000-х гг. число опубликованных работ по получению и исследованию данного материала ежегодно растет.

Конструкция CZTS СЭ состоит из натриево-кальциевого стекла, покрытого молибденом (Mo), слоя поглотителя CZTS *p*-типа, контактирующего с осажденным буферным слоем CdS *n*-типа для формирования *p-n*-перехода (помимо буферного слоя CdS применяют и другие материалы с высокой запрещенной зоной, такие как In_2S_3 , CdZnS, ZnS, ZnSe, $In_x(OH, S)_y$. Далее осаждаются тонкие слои *i*-ZnO, ZnO: Al, используемые в качестве оконного слоя для предотвращения токов утечки, и пленка отражающего покрытия (TCO). На ее слой наносятся металлические контакты из сетки Ni/Al.

Методы получения пленок Cu_2ZnSnS_4 можно условно разделить на две категории.

Одностадийные процессы.

Компоненты CZTS (Cu, Zn, Sn, S) осаждаются на подложку одновременно. Аналогичный подход успешно применялся для получения СЭ на основе CIGS с рекордной эффективностью, однако в случае с CZTS он оказался не столь удачен по причине летучести Sn и Zn, затрудняющей осаждение материала на подложки с высокой температурой. В резуль-

тате максимальная эффективность СЭ составляет 9,15%.

Двухстадийные процессы.

В данном случае на первом этапе производится формирование на подложке прекурсоров. На втором происходит сульфидизация, то есть отжиг прекурсоров в атмосфере серы. Этот способ получения пленок наиболее распространен и приводит к рекордной на сегодняшний день эффективности (12,7%) фотоэлектротрансформации ТСЭ на основе Cu_2ZnSnS_4 .

Следует отметить, что в большинстве работ по CZTS применяются двухстадийные процессы. Методы получения прекурсоров при этом делятся на две группы: вакуумные и невакуумные. Первые обладают рядом преимуществ, в том числе высокой однородностью получаемых материалов по поверхности, прецизионным контролем элементного состава, высокой воспроизводимостью характеристик, минимизацией побочных включений в структуру материала. Главный недостаток вакуумных методов – дороговизна оборудования и его обслуживания. Основное же преимущество невакуумных подходов состоит в простоте и низкой стоимости установок и используемых реагентов. На ранних стадиях разработки технологии получения тонких пленок Cu_2ZnSnS_4 вакуумные методы доминировали и удерживали мировые рекорды эффективности ФЭП. Однако, начиная с 2010 г., наибольшую эффективность показывают пленки, созданные невакуумными методами.

Основное преимущество CZTS фотоэлектротрансформаторов заключается в том, что его компоненты дешевы,

широко распространены в природе и нетоксичны. CZTS-фотоэлементы примерно в пять раз дешевле, чем CIGS. Однако есть и ряд недостатков: токсичность буферного слоя CdS, контроль дефектов в пленках Cu_2ZnSnS_4 , формирование однофазной пленки CZTS и обнаружение вторичных фаз. Селен и кадмий часто используются для выращивания высококачественных тонких пленок CZTS. При этом ТСЭ на их основе нетоксичен.

Солнечные элементы на базе CdTe

Кристаллы CdTe были химически синтезированы в 1879 г. В 1954 г. было сообщено об электропроводности *p*-типа и *n*-типа при легировании посторонними примесями, и в 1956 г. сульфид кадмия предложен как фотоэлектрический материал. CdTe принадлежит к двум основным структурным типам: кубической структуре цинковой обманки (сфалерит) и гексагональной (вюрцит), для которых характерно тетраэдрическое расположение атомов, аналогично наблюдаемому у полупроводников IV группы. Сообщаемое значение оптической ширины запрещенной зоны CdTe составляет 1,44–1,56 эВ при 300 К [15].

Первый монокристаллический гомопереходный СЭ CdTe с эффективностью около 2%, изготовленный путем диффузии индия в кристаллы CdTe *p*-типа, был продемонстрирован в 1959 г. [16]. Пленочные СЭ на базе CdS/CdTe представляют собой хорошую замену элементам на основе моно-Si и GaAs при использовании на Земле и в космосе. Масса стеклянной подложки в их составе равна 98% от всей рабочей струк-

туры. Но пленочные СЭ на базе CdS/CdTe, формируемые на тонких металлических фольгах для снижения массы, обладают недостаточной эффективностью. Ряд западных фирм изготавливает прозрачные полиимидные пленки толщиной 7–10 мкм, термостабильные до 450 °С. Замена тяжелой стеклянной подложки на тонкую полиимидную пленку с существенным отличием теплофизических и механических характеристик неизбежно приводит к оптимизации фотоэлектрического преобразования гибких СЭ на базе CdS/CdTe тыльной конфигурации. Эффективность элементов ниже, чем для моно-Si, но в сравнении с ним ватт мощности CdTe-преобразователей обходится на несколько десятков процентов дешевле.

