

УДК 621.315.592

CIGS-СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ 10,1% НА ПЕРЛИТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

В.Б. Залесский¹, В.М. Кравченко¹, Т.Р. Леонова¹,
А.М. Поликанин¹, Е.П. Зарецкая², С.Г. Петросян³, А.М. Кечиянц³

¹Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

²Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

³Институт радиофизики и электроники НАН Республики Армения, Аштарак, Армения

CIGS SOLAR CELLS WITH EFFICIENCY 10,1% ON PERLITE GALSSCERAMIC SUBSTRATES

V.B. Zalesski¹, V.M. Kravchenko¹, T.R. Leonova¹,
A.M. Polikanin¹, E.P. Zaretskaya², S.G. Petrosyan³, A.M. Kechiantz³

¹B.I. Stepanov Institute of Physics of NAS Belarus, Minsk, Belarus

²Scientific and Practical Materials Research Centre of NAS Belarus, Minsk, Belarus

³Institute of Radiophysics and Electronics, NAS RA Ashtarak, Armenia

Впервые сформированы тонкопленочные солнечные элементы с поглощающим слоем Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) на специально разработанных непроводящих стеклокерамических подложках на основе перлита с целью создания фотовольтаических устройств, полностью интегрированных в элементы строительных конструкций. Данная стеклокерамика удовлетворяет как физическим требованиям к материалу подложки, так и требованиям снижения стоимости производства солнечных элементов. В данной работе представлены предварительные результаты, показывающие, что солнечные элементы подобного типа могут обладать эффективностью свыше 10 %.

Ключевые слова: тонкие пленки, CIGS, солнечные элементы, стеклокерамика.

For the first time thin film solar cells with CuInGaSe₂ absorber layer were formed on a specially designed non-conductive ceramic substrates on the basis of perlite to produce photovoltaic devices fully integrated into building constructions. This glass ceramic satisfies the physical demands of the substrate material as well as the requirements of cost reduction of solar cells production. This paper presents preliminary results which show that these type solar cells with the efficiency higher than 10 % may be designed.

Keywords: thin films, CIGS, solar cells, glass ceramic.

Введение

Тонкопленочные солнечные элементы (СЭ) с активным слоем на основе поликристаллических пленок полупроводников Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS), обладающих коэффициентом поглощения свыше 15 см⁻¹ в ближней ИК и видимой области спектра, являются фотопреобразователями нового поколения. Одним из основных преимуществ тонкопленочных солнечных элементов этого типа по сравнению с кристаллическими кремниевыми солнечными элементами является то, что такие фотовольтаические устройства, толщиной всего в несколько микрон, могут быть сформированы посредством низкотемпературных процессов на различных подложках таких, как стекло, сталь или керамика [1], [2]. CIGS-солнечные элементы на недорогих и стабильных керамических подложках являются перспективными с точки зрения снижения затрат на фотовольтаику (общепринятый за рубежом термин «фотовольтаика» – photovoltaics – PV) и разработку элементов строительных конструкций (например, крыша из «солнечных» плит), способных генерировать электрическую

энергию [3]. Замена обычной плитки на «фотовольтаическую» или «солнечную» плитку позволит иметь источник PV-энергии для здания без каких-либо дополнительных затрат по установке фотовольтаических модулей на существующие или спроектированные строения.

Высококачественная, изготовленная в лабораторном масштабе, или коммерческая керамика такая, как муллит алюминия [4], [5], [7], силикат циркония [6], нитрид кремния [8] и карбид кремния [9], уже успешно использовалась в качестве подложек для тонкопленочных кремниевых солнечных элементов. В данной статье сообщается о CIGS-солнечных элементах, впервые сформированных на специально разработанных непроводящих керамических подложках на основе кристаллизованного перлитного стекла. Такие стеклокерамические пластины удовлетворяют физическим и химическим требованиям к материалу подложки для нанесения тыльного контакта из молибдена и CIGS-поглощающего слоя, а также удовлетворяют требованиям низкой стоимости материала подложки. По сравнению со стеклом,

