

Д.М. Фреїк<sup>1</sup>, В.М. Чобанюк<sup>1</sup>, О.С. Криницький<sup>2</sup>, І.В. Горічок<sup>1</sup>

## Фотоелектричні перетворювачі сонячного випромінювання на основі кадмій телуриду II. Основні досягнення і сучасний стан (огляд)

<sup>1</sup>Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15,  
Івано-Франківськ, 76001, Україна

Зроблено аналіз досягнень у галузі використання сонячної енергії. Основна увага звернена на фізико-хімічні властивості, методи отримання тонких плівок і елементів сонячних модулів на їх основі. Представлено аналіз перспектив їх виготовлення і використання.

**Ключові слова:** сонячна енергетика, сонячний елемент, структура, фотоперетворювачі, кадмій телурид.

Стаття поступила до редакції 11.02.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

### Зміст

#### Вступ

#### I. Стан і перспективи сонячної енергетики

#### II. Вимоги до матеріалів для фотоелектричних перетворювачів

#### III. Фізико-хімічні властивості CdTe

#### IV. Методи отримання тонких плівок кадмій телуриду

#### V. Фотоелектричні сонячні елементи на основі плівок кадмій телуриду

#### VI. Технологія тонко плівкових модулів на основі CdTe

#### Висновки

#### Література

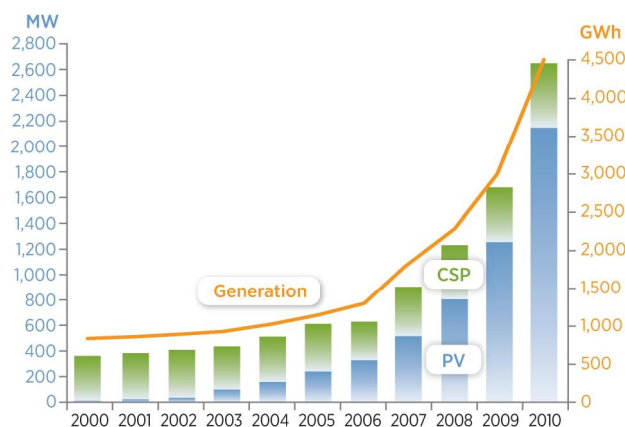
### Вступ

Швидке зростання енергоспоживання є однією з найбільш характерних особливостей технічної діяльності людства на початку XXI століття. Збільшення виробництва енергії в XX столітті відбувалося, в основному, за рахунок зростання видобутку нафти і газу, найбільш зручних для виробництва електроенергії. Однак енергетика виявилася першою великою галуззю світової економіки, яка зіткнулася з ситуацією виснаження своєї традиційної сировинної бази. Крім того, забруднення навколишнього середовища продуктами згоряння викопних джерел, в першу чергу вугілля, є причиною погіршення екологічної обстановки на Землі. Суттєвим є також і «теплове забруднення» планети, що відбувається при спалюванні будь-якого

виду палива. Ці обставини визначають зростаючу роль поновлюваних джерел енергії, широке використання яких не призведе до порушення екологічного балансу Землі. Представлена стаття є логічним продовженням [1] у якій було представлено аналіз досягнень і сучасного стану сонячної енергетики на основі монокристалічного і аморфного кремнію та наноструктурах.

### I. Стан і перспективи сонячної енергетики

Обсяг споживання сонячної енергії має чітку тенденцію до зростання (Рис. 1), яка буде набувати значних темпів у майбутньому. Зауважимо, що при нинішніх темпах зростання попиту на енергоресурси,



**Рис. 1.** Зростання отриманої сонячної енергії з роками [2].

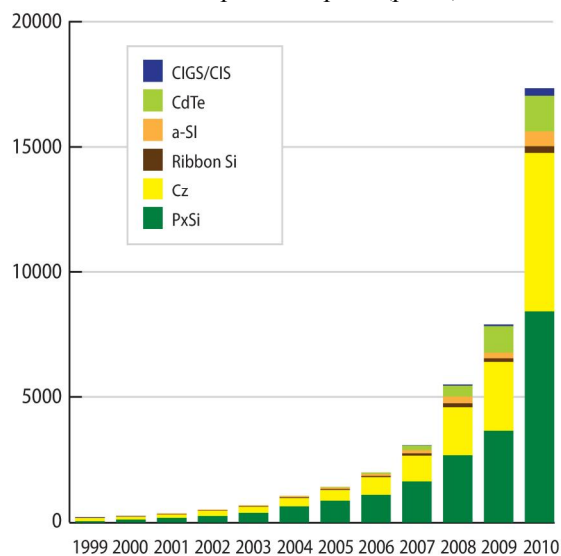
слід чекати у другій половині цього століття суттєвого внеску сонячної енергетики. Ця тенденція підтверджується обсягами генерування сонячної енергії у США (табл. 1).

Сонячні елементи з кристалічного кремнію і модулі продовжують домінувати на світовому ринку, але загальна частка на ринку c-Si модулів знизилася з пікового значення у 95% в 2004 і 2005 р.р. до 85% у 2010 р. Як видно із рис 2, полікристалічні СЕ представляють 48% частки ринку по всьому світу в 2010 р., а потім йдуть монокристалічні СЕ на 37% і стрічковий кремній на 2%. Сьогодні, тонкоплівкові технології набирають обертів. Глобально поставки тонкоплівкових технологій виросли на 72% в 2010 р. порівняно з 2009 р., незважаючи на те, що загальна частка ринку тонкоплівкових елементів знизилася з 17% в 2009 р. до 13% в 2010 р.

На рис. 3 показано ефективність усіх видів сонячних елементів. (СЕ) друго покоління, які складають конкуренцію традиційним на основі Si.

Перевагу мають у першу чергу тонко плівкові (ТП) напівпровідникові сполуки, а також структури на квантових точках [4]. Так, зокрема кращий за ефективністю перетворення енергії є прототип СЕ з квантовими точками на основі кадмій телуриду, ефективність якого становить близько 6% [4].

У 2010 р. світове виробництво елементів і дохід від модулів збільшився на 85%, до \$ 31,1 млрд. у порівнянні з \$ 16,8 млрд. у 2009 р.[3]. З 2005р. по 2010 р., доходи від виробництва світових елементів і модулів збільшилися із середньорічним темпом зростання в 45% (рис. 4). Провідними світовими компаніями є фірми Suntech, Sharp, і First Solar (рис. 5), а провідними державами і компаніями є Китай, Японія, Північна Америка і Європа (рис.6)



**Рис. 2.** Світове виготовлення сонячних елементів у різні роки і поставки модулів, виготовлених різними технологіями. [3].

**Таблиця 1**

Обсяги генерування сонячної енергії та її приріст з роками у США [2] .

	Генерування Сонячної енергії (мільйон кВт год)	Потужність сонячної енергії в (МВт) і % підвищення порівняно з попередніми роками			
		PV*	CSP*	Підсумок	Приріст
2000	804	18	354	372	4,3%
2001	822	29	354	383	3,0%
2002	857	52	354	406	5,9%
2003	929	97	354	451	11,2%
2004	1,020	155	354	509	12,8%
2005	1,145	234	354	588	15,5%
2006	1,312	339	355	694	18,0%
2007	1,718	508	419	927	33,5%
2008	2,208	819	419	1,237	33,5%
2009	2,922	1,257	430	1,686	36,3%
2010	4,505	2,153	507	2,660	57,7%