Химические элементы Cd и Te обладают различными физическими и химическими свойствами. Первый получают как побочный продукт процесса рафинирования цинка из руды, и он весьма распространен. Те – побочный продукт процесса рафинирования меди из руды – напротив, редкоземельный материал. Медико-химические исследования выявили, что в отличие от Cd теллурид кадмия нетоксичен. При этом CdTe имеет высокую устойчивость к разложению, поэтому готовые СЭ на его базе не оказывают пагубного воздействия на здоровье людей. Таким образом, токсичность Cd и дефицит Te – основные критические проблемы, ограничивающие потенциал широкой коммерциализации такого типа солнечных батарей.

ФЭП на основе $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ -пленок обладают сравнимой эффективностью с кремние-

выми поликристаллическим СЭ. Пленки для создания ФЭП могут быть нанесены как на стеклянную, так и на гибкую подложку, и показано, что эффективность выше, когда используется жесткая подложка, содержащая натрий [8, 9].

Хронологически прогресс повышения эффективности различных типов ТСЭ наряду с эволюцией технологий их изготовления отражен на *рисунке*. Две отдельные кривые приведены для эффективности CIGS СЭ, одна из которых относится к элементам на жесткой подложке (R), а другая – на гибкой (F). Зависимости эффективности тонкопленочных элементов на основе аморфного кремния (a-Si) представлены для одного *p-n* перехода (S) и тандемного (M), состоящего из поликристаллического и аморфного кремния. На *рисунке* показана также зависимость для сенсibilизированного краси-

телем СЭ (DSSC). Он в основном состоит из слоев полупроводникового оксида TiO_2 , красителя, электролита и катализатора, которые расположены между двумя прозрачными проводящими электродами.

Следует отметить, что стоимость изготовления CIGS-элемента ниже, чем Si-кристаллического СЭ, но нехватка In и Ga по-прежнему остается существенной проблемой. Кроме того, буферный слой фотоэлемента содержит токсичный кадмий, что ограничивает потенциал этого ТСЭ. Подобно CIGS, CdTe – один из наиболее исследованных материалов, тем не менее есть некоторые проблемы, касающиеся стоимости его сырья и токсичности. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ – еще один перспективный тонкопленочный СЭ, схожий по структуре с CIGS. Процедура изготовления различных слоев для CZTS-элементов аналогична

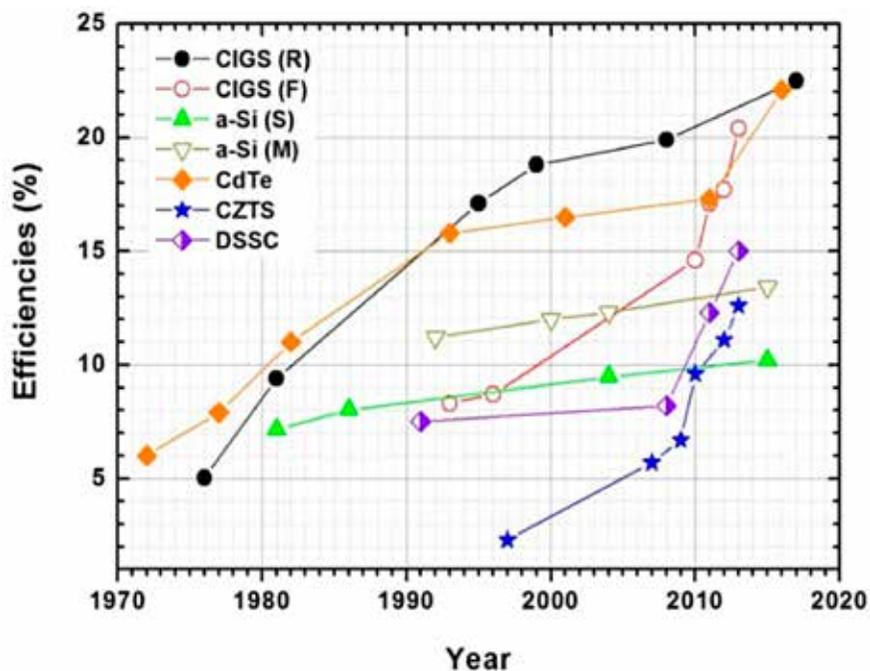


Рисунок. Исторические рекорды эффективности основных типов тонкопленочных солнечных элементов (лабораторный масштаб) [3]

Свойства	CIGSe	CZTS	CdTe
Кристаллическая структура	Халькопирит	Кестерит	Сфалерит, вюрцит
Ширина запрещенной зоны	1,04 эВ (CuInSe ₂) 1,68 эВ (CuGaSe ₂)	1,4–1,5 эВ	1,44–1,56 эВ
Коэффициент поглощения	>10 ⁵ см ⁻¹	10 ⁴ см ⁻¹	>5×10 ⁵ см ⁻¹
Токсичность	Слабо токсичен	Не токсичен	Токсичен
Доступность материала	In и Ga ограничены	Доступен	Cd доступен Te ограничен
Стабильность	Высокая	Высокая	Средняя
Эффективность фотоэлектро-преобразования	23,4%	12,6%	22,1%
Доля рынка	1,5%	Лабораторный уровень	6,1%

Таблица. Сравнение различных характеристик трех типов тонкопленочных солнечных элементов [4, 17]

ей же для CIGS ФЭП. Этот тип СЭ многообещающий из-за обилия и экологичности химических элементов, входящих в его состав. Данное соединение – одно из наиболее привлекательных среди фотоэлектрических материалов, несмотря на то, что достигнутая эффективность СЭ на его основе ниже по сравнению с ФЭП на базе CIGS и CdTe.