они позволяют использовать более высокую температуру для напыления пленок, что обеспечивает повышение температуры рекристаллизации осаждаемых слоев и увеличение размеров зерен, а это, в свою очередь, является желательным для получения высокоэффективных солнечных элементов [10]. Подложка не содержит примесей (кроме натрия), способных диффундировать в активный слой во время процесса осаждения. Другим преимуществом стеклокерамики на основе перлита является то, что значение коэффициента его термического расширения близко к величине коэффициента термического расширения CIGS-поглощающего материала и позволяет использовать данный материал в качестве подложек для CIGS-солнечных элементов в крупномасштабном производстве. Результаты формирования и исследования таких солнечных элементов площадью $0,5 \text{ см}^2$ представлены в данной статье.

1 Эксперимент

Одним из первых этапов формирования тонкопленочного CIGS-солнечного элемента является нанесение омического обратного контакта. Омический тыльный контакт для CIGS-солнечных элементов традиционно представляет собой тонкий ($0,5 \text{ мкм}$) слой молибдена (Mo), нанесенный ионно-плазменным напылением. В данном исследовании осаждение обратного Mo-контакта производилось методом магнетронного распыления на постоянном токе.

Перед нанесением тыльного Mo-контакта стеклокерамические подложки толщиной $2\text{--}3 \text{ мм}$ были подвергнуты влажной химической обработке, промыты деионизованной водой и высушены в потоке азота. Полированные подложки имеют сплошную поверхность без проколов и микротрещин (рисунок 1.1 а, б). Шероховатость поверхности, измеренная профилометром «ZAYGO – 7000» (рисунок 1.1, в), характеризуется средним интервалом профиля неровностей около 14 нм .