PV\* - фотоелектричні перетворювачі  
CSP\* - концентруючі сонячні елементи

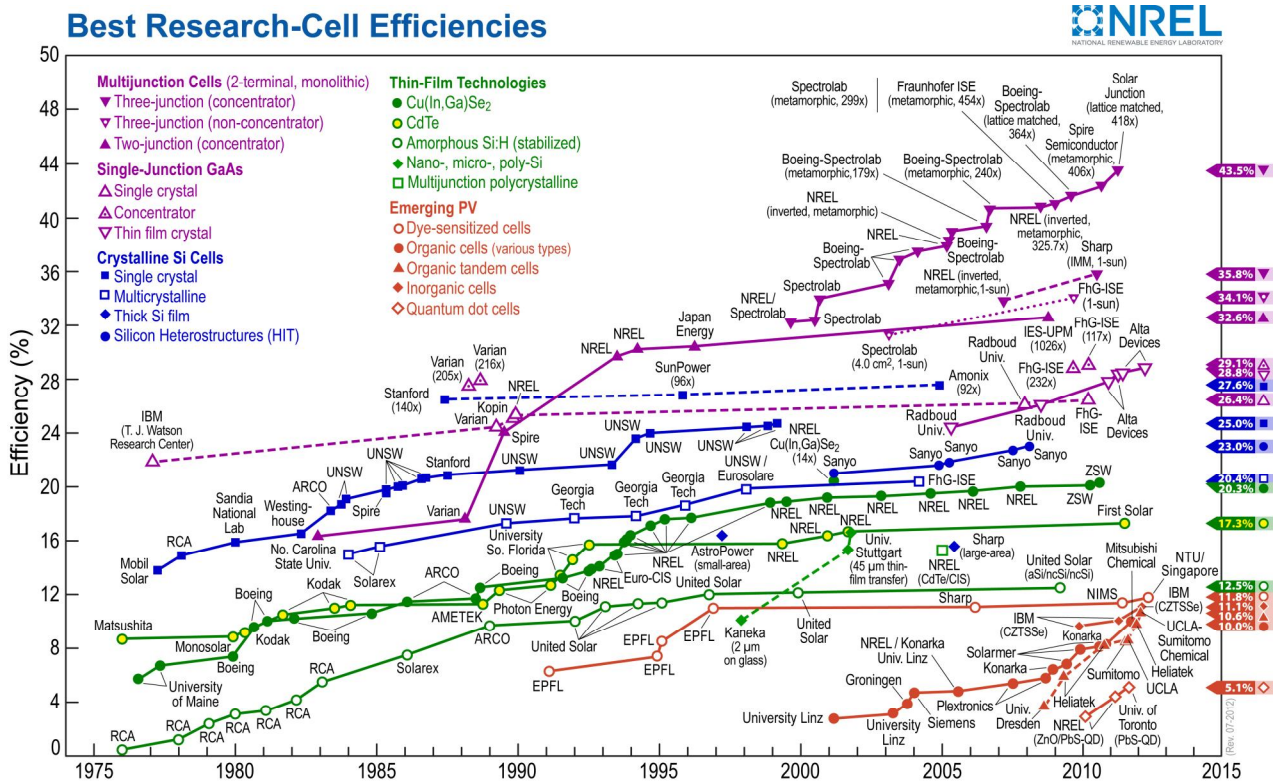


Рис. 3. Узагальненні результати досліджень ефективності сонячних елементів у різні попередні роки та їх перспектива до 2015 [5].

## II. Вимоги до матеріалів для сонячних елементів

Велика частина сонячних модулів розроблена з кремнію, хоча відомо, що кремній не є ідеальним матеріалом для фотоелектричних перетворень. Спектр сонячного випромінювання може бути апроксимований до абсолютно чорного тіла при температурі 5900 K, що призводить до дуже широкого спектру частот, починаючи від ультрафіолетового до ближнього інфрачервоного (рис. 7).

З іншого боку напівпровідник, з гарною ефективністю може конвертувати тільки фотони з

енергією рівній ширині забороненої зони. Фотони з меншою енергією не поглинаються, а з більш високою енергією зменшують загальну фотогенерацію носіїв. Таким чином, крива ефективності в порівнянні з шириною забороненої зони проходить через максимум (рис. 7). Видно, що кремній не знаходиться на максимумі, але відносно близький до нього. Кремній є непрямым напівпровідником, це означає, що поглинання світла в нього значно слабше, ніж у прямому напівпровіднику. Це має серйозні наслідки для генерації енергії: 1 мм GaAs (прямий напівпровідник) поглинання 90% світла проти, 100 мм Si. Фотогеновані носії повинні досягти p-n-переходу, який ближче до передньої поверхні. Дифузійні довжини неосновних носіїв заряду повинні бути 200

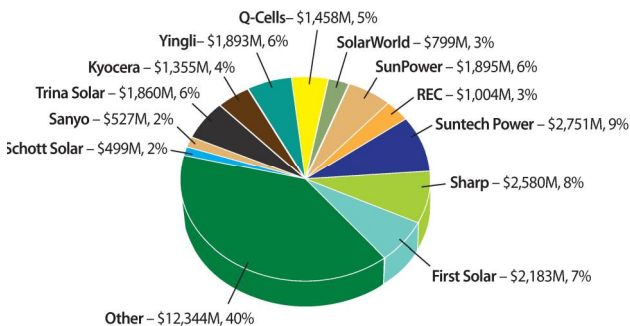


Рис. 4. Дохід провідних світових компаній від проданих сонячних батарей і модулів у 2010 р. [3].

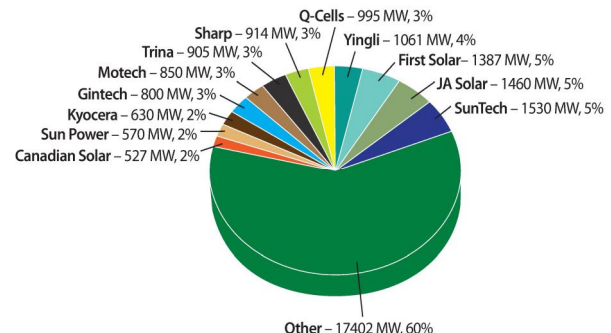


Рис. 5. 12 світових компаній які постачали сонячні батареї і модулі в 2010 р., та їх частка у ринку (%) [3].

## Фотоелектричні перетворювачі сонячного випромінювання...

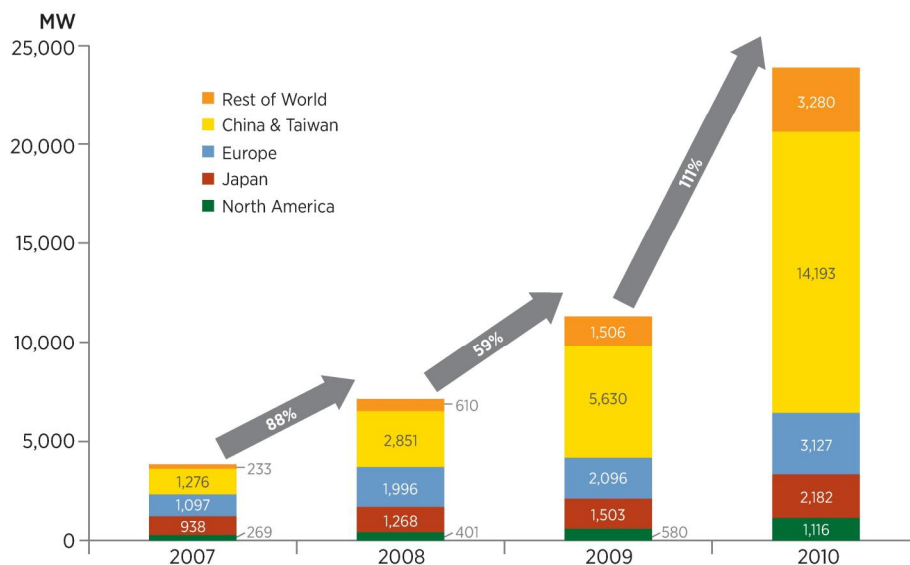


Рис. 6. Виготовлення і приріст виготовлення сонячних елементів у різних країнах світу [2].

мм або, принаймні два рази більші від товщини кремнієвої пластини. Таким чином, матеріал повинен бути дуже високої чистоти і високої кристалічної досконалості. У зв'язку з цими фізичними обмеженнями досить дивно, що кремній відіграє таку домінуючу роль на ринку. Основна причина в тому, що кремнієві технології вже були добре розвинені до приходу сонячної енергетики і високоякісний матеріал в даний час, виробляється у великих кількостях для ринку мікроелектроніки.

У зв'язку із зазначеним, є очевидним те що багато зусиль прикладається для пошуку нових матеріалів. Вимоги до ідеального матеріалу для сонячної батареї такі:

- ширина забороненої зони від 1,1 еВ до 1,7 еВ;
- пряма зонна структура;
- містить легко доступні, нетоксичні матеріали;
- легко, відтворювані технології осадження, які забезпечують великі виробничі площі;
- добру фотоелектричну ефективність перетворення;
- довгострокова термостабільність.