В таблице приведены данные по структурным и оптическим свойствам, доступности материала, токсичности, стабильности и максимальной эффективности для трех типов тонкопленочных солнечных элементов. Технология их изготовления с участием как CIGS, так и CdTe обладает рядом преимуществ. Их эффективность сопоставима с СЭ на основе поликристаллического кремния, но стоимость сравнительно ниже. Однако оба типа используют дефицитные и токсичные материалы, что является основным ограничением в этих приборах. Данные СЭ все еще нахо-

дятся в стадии исследования и разработки, поэтому их доля на рынке пока незначительна.

В обзоре рассмотрены методы получения и характеристики трех типов тонкопленочных солнечных элементов на основе халькогенидных полупроводниковых материалов, а также ограничения, из-за которых их эффективность все еще ниже, чем у доминирующих на рынке кремниевых солнечных фотоэлектропреобразователей. На сегодняшний день рекордная эффективность для CIGS, CZTS и CdTe составляет 23,35%, 12,6%, 22,1% соответственно. Среди них CZTS находится в стадии исследований и разработок, а СЭ на основе CIGS и CdTe сопоставимы с СЭ на основе поликристаллического кремния. Таким образом, тонкопленочные технологии наиболее перспективны для внедрения в фотоэлектрических системах и решения энергетических и экологических проблем. ■

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Потребление электроэнергии в регионах и странах мира // <https://www.eeseaec.org/potreblenie-elektroenergii-v-regionah-i-stranah-mira>.
2. V. Smil. Energy in Nature and Society: General Energetics of Complex Systems. – The MIT Press, 2008.
3. M. A. Green [et al]. Solar cell efficiency tables (Version 61) // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2023. Vol 31, №1. P. 3–16.
4. W.Z. Shen, Y.X. Zhao, F. Liu. Highlights of mainstream solar cell efficiencies in 2021 // Frontiers in Energy. 2022. Vol. 16, №1. P. 1–8.
5. T.D. Lee, A.U. Ebong. A review of thin film solar cell technologies and challenges // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. Vol. 70. P. 1286–1297.
6. T. Matsui [et al]. High-efficiency amorphous siliconsolar cells: impact of deposition rate on metastability // Appl Phys Lett. 2015. Vol. 106, №5. P. 053901(5).
7. M. Stuckelberger [et al]. Review: Progress in solar cells from hydrogenated amorphous silicon // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. Vol. 76. P. 1497–1523.
8. Гременок В.Ф. [и др.]. Тонкопленочные солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов Cu(In, Ga)(Se, S)₂ со структурой халькопирита. – Баку, 2013.
9. J. Ramanujam, U.P. Singh. Copper indium gallium selenide based solar cells – a review // Energy & Environmental Science. 2017. Vol. 10. P. 1306–1319.
10. X. Liu [et al]. The current status and future prospects of kesterite solar cells: a brief review // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2016. Vol. 24. P. 879–898.
11. S. Zhuk [et al]. Critical review on sputter-deposited Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) based thin film photovoltaic technology focusing on device architecture and absorber quality on the solar cells performance // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2017. Vol. 171. P. 239–252.
12. K.V. Gunavathy [et al]. A review on growth optimization of spray pyrolyzed Cu₂ZnSnS₄ chalcogenide absorber thin film // Int J Energ Res. 2019. Vol. 43. P. 1–39.
13. С. А. Башкиров [и др.]. Тонкие пленки Cu₂ZnSn(S, Se)₄ для использования в солнечных элементах третьего поколения // Альтернативная энергетика и экология. 2016. Т. 203–204. С. 31–53.
14. Содержание элементов в земной коре // <https://ru.wikipedia.org/wiki>.
15. T. Sinha [et al]. A review on the improvement in performance of CdTe/CdS thin-film solar cells through optimization of structural parameters // J Mater Sci. 2019. Vol. 54. P. 12189–12205.
16. A. Romeo, E. Argegnani. CdTe-Based Thin Film Solar Cells: Past, Present and Future // Energies. 2021. Vol. 14. P. 1684 (24).
17. M.G. Buonomenna. Inorganic Thin-Film Solar Cells: Challenges at the Terawatt-Scale // Symmetry. 2023. Vol. 15. P. 1718 (31).