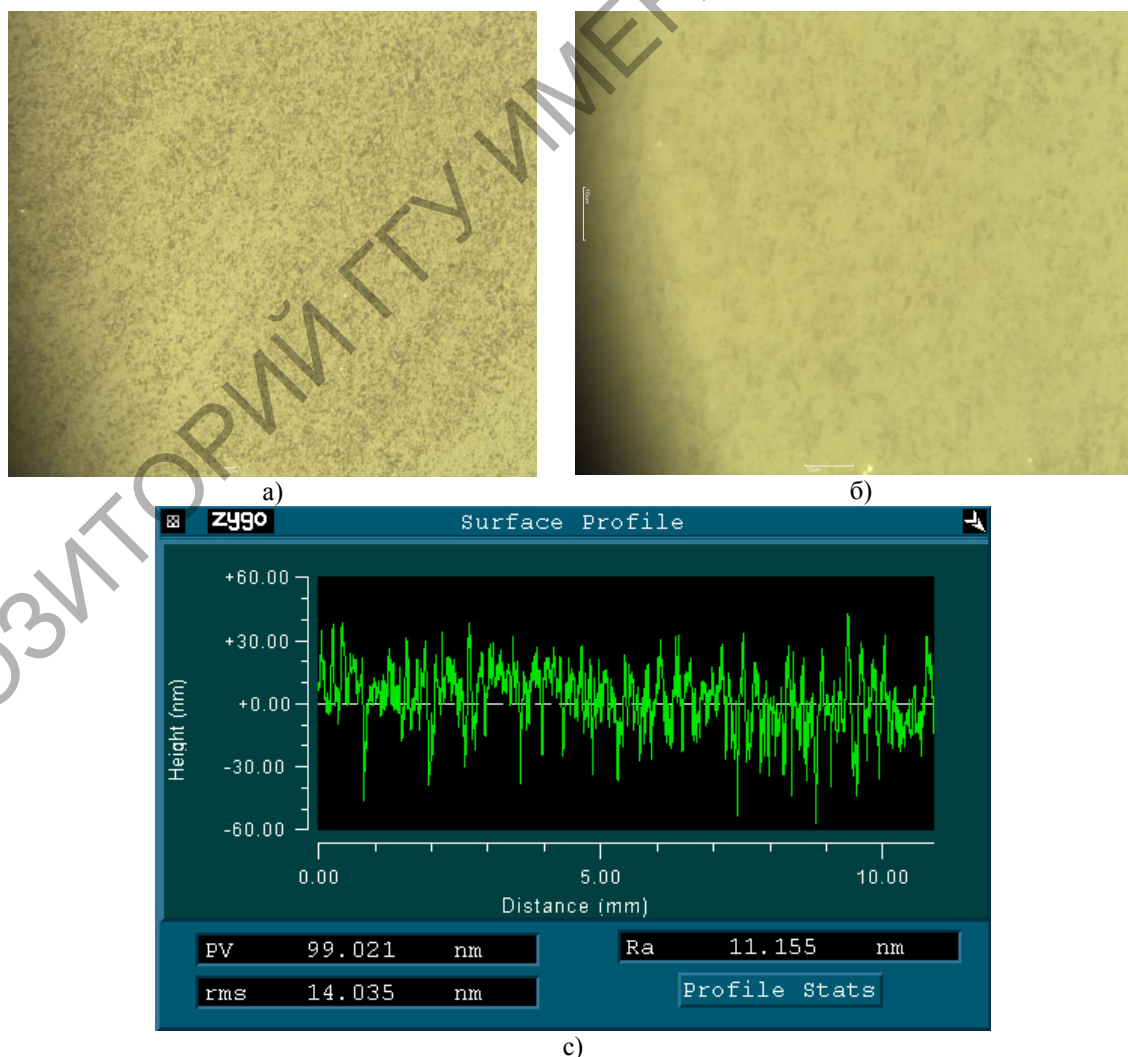


Рисунок 1.1 – Микрофотографии с увеличением в $\times 500$ раз (а), $\times 1000$ (б), с) профиль шероховатости поверхности стекла керамической подложки

Исследование состава стеклокерамической подложки на основе перлита с помощью рентгеновского микроанализатора «Bruker» XR выявляет наличие значительного количества примесей (рисунок 1.2). Наряду с основными составляющими компонентами Si, Ca, C, Al и O подложки содержат примеси K, F, N и Na (таблица 1.1). Как установлено рядом исследователей, внедрение Na в количестве $\approx 0,1$ вес %. повышает эффективность преобразования CIGS-солнечного элемента на 30–50 % [11], [12]. Это увеличение связано с улучшением напряжения холостого хода и фактора заполнения, вызванным электронными и структурными изменениями в поглощающем слое. Механизм воздействия Na многообразен: он увеличивает концентрацию дырок в поглощающем слое, улучшает структуру и морфологию пленки, приводя к увеличению размеров зерен.

Обычно Na внедряется в CIGS-слой в процессе его формирования, диффундируя из Na-содержащих стеклянных подложек (soda – lime glass) через Mo-контакт. Этот метод неприменим в случае использования гибких, не содержащих натрия подложек, но вполне применим на перлитовых подложках с учетом возможности управления концентрацией натрия за счет использования барьерного слоя между подложкой и структурой солнечного элемента. Приведенные в таблице 1.1 данные показывают, что содержание натрия в стеклокерамической подложке, положительно влияющего на фотопреобразование в поглощающем CIGS-слое, достигает 3,29 вес. %.