Матеріал який відповідає всім цим вимогам, до цього часу не знайдений. Оскільки найбільш важливою вимогою є високий коефіцієнт поглинання

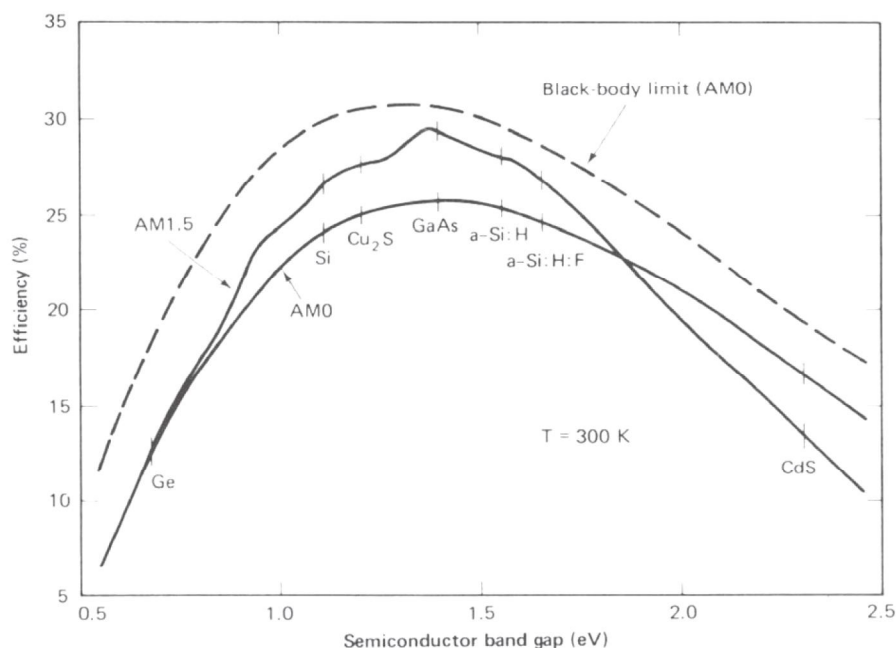


Рис. 7. Залежність ефективності перетворення сонячної енергії від ширини забороненої зони напівпровідників[6].

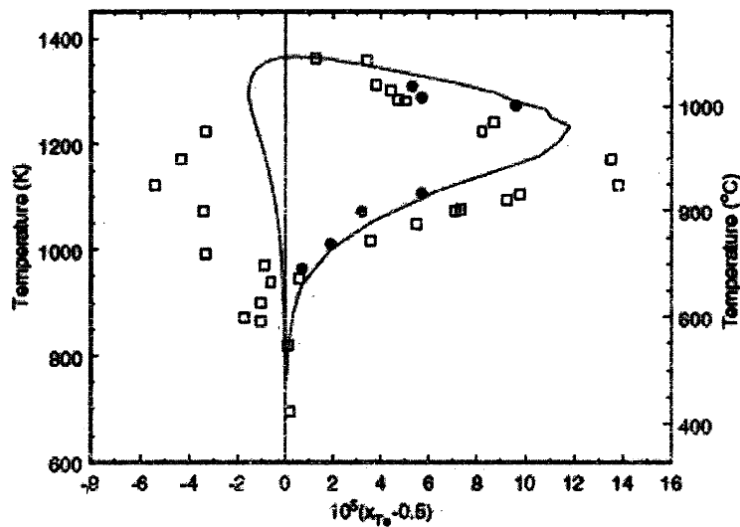


Рис. 8. Т-Х проекція фазової діаграми CdTe. Крива – розрахунок [29], точки експеримент. (● - [19], □- [21]).

світла, тому використовують, "тонкоплівкові матеріали" в тому сенсі, що тільки близько 1 мкм від активного матеріалу потрібно для використання. Таким чином, кількість матеріалу, необхідного для їх виготовлення різко знижується порівняно з кристалічним кремнієм. Додатковою перевагою тонкоплівкових матеріалів є те, що вони легко можуть бути з'єднані послідовно в інтегральній формі на одній підкладці у великі області [1].

### III. Фізико-хімічні властивості CdTe

Кадмій телурид з'явився в якості нового електронного матеріалу в 1947 р., коли Фречідіс (Frerichs) синтезував кристали CdTe реакцією парів Cd і Te в водневій атмосфері і виміряв їх фотопровідність [7]. Рання основа для того, щоб зрозуміти електронну природу CdTe з'явилася з подальших досліджень окремих кристалів, очищених зонною обробкою. У 1954 р. Дженні (Jenny) і Бюб (Bube) [8] першими повідомили, що р-тип і провідність n-типу могли бути отримані в CdTe, легуванням з іншими домішками. Незадовго після того Крегер (Kruger) і Нобель (Nobel) [9] показали,

що тип провідності міг також бути отриманий, змінюючи стехіометрію CdTe. Надлишок Cd призводить до n-типу, а надлишок Te до р-типу провідності. У 1959 р. р-Т-х діаграма системи CdTe і її зв'язок із власною провідністю і домішковою провідністю був досліджений Нобелем [10]. Він запропонував існування двох електронних рівнів, пов'язаних з вакансіями для пояснення типу провідності при зміні температури і парціальному тиску. Крім того були оцінені електронні рівні, пов'язані з In як легуючої домішки n-типу і Au як легуючої домішки р-типу. Подальші детальні дослідження дефектної підсистеми кадмій телуриду та її впливу на тип провідності та весь комплекс фізико-хімічних властивостей проведено в роботах Панчука (Ranchuk), Фочука (Fochuk), Фреїка (Freik). Кадмій телурид кристалізується в структурі цинкової обманки [11]. Область існування CdTe асиметрична, максимальна температура плавлення сполуки відповідає нестехіометричному складу з надлишком телуру і становить  $T_m=1365$  К (рис. 8) [12-18]. Стехіометричний CdTe має точку плавлення дещо нижчу, ніж  $T_m$ . Для температур менших ніж 1000 К більша частина області гомогенності сполуки лежить на боці надлишку Cd, а для температур вищих 1000

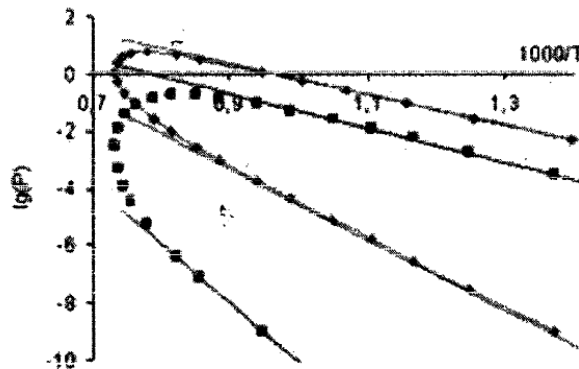
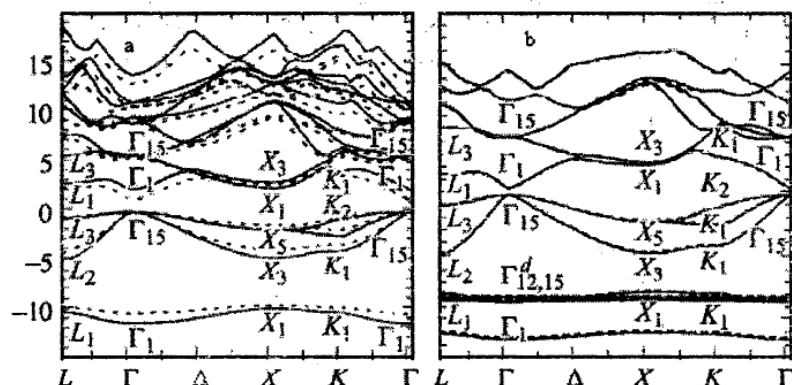


Рис. 9. Р-Т проекція фазової діаграми CdTe [20-21].





**Рис. 10.** Зонний спектр CdTe без врахування d-електронів (а) та з врахуванням; d-електронів (б). Штрихові лінії відповідають розрахунку проведеному з використанням емпіричного значення сталої ґратки, суцільні - з використанням теоретично розрахованої сталої ґратки [23].

K- зміщується в бік Te (рис. 8)

Елементи Cd та Te є відносно легкоплавкими ( $T_{пл}(Cd) - 590,9 \text{ K}$ ,  $T_{пл}(Te) - 719 \text{ K}$ ); Кадмій в газовій фазі завжди є моноатомним, а телур, при температурах нижчих від температури плавлення, в парі утворює переважно двоатомні молекули [22]. Молекул CdTe у парі виявити не вдалось [11].

Тиски парів компонентів, згідно рис.9, рівні:

$$\lg P_{Cd}^{max} = 5,152 - \frac{5342}{T}, \quad (1)$$

$$\lg P_{Cd}^{min} = 7,707 - \frac{12297}{T}$$

$$\lg P_{Te_2}^{max} = 4,7617 - \frac{6034.4}{T},$$

$$\lg P_{Te_2}^{min} = 10,715 - \frac{20802}{T} \quad (2)$$

Парціальні тиски компонентів Cd і  $Te_2$  зв'язані між собою константою рівноваги реакції:

$$K_p = P_{Cd}^2 P_{Te}, \text{ або } K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2} \quad (3)$$

Температурні залежності констант рівноваги  $K_p$  за даними різних авторів наведені у таблиці 2:

**Таблиця 2**

Значення констант рівноваги реакції [50].

Константа	Числове значення $\lg(K_p)$
$K_p = P_{Cd}^2 P_{Te}$	$-29587/T + 19,047$
$K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2}$	$-36202/T + 24,958$
$K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2}$	$-15314,2/T + 10,0877$
$K_p = P_{Cd} P_{Te}^{1/2}$	$-34609/T + 22,659$

Розрахунок аб initio зонної структури кристалів CdTe проведено з використанням методу псевдопотенціалу у наближенні LDA (апроксимація локальної густини) вказує на те, що краї головних зон (мінімум зони провідності і максимум валентної зони) розміщені при  $k=0$  [23]. Слід зауважити що

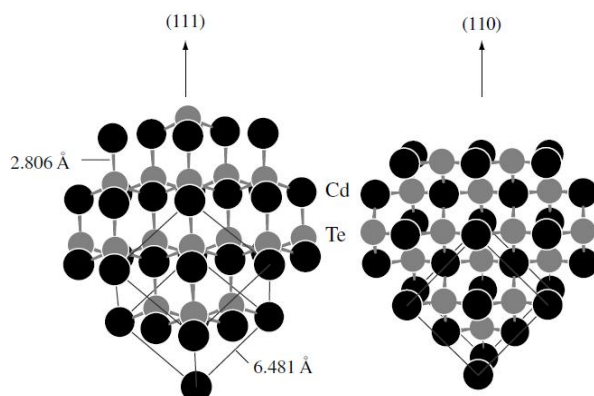
використання для розрахунків базису в Який включено d-електрони дозволяє отримувати теоретичні параметри (стала ґратки, ефективні маси електронів, та ін.) які добре узгоджуються з експериментально визначеними [23-24].

Ширина забороненої зони телуриду кадмію зростає зі зменшенням температури ( $E_g = 1,622 - 3,5 \cdot 10^{-4} T - 1,1 \cdot 10^{-7} T^2$  - [12],  $E_g = 1,5976 - 6,09 \cdot 10^{-4} T^2 / (T + 255)$  - [25],  $E_g = 1,65 - 5,35 \cdot 10^{-4} T$  - [26]). Величина спін-орбітального розщеплення валентної зони становить 0,93 eV [24], 0,9 eV [27].

Ефективна маса електронів: у зоні провідності за різними даними становить 0,13 $m_0$  [12], 0,11 $m_0$  [12], 0,096 $m_0$  [12], 0,096 $m_0$  [24], 0,090 $m_0$  [27], 0,096 $m_0$  [28]. Для дірок ефективні маси становлять 0,41 $m_0$  [12], 0,63 $m_0$  [12], 0,11 $m_0$  (легкі дірки) [27], 0,4 $m_0$  (важкі дірки) [27].

Характеристичні температури для акустичних та оптичних фононів для CdTe були визначені у роботі [29] ( $\Theta_{TA} = 69 \text{ K}$ ,  $\Theta_{LA} = 144 \text{ K}$ ,  $\Theta_{TO} = 200 \text{ K}$ ,  $\Theta_{LO} = 220 \text{ K}$ ).

Провідність матеріалу, рухливість носіїв та їх концентрація [30], енергії випромінювальних переходів [33-34] та інші електричні і оптичні властивості CdTe проявляють сильну залежність від



**Рис. 11.** Кристалічна структура CdTe типу цинкової обманки показана для площин (111) і (110). Атоми Cd чорні, атоми Te сірі. Вказані зв'язки Cd-Te для кожного виду з'єднань атомів [35].

хімічного складу та дефектної структури кристалу, формування якої можна ефективно контролювати в процесі післяростової високотемпературної обробки. Встановлено, що при кімнатних та нижчих температурах переважаючим механізмом розсіювання є розсіювання на йонізованих центрах, а при вищих температурах - на оптичних фонах [28, 30, 31-32].

Кристалічний CdTe за нормальних умов існує в гранецентрованій кубічній структурі цинкової обманки з розміром елементарної комірки  $a=6,481 \text{ \AA}$  і

довжиною зв'язку Cd-Te  $2,806 \text{ \AA}$  (Рис. 11).

Основні фізико-хімічні властивості кадмій телуриду наведено у таблиці 3.

#### IV. Методи отримання тонких плівок кадмій телуриду

Для отримання тонких плівок CdTe для сонячних батарей використовують різні методи. Розглянемо вісім методів, які продемонстрували життєздатність

Таблиця 3

Оптоелектронні та фізико-хімічні властивості CdTe [36].

Властивість	Символ	Значення або діапазон
Температура плавлення	$T_m$	1365 К
Теплота плавлення (300 К)	$\Delta H_f^0$	-100 кДж·моль <sup>-1</sup>
Ентропія (300 К)	$S^0$	95(1) Дж·К <sup>-1</sup> · моль <sup>-1</sup>
Просторова група	–	$F\bar{4}3m$
Постійна ґратки	$a$	6,48 Å
Коефіцієнт теплового розширення (300 К)	$\alpha$	$5,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Густина	$\rho$	$5,86 \text{ г·см}^{-3}$
Оптична ширина забороненої зони (300 К)	$E_g$	1,49(1) eВ
Температурна залежність $E_{g,a}$	$dE_g/dT$	$-4 \times 10^{-4} \text{ eВ/К}$
Ефективна маса електронів	$m_n^* / m_0$	0,098
Ефективна маса дірок	$m_p^* / m_0$	0,145
	$m_{hp}^* / m_0$	0,82
Ефективна густина станів	$N_c$	$8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$
	$N_v$	$2 \times 10^6 \text{ см}^{-3}$
Внутрішня концентрація носіїв (300 К)	$n_i$	$1,1 \times 10^6 \text{ см}^{-3}$
Рухливість електронів	$\mu_n$	$1050 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Рухливість дірок	$\mu_p$	$104 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Статична діелектрична проникність	$\epsilon/\epsilon_0$	10
Оптична діелектрична проникність	$e_\infty e_0$	7,1-7,3
Показник заломлення (600 нм)	$n$	3,1
Довжина поглинання	$L\alpha_0$	$1,2 \times 10^4 \text{ см}$
Радіаційна швидкість рекомбінації	$U_0$	$28 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
Радіаційний час життя	$\tau_{rad}$	$1 \times 10^{-6} \text{ с}$
Коефіцієнти дифузії	$D$ при 773К ( $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ )	CdTe: $3 \times 10^{-7}$
		Zn: $8 \times 10^{-12}$
		Cu: $5 \times 10^{-9}$
		S: $4 \times 10^{-15}$
		Cl: $8 \times 10^{-11}$
		In: $2 \times 10^{-11}$
		Na: $\sim 10^{-9}$
Au: $6 \times 10^{-12}$		

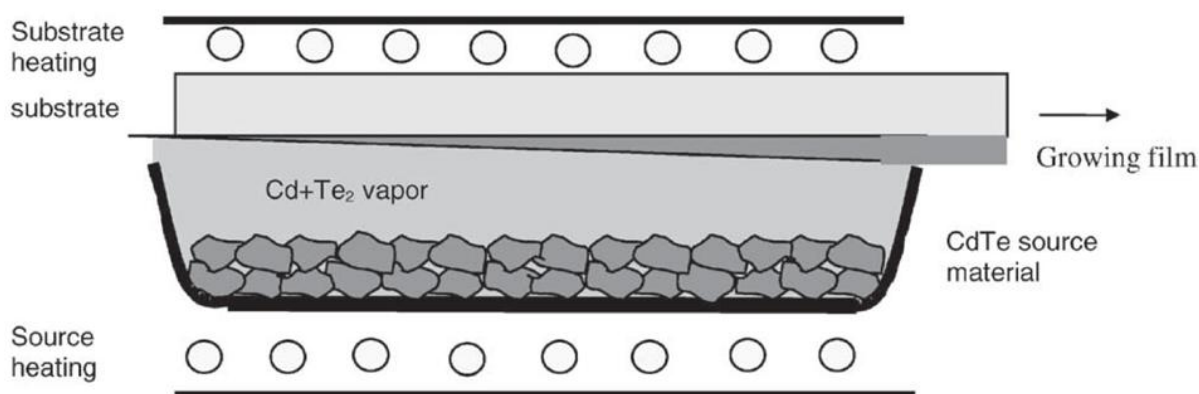


Рис. 13. Схема реактора для безперервного осадження CdTe методом сублімації [6].