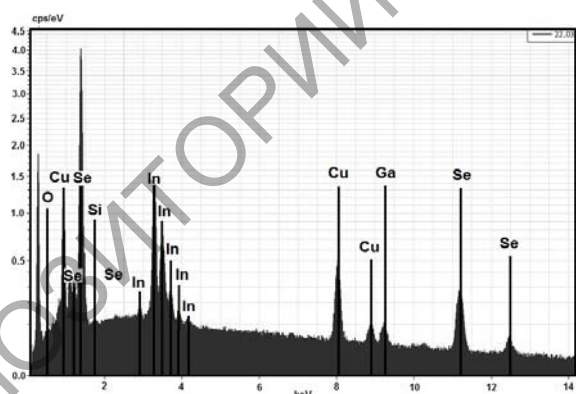


Рисунок 1.2 – Состав стеклокерамической подложки на основе перлита

Кроме того, существенным достоинством перлитовых подложек по сравнению со стеклом является то, что они позволяют использовать более высокую температуру для напыления пленок, что, как правило, приводит к увеличению размеров зерен и текстуры осаждаемых слоев. Разрастание зерен сопровождается снижением поверхностной рекомбинации на их границах, что является желательным для достижения высокого преобразования энергии.

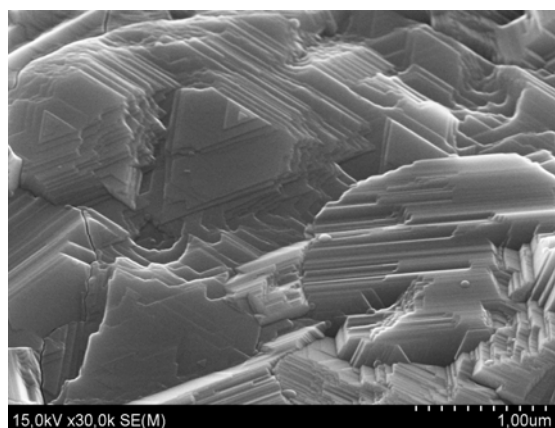
Таблица 1.1 – Состав стеклокерамической подложки на основе перлита

El	Series	unn.C, wt.%	norm.C wt.%	Atom.C at.%	Error wt.%
C	K-series	37.64	33.10	43.56	4.1
N	K-series	2.53	2.22	2.51	0.4
O	K-series	47.37	41.66	41.15	5.1
F	K-series	1.82	1.60	1.33	0.3
Na	K-series	3.74	3.29	2.26	0.3
Mg	K-series	0.73	0.64	0.42	0.1
Al	K-series	3.00	2.64	1.54	0.2
Si	K-series	9.37	8.24	4.64	0.4
P	K-series	0.16	0.14	0.07	0.0
S	K-series	0.14	0.13	0.06	0.0
Cl	K-series	0.08	0.07	0.03	0.0
K	K-series	0.82	0.72	0.29	0.1
Ca	K-series	5.89	5.18	2.04	0.2
Fe	K-series	0.21	0.18	0.05	0.0
Cu	K-series	0.22	0.20	0.05	0.0

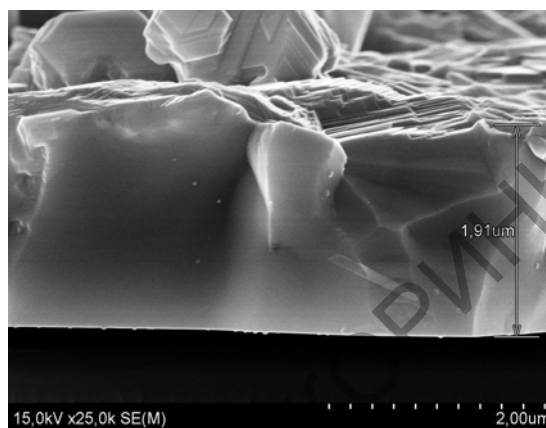
Следующим этапом формирования CIGS-солнечного элемента являлось нанесение светопоглощающего слоя. Поликристаллическая пленка CIGS толщиной около 1,7 мкм была нанесена на стеклокерамическую подложку с подслоем молибдена (толщиной 0,8 мкм) методом вакуумного соиспарения меди, галлия, индия и селена. Температура подложки в процессе соиспарения составляла 500–550 °C.