для комерційного виготовлення сонячних батарей CdTe і модулів за минуле десятиліття. На рис. 12 представлено схематичні види кожної процедури виготовлення, включаючи номінальну температуру і тиск, товщину плівки, і швидкість росту.

Найбільш поширеним є метод конгруентного випаровування сполуки, тобто випаровування стехіометричного CdTe в результаті отримуємо стехіометричний склад пари. Високоякісний матеріал може бути нанесений дуже швидко ( $> 1 \mu\text{м} / \text{хв}$ ) при температурах підкладки (450-600) °C. У зв'язку з допуском матеріалу на дефекти і межі зерен, прості процеси, такі як електроосадження (ED), хімічне осадження (CD) також можна застосовувати. Важливо що простота цих процесів є доброю передумовою для великомасштабного виробництва. Сонячні елементи найвищої якості і високої ефективності отримують вакуумною сублімацією (CSS), це процес випаровування, де підкладка й джерело знаходяться дуже близько один до одного з відносно невеликою різницею в температурі, тому зростання плівки відбувається в рівноважних умовах (рис. 13).

CdS може наноситися осадженням в хімічній ванні (CBR), RF-напиленням і вакуумною сублімацією (CSS).

З метою структурного впорядкування нанесених тонких плівок і підвищення тим самим ККД сонячного елемента, вони після нанесення піддаються високотемпературному відпалу при (400 – 500) °C [37,38].

## V. Фотоелектричні сонячні елементи на основі плівок кадмій телуриду

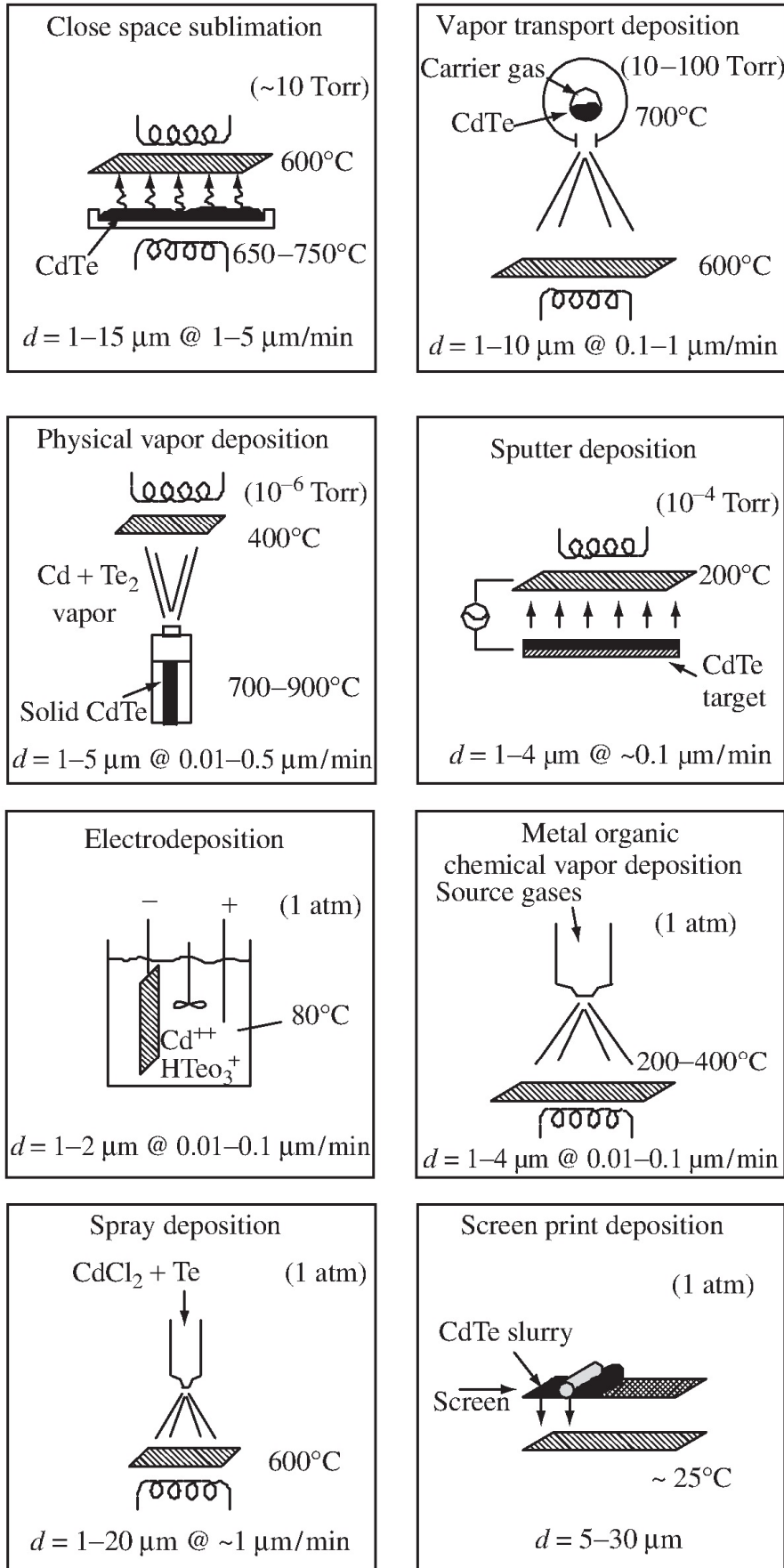
CdTe унікальний серед сполук як ZnS, CdSe, і HgTe в якій найвище середнє атомне число найменша негативна ентальпія утворення, найнижча

температура плавлення, найбільший параметр ґратки і найвища ступінь йонності. Електронна структура CdTe вказує на амфотерну поведінку що дозволяє отримувати CdTe n- і p-типу. Усі ці фактори служать доповненням до його майже ідеальної оптичної ширини забороненої зони та коефіцієнта поглинання для земних гальванічних пристроїв роблячи, його найкращим матеріалом для тонких плівок (рис. 14).

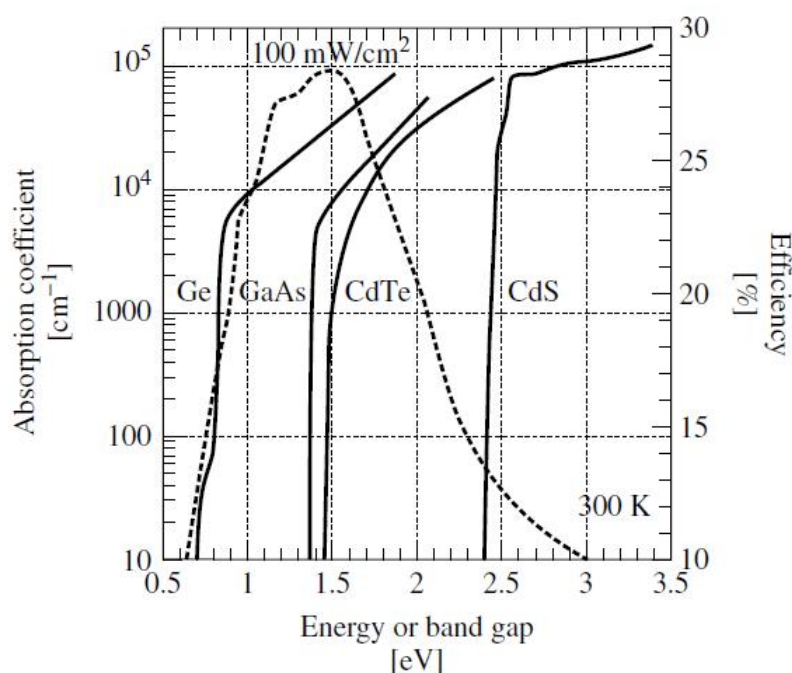
Лоферський (Loferski) в Research Center at Princeton New Jersey (RCA) спочатку запропонував використовувати CdTe для фотогальванічного перетворення сонячної енергії в 1956 р. [39]. Хоча методи для того, щоб керувати n і провідністю p-типу в кристалах CdTe були встановлені до 1960 р., дослідження на вивчення p/n гомо переходу були обмежені. У 1959 р. Раппорт (Rapaport), також у RCA, використав монокристалічний гомоперехід на CdTe з конверсійною ефективністю 2%, виготовлений легуванням In в p-тип кристали CdTe. Він давав напругу холостого ходу  $U_{OC} = 600 \text{ мВ}$ ., густину струму короткого замикання  $J_{SC} = 4.5 \text{ мА/см}^2$  при інтенсивності випромінювання  $73 \text{ мВт/см}^2$ , і факторі заповнення  $FF = 55\%$  [40]. У 1979 р. група Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) у Франції досягла  $> 7\%$ -ої конверсійної ефективності для пристрою, виготовлений на основі плівок p-типу закритим випаровуванням (VTD), легованих миш'яком на кристалах CdTe n-типу, з  $U_{OC} = 723 \text{ мВ}$ .,  $J_{SC} = 12 \text{ мА/см}^2$  (інтенсивність випромінювання AM1) і  $FF = 63\%$  [8]. Пізніше вони повідомили про елементи з ефективністю  $> 10.5\%$ , з  $U_{OC} = 820 \text{ мВ}$ .,  $J_{SC} = 21 \text{ мА/см}^2$ , і  $FF = 62\%$  [41].