Последующие охлаждение подложки может вызвать существенные деформации в CIGS-слое при значительном различии коэффициентов термического расширения CIGS-слоя и подложки. Для натрийсодержащего стекла, как правило, используемого в качестве подложки для CIGS-солнечных элементов, коэффициент термического расширения составляет $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [2]. Значение коэффициента термической стеклокерамики на основе перлита составляет $7,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, которое очень близко к значению коэффициента термического расширения CIGS ($8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Таким образом, по этой характеристике стеклокерамика на основе перлита хорошо согласуется с параметрами вышеуказанных слоев.

На рисунке 1.3 (а, б) представлены микрофотография поверхности и вид поперечного сечения CIGS-слоя. Как видно из фотографий, осажденная поликристаллическая CIGS-пленка сформирована плотно упакованными кристаллитами без четко выраженных границ раздела с преимущественным направлением роста, перпендикулярным подложке. Размеры кристаллитов составляют 2–5 мкм, а в направлении роста кристаллиты распространяются на всю толщину пленки и достигают 2 мкм.



а)



б)

Рисунок 1.3 – СЭМ изображения поверхности и поперечного сечения и CIGS-слоя

Исследование химического состава и однородности CIGS-слоя проводилось на основе анализа различных участков пленки с помощью «Bruker» XR микроанализатора, который дает усредненное содержание элементов Cu, In, Ga и Se в слое, приведенное в таблице 1.2 под рисунком 1.4. Из таблицы 1.2 следует, что пленка имеет соотношение $Ga/(Ga+In) = 0,17$, являющееся оптимальным для формирования оптически активного CIGS-слоя с шириной запрещенной зоны, близкой к оптимальному фотопреобразованию (1,2–1,4 эВ).

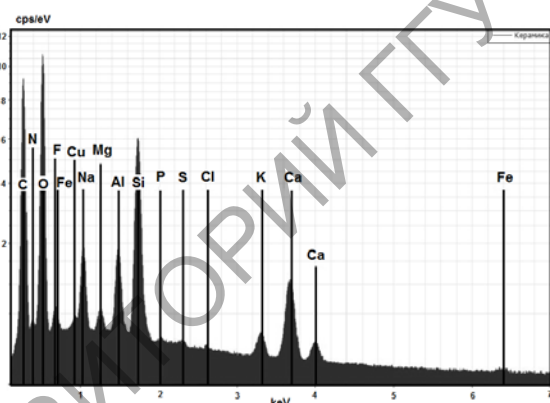


Рисунок 1.4 – Состав CIGS-поглощающего слоя

Таблица 1.2 – Содержание элементов Cu, In, Ga и Se в CIGS-слое

El	Series	unn.C, wt. %	norm.C wt. %	Atom.C at. %	Error wt. %
O	K-series	0.52	0.57	2.89	0.1
Si	K-series	0.12	0.13	0.39	0.0
Cu	K-series	15.84	17.57	22.33	0.5
Ga	K-series	3.40	3.77	4.36	0.1
Se	K-series	42.81	47.47	48.57	1.3
In	L-series	27.50	30.49	21.45	0.9

Формирование многослойной структуры фотоэлектрического преобразователя было завершено нанесением буферного слоя CdS толщиной 50 нм методом химического осаждения и

последующим осаждением двухслойного прозрачного покрытия ZnO (50 нм нелегированного ZnO и 350 нм легированного алюминием проводящего ZnO слоя), а также напылением двухслойного Ni/Al верхнего контакта сетки.