У сонячних батареях на основі CdTe до теперішнього часу використовується структура яка запропонована ще Боннетом (Bonnet) і Робенхорстом (Rabenhorst) у 1972 р. (рис. 15) [42]. Альтернативна конфігурація, з TCO / CdS / CdTe, осаджених на непрозорій підкладці, була набагато менш успішною, насамперед через погану якість з'єднання CdS / CdTe і поганого омичного контакту CdTe.





**Рис. 12.** Схематичне представлення 8-ми методів осадження тонких плівок CdTe. Підкладки зображені у вигляді прямокутників. Товщина плівки  $d$  і швидкість росту показані у нижній частині кожного методу [35].



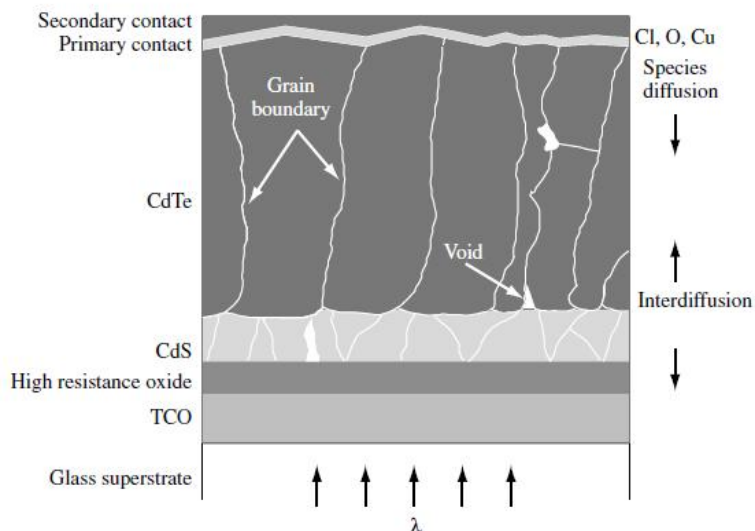
**Рис. 14.** Теоретичні ефективності сонячних фотоелементів (пунктир) і коефіцієнт поглинання (суцільна) для спектрального випромінювання AM1.5 у порівнянні з шириною забороненої зони і енергією для різних напівпровідникових матеріалів [35].

У 2001 р. була розроблена нова структура СЕ яка базується на попередній (рис. 16). ККД даної структури становить 16,5%, що стало рекордом для даних елементів на той час

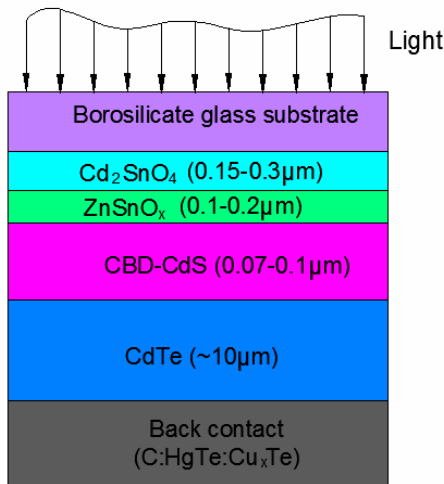
Плівки станату кадмію  $Cd_2SnO_4$ , (СТО) і прозорого провідного оксиду  $PbO$  (ТСО), володіють меншим питомим опором, вищою прозорістю і гладкістю поверхні, ніж звичайні плівки  $SnO_2$ . Тонка плівка  $ZnSnO_x$  (ZTO) є буферним шаром, вона може покращити продуктивність і відтворюваність пристрою. Плівки ZTO володіють значною оптичною

шириною забороненої зони (~3,6 eV) і майже нульовою абсорбцією світла. Шар ZTO в якості буферного шару дозволяє значно знизити опір між СТО і CdS шарів з двох причин. Перше, це може знизити ймовірність формування локалізованих ТСО/CdTe з'єднання з низькою  $U_{oc}$  і FF, коли плівки CdS тонкі. Друге, це може значно зменшити проблеми шунтування [44].

Як правило, підкладками для сонячних елементів CdS / CdTe слугуватиме скло, але скло має велику вагу і є крихким. Після осадження відпал



**Рис. 15.** Основна структура сонячного елемента на основі CdTe. Полікристалічні шари CdS і CdTe зображені схематично і не в масштабі [35].

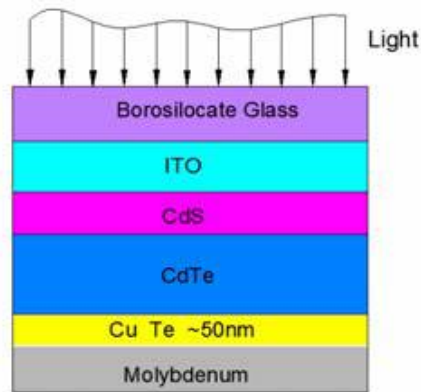


**Рис. 16.** Модифікована структура СЕ СТО / ZTO / CdS / CdTe [43].

плівки потребує високої температури (420 °С). Ця температура може привести до пошкодження скляної підкладки. З іншого боку, сонячні елементи на гнучких металевих підкладках мають малу вагу, і придатні для зберігання, транспортування і встановлення. В якості таких підкладок можуть служити нержавіюча сталь (SS), Мо, Ni і Cu. Молибден вважається непоганим матеріалом підкладки з точки зору відповідності коефіцієнта теплового розширення CdTe. Було розроблено гнучкі CdTe / CdS пристрої на підкладці з молибдену (Mo), їх ефективність спала 3,5% [45].

Структура ще одного CdS / CdTe сонячного елемента представлена на рис. 17 [46]. Підкладка з молибденової фольги і тонкої плівки (близько 50 нм) з Cu і Te. Вона використовується для поліпшення провідності між Mo і CdTe. Цю структуру отримують таким чином: Cu і Te випаровуються на Mo підкладки; CdTe наносять методом термічного випаровування, а потім обробляють CdCl<sub>2</sub> і проводиться відпал; CdS наносять методом термічного випаровування, а потім обробляють CdCl<sub>2</sub>, відпалюють і легують індієм. Процеси випаровування відбуваються при низьких температурах (220 °С), обробка CdCl<sub>2</sub> має дві функції: одна полягає у сприянні дифузії Te і Cu в CdTe щоб створити область р-типу і поліпшити провідність між плівкою молибдену і CdTe, а інший для сприяння росту кристалів CdTe і CdS через рекристалізацію. В якості матеріалу для верхнього контакту використовується ZnO, або ITO який наноситься напиленням.

Полімер також може бути підкладкою для CdTe / CdS сонячних батарей. Проблеми цього типу підкладок низьке поглинання світла і висока температурна нестабільність. Максимальні ефективності гнучких CdTe / CdS сонячних батарей на полімерній підкладці становить 11,3% [47]. Цю ефективність можна порівняти також із ефективністю Si сонячних батарей розроблених на полімерних плівках.