2 Результаты измерения электрических характеристик и обсуждение

После того, как устройство было сформировано, было проведено исследование темновых ВАХ (рисунок 2.1, а) при освещении в условиях AM1.5, что соответствует 1000 Вт/м^2 (рисунок 2.2), а также вольт-емкостных характеристик (рисунок 2.2) и квантовой эффективности (рисунок 2.3). Некоторые параметры электрических характеристик солнечного элемента приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Электрические характеристики CIGS-солнечных элементов на стеклокерамической подложке

$S, \text{ см}^2$ – площадь элемента	0.5
$U_{xx}, \text{ В}$ – напряжение холостого хода	0.52
$I_{кз}, \text{ Ом}$ – ток короткого замыкания	20.12
$U, \text{ В}$ – напряжение в точке максимальной мощности,	0.37
$I, \text{ мА}$ – ток в точке максимальной мощности	13.53
$FF, \%$ – фактор заполнения	48.4
$\eta, \%$ – эффективность	10.09
$R_n, \text{ Ом}$ – последовательное сопротивление	6.96
$R_{ш}, \text{ Ом}$ – шунтирующее сопротивление	70.6
Ширина обедненной зоны при нулевом смещении, мкм	0.34
$\rho_o, \text{ см}^{-3}$ – концентрация дырок	$2 \cdot 10^{16}$

Как видно из таблицы, несмотря на необходимость значительного улучшения последовательного и шунтирующего сопротивлений, лучшие элементы показывают эффективность более 10 %,

что является очень перспективным результатом, так как он был достигнут на стеклокерамической подложке при неоптимизированных условиях осаждения. Из полученных результатов видно, что эффективность созданных на таких подложках солнечных элементов в основном ограничена низким коэффициентом заполнения. С улучшением этого показателя, а также увеличением напряжения холостого хода элемента становится реальным достижение эффективности свыше 15 % для этого типа элементов.

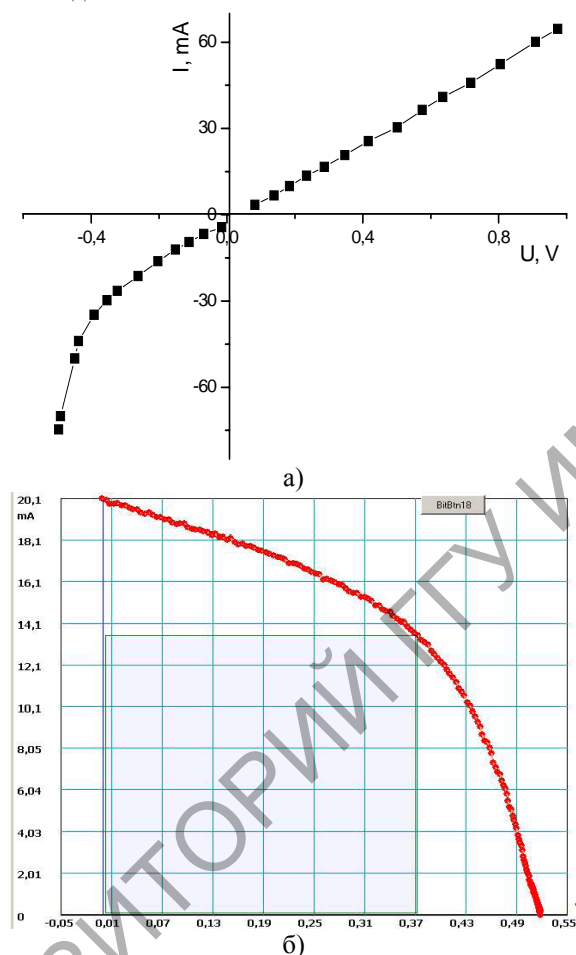


Рисунок 2.1 – ВАХ одного из лучших устройств в темноте (а) и при освещении (б)

Рисунок 2.1 а) показывает, что увеличение напряжения при обратном смещении ($U > 0$) диода приводит к увеличению тока. Возможной причиной этого является шунтирование, которое означает, что мы имеем высокую шунтирующую проводимость, которая может быть даже ответственной за относительно низкое напряжение холостого хода. Кроме того, это явление может также быть вызвано зависящим от напряжения сбором носителей.

Используя измерение емкости C гетероперехода p -CIGS- n^+ -ZnO как функции приложенного напряжения, можно оценить плотность легирования поглощающего слоя. В связи с асиммет-

ричным легированием, область пространственного заряда распространяется гораздо дальше в CIGS, и график зависимости $1/C^2$ от напряжения, должен давать прямую линию [13], а плотность легирования N_A p -типа поглощающего слоя может быть определена по наклону этой прямой:

$$\frac{d\left(\frac{S^2}{C^2}\right)}{dV} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_A}. \quad (2.1)$$

Здесь S – это площадь элемента, q – элементарный заряд, $\epsilon = 12$ – диэлектрическая проницаемость CIGS [2] и $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ – электрическая постоянная.

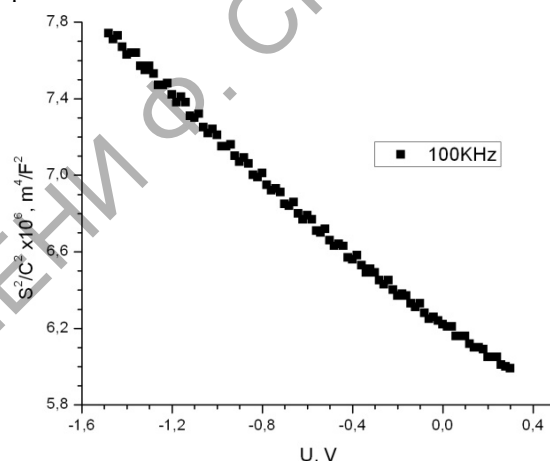


Рисунок 2.2 – График зависимости V от S^2 / C^2

Плотность легирования поглощающего слоя, полученная из такого графика для лучшего солнечного элемента, составила $N_A = 1.12 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Ширина обедненной зоны, например, при нулевом смещении может быть найдена из емкости $d = \epsilon\epsilon_0 S / C = 0.347 \mu\text{m}$.

Спектральная характеристика солнечного элемента (без антиотражающего покрытия) показана на рисунке 2.3. Это график нормированной внутренней квантовой эффективности (QE) в зависимости от энергии фотонов, показывающий, что значительная часть фотонов в видимой и ближней инфракрасной области солнечного света преобразуется в полезный ток элемента.

Используя график зависимости квадрата квантовой эффективности от энергии фотонов в области низких энергий (вставка на рисунке 2.3), можно оценить ширину запрещенной зоны поглощающего слоя. Пересечение с осью энергий дает значение ширины запрещенной зоны CIGS, равное 1,2 эВ, что соответствует составу $x \approx 0.3$ при использовании для определения ширины запрещенной зоны твердого раствора $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ следующего выражения [2]:

$$E_g(x)(\text{eV}) = 1.01 + 0.625x - 0.167x(1-x).$$

Полученные результаты также находятся в соответствии с данными по исследованию состава

пленок (рисунок 1.4). Видно также, что некоторое поглощение фотонов имеет место в области ниже ширины запрещенной зоны, что может быть вызвано дефектами или вторичными фазами с меньшей шириной запрещенной зоны.

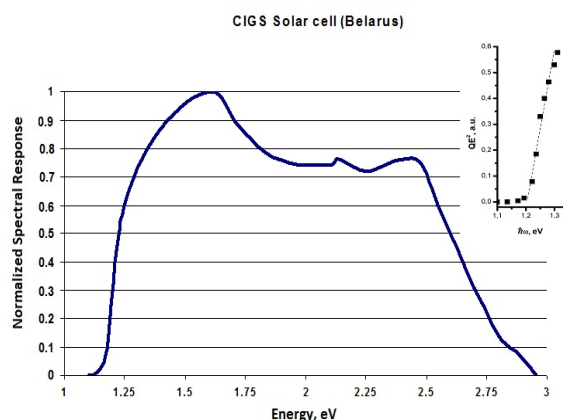


Рисунок 2.3 – Спектральная характеристика устройства. Вставка показывает зависимость квадрата QE от энергии фотонов в области низких энергий для оценки ширины запрещенной зоны поглощающего слоя