**Рис. 17.** Схема конфігурації сонячного елемента на молибденовій підкладці [46].

## VI. Технологія тонко плівкових модулів на основі CdTe

Детальна технологічна карта виготовлення модуля сонячного елемента на основі плівки CdTe представлена на рис 18 і таблиці 4 яка конкретизує кожен технологічний етап.

Основні переваги тонко плівкових фотоелектричних перетворювачів (ФЕП), у порівнянні з кремнієвими кристалічними ФЕП, полягають у наступному:

- більш низька питома вартість;
- більш низький розхід матеріалів;
- можливість виробництва пристроїв великих площ;
- менша кількість технологічних операцій;
- здатність приймати розсіяне і слабе сонячне світло (коли сонце, скажімо, приховано за хмарами).

Зауважимо що розробки фірми FirstSolar вказують на суттєве зниження витрат CdTe модуль від \$ 0,93 / Вт в першому кварталі 2009 р. між \$ 0,52 / Вт і \$ 0,63 / Вт в 2014 р. Ці ціни представляють собою собівартість проданих товарів, яка включає в себе вартість сировини і виробництва. FirstSolar взяла за мету підвищити ефективність модулів, збільшення пропускної здатності виробничої лінії, зниження витрат (накладні витрати на кожний кіловат, якщо ефективність і збільшення пропускної здатності реалізуються), а також розробки великих виробничих потужностей в недорогих районах (наприклад, Малайзія і Китай). Між першим кварталом 2009 р. і першому кварталі 2011 р., витрати були знижені до \$ 0.75 / Вт [48].

Фотоелектричні перетворювачі сонячного випромінювання...

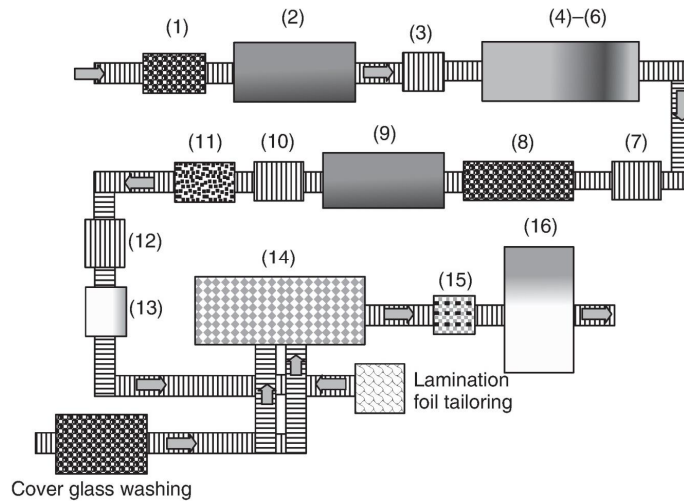


Рис. 18. Схема комерційної лінії з виробництва тонкоплівкових модулів CdTe [36].

Таблиця 4

Послідовність процесів виробництва тонкоплівкових модулів CdTe. Ескізи не в масштабі [36].

Номер процесу	Процес	Зауваження	Ескіз
1	Промивання скла	Миючий засіб, дейонізована вода	–
2	Напилення шару TCO	–	–
3	P1 скрайбування	Лазерне скрайбування	
4	Напилення буферного шару	Вбудований процес	–
5	Напилення поглинаючого шару	Високо температурний процес	–
6	Формування і укомплектовування	Один або кілька кроків в процесі	–
7	P2 скрайбування	Лазерне або механічне скрайбування	
8	Травлення	Спрей або занурююче травлення	–
9	Задній контакт	Напилення	–
10	P3 скрайбування	Лазерне або механічне скрайбування	
11	Ізоляція меж	Пікоструминна або лазерна абляція	
12	Нанесення контакту	Клейка стрічка	
13	Попердні електричні тестування	Тест ізоляції	–
14	Ламінування	Полімерна плівка	–
15	Розміщення в корпус	–	–
16	Тестування	Симуляція сонячного світла	–

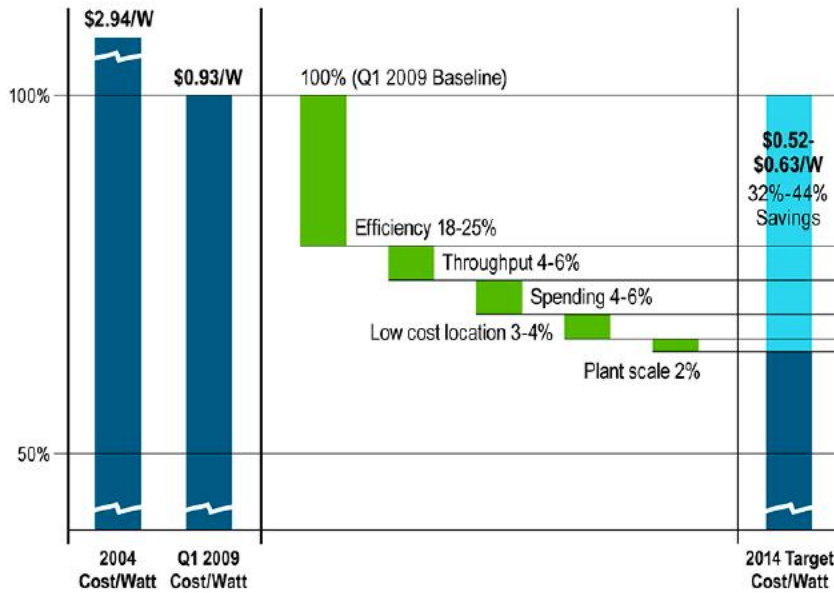


Рис. 19 Прогнози вартості модулів сонячних елементів на основі кадмію телуриду фірми FirstSolar [49].

## Висновки

1. Представлені мотиви, що спонукають до подальшого інтенсивного розвитку сонячної енергетики через конструювання та виготовлення модулів із фотоелектричних елементів на основі напівпровідникових матеріалів. Подано кількісні характеристики обсягів генерування сонячної енергії.

2. Дана характеристика вимог до матеріалів сонячної енергетики і подано перспективність використання кадмій телуриду.

3. Особлива увага звернена на описі фізико-хімічних властивостей кадмій телуриду та методів одержання тонкоплівкових конденсатів CdTe для фотоелектричних сонячних елементів.

4. Наведено схеми структур сонячних фотоелектричних елементів на основі кадмій

телуриду та їх основні параметри.

5. Представлена схема комерційної лінії з виробництва тонкоплівкових сонячних модулів на основі кадмій телуриду.

*Робота виконана при фінансуванні в рамках держбюджетної теми №01100000144 міністерства освіти і науки, модлоді та спорту України*

**Фреїк Д.М.** – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

**Чобанюк В.М.** – кандидат фізико-математичних наук, проректор з навчальної роботи;

**Криницький О.С.** – аспірант;

**Горічок І.В.** – к.х.н., ст.науковий співробітник.

- [1] Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, М.О. Галушак., О.С. Криницький., Г.Д. Матеїк Фотоелектричні перетворювачі сонячного випромінювання. Досягнення, сучасний стан і тенденції розвитку (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла*, **13**(1), сс. 7-20 (2012).
- [2] R. Gelman 2010 Renewable Energy Data Book // U.S. Department of Energy (2011).
- [3] P. Mints, Photovoltaic Manufacturer Shipments, Capacity, & Competitive Analysis 2010/2011. // *Report NPS-Supply*. Palo Alto, CA: Navigant Consulting Photovoltaic Service Program (2011).
- [4] G.E. Jabbour, D. Doderer Quantum dot solar cells: The best of both worlds // *Nat Photon*, **4**, pp. 604-605 (2010).
- [5] Research Cell Efficiency Records: <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
- [6] Adolf Goetzberger, Christopher Hebling, Hans-Werner Schock Photovoltaic materials, history, status and outlook // *Materials Science and Engineering R* **40**, pp.1-46 (2003).
- [7] L. Kazmerski, NREL compilation of best research solar cell efficiencies.
- [8] Jialin Yu Enhanced Performance in Quantum Dot Solar Cell with TiO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub> Doped TiO<sub>x</sub> Interlayers // *Thesis* (2011).
- [9] Xianwu Zeng and Yong X. Gan Nanocomposites for Photovoltaic Energy Conversion // *Advances in Composite Materials for Medicine and Nanotechnology* pp. 212-216 (2010).
- [10] de Nobel D, // *Philips Res. Rpts* **14**, 361-399 and 430-492 (1959).
- [11] С.А. Медведева Физика и химия соединений АІВVI, Мир, М. (1970).