Заключение

Показано, что стеклокерамика на основе перлита может быть успешно использована в качестве подложки для CIGS-солнечных элементов. Лучшие солнечные элементы показали эффективность более чем 10% с коэффициентом заполнения 48,4% и напряжением холостого хода 518 мВ. Учитывая сложные свойства подложки, этот результат можно рассматривать как важный шаг на пути развития фотоэлектрических преобразователей, интегрированных в элементы строительных конструкций (например, «солнечной» плитки).

Дальнейшее повышение эффективности солнечных элементов на керамических подложках требует дополнительных исследований по оптимизации как поглощающего слоя, так и составляющих компонентов структуры солнечных элементов в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rau, U. CuInGaSe₂ Solar cells, in Clean Electricity From Photovoltaics / U. Rau, U.W. Schock ; Eds. M. D. Archer and R. Hill. – London : Imperial College Press, UK, 2001. – P. 277.
2. Shafarman, W.N. Cu(InGa)Se₂ Solar Cells, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / W.N. Shafarman, L. Stolt ; Ed. by A. Lique and S. Hegedus. – John Wiley & Sons Ltd, 2003.

3. Iencinella, D. Thin-film solar cells on commercial ceramic tiles / D. Iencinella, E. Centurioni, G. Busana // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2009. – Vol. 93. – P. 206–210.

4. Slaoui, A. Thin-film silicon solar cells on mullite substrates / A. Slaoui, E. Pihan, A. Focsa // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2006. – Vol. 90. – P. 1542–1552.

5. Influence of Deposition Processing Conditions on Polycrystalline Silicon Thin Film for Solar Cells on Ceramic Substrates / H. Li [et al.] // Materials Science Forum. – 2005. – Vol. 475–479. – P. 1231–1234.

6. Crystalline silicon thin-film solar cells on ZrSiO₄ ceramic substrates / Kieliba, T. [et al.] // In Technical Digest of the 12th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Cheju Island, Korea, 2001. – 557 p.

7. Thin-film polycrystalline silicon solar cells on ceramic substrates with a V_{oc} above 500 mV / L. Carnel [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 511–512. – P. 21–25.

8. Stollwerck, G. Crystalline Silicon Thin-Film Solar Cells on Silicon Nitride Ceramic Substrates / G. Stollwerck, S. Reber, C. Häbler // Adv. Mater. – 2001. – Vol. 13. – P. 1820–1824.

9. Processing of C-Si Thin-Film Solar Cell on Ceramic Substrate with Conductive SiC Diffusion Barrier Layer / S. Janz [et al.] // Proceedings of Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on, Waikoloa, HI, 7–12 May 2006, Vol. 2. – P. 1403–1406.

10. Taretto, K. Numerical simulation of grain boundary effects in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cell / K. Taretto, U. Rau, J. Werner // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 480–481. – P. 8–12.

11. Influence of Na on the properties of Curich prepared CuInS₂ thin films and the performance of corresponding CuInS₂/CdS/ZnO solar cells / J. Luck [et al.] // Sol. Energy Mater. & Sol. Cells. – 2001. – Vol. 67. – P. 151–158.

12. Vaseker, P.S. Effect of sodium addition on Cu-deficient CuIn_{1-x}Ga_xS₂ thin film solar cells / P.S. Vaseker, N.G. Dhere // Sol. Energy Mat. & Sol. Cells. – 2009. – Vol. 93. – P. 69–73.

13. Mauk, P.H. Interpretation of thin-film polycrystalline solar cell capacitance / P.H. Mauk, H. Tavakolian, J.R. Sites // IEEE Trans. Electron Devices. – 1990. – Vol. 37. – P. 422–427.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (ФНРАМ – 025).

Поступила в редакцию 01.02.13.