- [12] D. Nobel Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride // *Phil. Res. Repts.* **14**, P.361-492. (1959).
- [13] Ю.М. Иванов., В.А. Лейбов, А.В. Ванюков Область гомогенности теллурида кадмия // *Рефераты, доклады и сообщения XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.* -М.: Наука, Т.1. С. 50-51, (1981).
- [14] С.А. Медведев, В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева Собственные точечные дефекты в нелегированном теллуриде кадмия // *Кристаллография.* **28**(3), сс. 556-561. (1983).
- [15] В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева О. возможности существования антиструктурных дефектов в нелегированном теллуриде кадмия // *Кристаллография,* **28**(2), сс. 394,(1983).
- [16] В.М. Глазов, Л.М. Павлова Область гомогенности на основе теллурида кадмия в системе кадмий-теллур // *Неорганические материалы,* **30**(5), - сс. 629-634 (1994).
- [17] J.H. Greenberg P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the CdZnTe system // *Progress in Crystal growth and Characterization of Materials.* **47**, pp. 196-238 (2003).
- [18] R. Grill, A. Zappettini Point defects and diffusion in cadmium telluride // *Progress in crystal growth and characterization of materials.* **48/49**, pp. 209-244. (2004).
- [19] R. Fang R.F. Brebrick CdTe I: solidus curve and composition-temperature-tellurium partial pressure data for Te-rich CdTe(s) from optical density measurement // *J. Phys. Chem Solids.* **57**(1), pp. 440-450 (1996).
- [20] J.H. Greenberg P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the Cd-Zn-Te system // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials.* **47** -pp. 196-238 (2003).
- [21] Greenberg J.H. Vapor pressure scanning implications of CdTe crystal growth // *Journal of Crystal Growth.* **197** pp. 406-412 (1999).
- [22] А.Н. Несмеянов Давление пара химических элементов. Изд-во АН СССР, М. (1961).
- [23] S.Zh. Karazhanov, L.C. Lew Yan Voon Ab initio studies of band parameters of АІВV and АІВVI zinc-blende semiconductors // *ФТП,* **39** (2), сс. 177-188 (2005).
- [24] Su-Hua Wei, A. Zunger Electronic structure of II-VI compounds and their alloys - role of cation d bands // *Journal of Crystal Growth.* **86**, pp. 1-7 (1988).
- [25] P. Hhdek, J. Bok, J. Franc, R. Grill Refractive index of CdTe: Spectral and temperature dependence // *Journal of applied physics.* **90**, (3) pp. 1672-1674 (2001).
- [26] M.A. Berding Native defects in CdTe // *Phys. Rev.* **60** (12). pp. 8943-8950 (1999).
- [27] Г.П. Алиев, О.С. Кошуг, А.И. Несвижский, Р.С. Сейсян, Т.В. Язева Параметры энергетического спектра электронов и дырок кубических халькогенидов кадмия и цинка // *ФТТ.* **34** (8), сс. 3293-2399 (1992).
- [28] J. Franc, R. Grill, L. Turjanska, P. Hoschl, E. Belas, P. Moravec High temperature mobility of CdTe // *Journal of Applied Physics.* **89** (1), pp. 786-788(2001).
- [29] Н.В. Лугуева, С.М. Лугуев Исследование влияния дефектов структуры на теплопроводность поликристаллических образцов ZnS, ZnSe, CdTe // *Химия и компьютерное моделирование. Бутилеровские сообщения.*-Приложение к спецвыпуску **10**. сс. 200-203 (2002).
- [30] R. Grill, J. Franc, P. Hoschl, I. Turkevych, E. Belas, P. Moravec, M. Fiederle, K. W. Benz High-temperature defect structure of Cd- and Te-rich CdTe // *IEEE Transactions on Nuclear Science.* **49** (3).- pp. 1270-1274 (2002).
- [31] B. Segail, M.R. Lorenz, R.E Halsted. Electrical properties of n-type CdTe // *Phys. Rev.* **129** (6). -P. 2471-2481 (1963)
- [32] I. Turkevych, R. Grill, J. Franc, E. Belas, P. Hoschl, P. Moravec High-temperature electron and hole mobility in CdTe // *Semicond. Sci. Technol.* **17**. - pp. 1064-1066 (2002).
- [33] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, С.В. Корбут, М.М. Борисик. *Теллурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості.* Іван Федоров, К. 198 с. 2000.
- [34] Д.В. Корбутяк, С.Г. Крилюк, Ю.В. Крюченко, И.Д. Вапняк Особливості фотолюмінесценції компенсованих монокристалів CdTeCl (огляд) // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.* -. -Т. 37. - С. 23-40. (2002)
- [35] Antonio Luque, Steven Hegedus Handbook of Photovoltaic Science and Engineering // John Wiley & Sons (2003)
- [36] Roland Scheer, Hans-Werner Schock Chalcogenide Photovoltaics // *WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA Germany* (2011)
- [37] L.L. Kazmerski Photovoltaics: A review of cell and module technologies / L.L. Kazmerski // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* **1** (1,2). – P. 71–170 (1997).
- [38] D. Bonnet, Cadmium Telluride-Material for Thin Film Solar Cells // D. Bonnet, P.V. Meyers // *J. Mater. Res.* — **13** (10). pp. 2740-2753 (1998)..
- [39] J. J. Loferski // *Appl. Phys.* **27** pp. 777–784 (1956).
- [40] D. Jenny, R. Bube // *Phys. Rev.* **96**, pp. 1190–1191 (1954).
- [41] G. Cohen-Solal, D. Lincot, M. Barbe // *Conf. Rec. 4th ECPVSC,* 621–626 (1982).
- [42] Adirovich E, Yuabov Y, Yugadaev D // *Sov. Phys. Semicond.* **3**, 61–65 (1969).
- [43] X. Wu High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells // *Solar Energy* , **77**, pp. 803–814, (2004).

- [44] X. Wu, R. G. Dhere, D. S. Albin, T. A. Gessert, C. DeHart, J. C. Keane, A. Duda, T.J Coutts, S. Asher, D. Levi, H. R. Moutinho, Y. Yan, T. Moriarty, S. Johnston, Emery, K. & Sheldon, P. High-Efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cells. // *NCPV Program Review Meeting. Lakewood, Colorado*. (2001).
- [45] J. Pantoja Enriquez, X. Mathew, G. Hernandez, U. Pal, C. Magana, D. R. Acosta, R. Guardian, J. A. Toledo, Contreras Puente, G. & J. A. Chavez Carvayar, CdTe/CdS Solar cells on flexible molybdenum substrates. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **82**, pp. 307-314 (2004).
- [46] V. P. Singh, J. C. McClure, G. Lush, W. Wang, X. Wang, G. Thompson, & E. Clark, Thin film CdTe-CdS heterojunction solar cells on lightweight metal substrates. // *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **59**, pp. 145-161 (1999).
- [47] A. Romeo, G. Khrypunov, F. Kurdesau, M. Arnold, D. Batzner, H. Zogg, A. N. Tiwari High-efficiency flexible CdTe solar cells on polymer substrates. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, pp. 3407–3415. (2006).
- [48] FirstSolar. “Q1 2011 Earnings Call.” Accessed August (2011).
- [49] FirstSolar. “Q4 2009 Earnings Call.” Accessed June (2010).
- [50] Д.М. Фреїк, М.О. Галушак, В.В. Прокопів, І.В. Горічок, Н.Д. Фреїк. *Фізико-хімічні проблеми напівпровідникового матеріалознавства. Том III. Сполуки АІВІ. Частина I.* / Термодинаміка точкових дефектів та їх вплив на фізико-хімічні властивості кристалів кадмій телуриду (огляд) Івано-Франківськ сс.394 (2010)

D.M. Freik<sup>1</sup>, V.M. Chobanyuk<sup>1</sup>, O.S Krunutcky<sup>2</sup>, I.V. Gorichok<sup>1</sup>

## Photovoltaic Solar Energy Converters Based on Cadmium Telluride II. The Main Achievements and Current Status (Review)

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: [fcss@pu.if.ua](mailto:fcss@pu.if.ua)

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str., Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine

The analysis of advances in solar energy. The main attention is paid to physical and chemical properties, methods for thin film solar modules and components based on them. The analysis of the prospects for their manufacture and use.

**Key words:** Solar energy, solar structure, solar cells, cadmium telluride.