

УДК 621.315.592

Г.Г. Коломоєць, доцент, канд. фіз.-мат. наук

## ПРО ОДЕРЖАННЯ ТА ПРОБЛЕМИ ЗАСТОСУВАННЯ СУЛЬФІДУ КАДМІЮ В ЕНЕРГЕТИЦІ

*Запорізька державна інженерна академія*

Приведены результаты анализа получения и важнейших технологических характеристик солнечных элементов на основе сульфида кадмия с точки зрения их использования в энергетике. Рассмотрены способы получения солнечных элементов на основе сульфида кадмия, наиболее применимые в современном производстве. Дана оценка перспектив использования сульфида кадмия в солнечной энергетике.

Ключевые слова: сульфид кадмия, получение, р-п переход, ширина запрещенной зоны, коэффициент полезного действия, солнечный элемент

Наведено результати аналізу одержання та найважливіших технологічних характеристик сонячних елементів на основі сульфід кадмію з точки зору їх використання в енергетиці. Розглянуто способи одержання сонячних елементів на основі сульфід кадмію, що є найбільш застосованими у сучасному виробництві. Надано оцінку перспектив використання сульфід кадмію у сонячній енергетиці.

Ключові слова: сульфід кадмію, одержання, р-п перехід, ширина забороненої зони, коефіцієнт корисної дії, сонячний елемент

The results of analysis for obtaining and major technological characteristics of solar cells on cadmium sulfide basis as to the opinion of it's using in solar energetic are considered. The most popular methods for production of solar cells on cadmium sulfide basis in modern productions are considered. The estimation of perspectives of using of cadmium sulfide in solar energetic is given.

Key words: cadmium sulfide, production, p-n transition, value of band gap, coefficient of efficiency, solar element

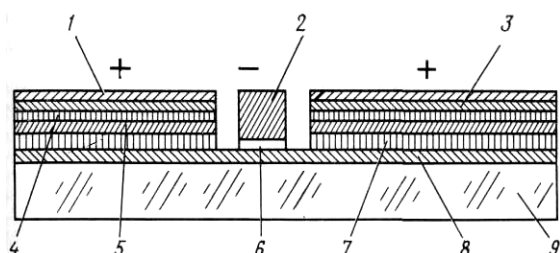
*Вступ.* Після того як в 1954 р. було виявлено фотоефект у структурі  $CdS-Cu_2S$  [1] почалися інтенсивні дослідження можливості створення сонячних елементів на основі зазначеної системи, а також шляхів поліпшення характеристик таких елементів. Докладний огляд робіт, які виконували в цій області до 1973 р., наведено у статті [2], огляд пізніших досліджень подано у роботах [3,4]. Для сонячних елементів, що можна виготовленими різними методами, виявляється багато цікавих властивостей, причому значна частина з них визначається конкретним методом виготовлення.

Спосіб виготовлення є найбільшою складовою, що впливає на собівартість сонячного елемента, яка певним чином відображується і на значенні коефіцієнта його корисної дії (к.к.д.).

*Одержання сонячних елементів на основі сульфід кадмію.* Найбільш перспективним методом зниження вартості сонячних елементів є створення тонкоплівкових елементів. Головні зусилля в цій області спрямовано на дослідження та розробку сонячних елементів на основі гетеросистеми  $CdS-Cu_2S$ , оскільки їх виготовлення може бути у значній мірі автоматизованим [5].

Існує два автоматизовані способи виробництва тонкоплівкових елементів. Один з них, що запропоновано фірмою «Вестінгауз» [5], заснований на методі випаровування у вакуумі. Інший спосіб включає хімічне розпилювання [6]. Цей спосіб заснований на добре відомому поплавковому методі одержання скла, до якого внесена низка додаткових процесів. Спочатку на гарячу поверхню скла розпилюється розчин солей, і як результат утворюється оксид олова (прозорий провідник). Після цього за нижчої температури на поверхню шару оксиду олова розпилюють розчини солей, які створюють тонкі шари сульфід кадмію (товщиною 2...3 мкм). Під час наступного третього етапу розпилювання, що виконують за ще нижчої температури, утворюється сульфід міді. На поверхню шару сульфід міді наносять суцільний мідний електрод, якого покривають оловом, що забезпечує додатковий захист елементу від дії кисню та водяної пари. На рис. 1 зображено поперечний переріз елемента із значно збільшеними вертикальними розмірами. За такої структури елементу сонячне випромінювання досягає шару оксиду олова та сульфід кадмію після проходження скляної підкладки. Для зменшення впливу опору шару оксиду олова на його поверхні створюють контактну сітку з частими інтервалами. Насправді

одержана структура має два шари сульфїду кадмію: один з них (перший) є сильно легованим алюмінієм, інший шар, який нанесено на поверхню першого, є відносно чистим. Плівка сульфїду кадмію, що утворюється в результаті, виявляється щільною та міцною, причому перетворення частини шару сульфїду кадмію на сульфід міді під час розпилювання, занурення або електrolітичного обміну йонів відбувається без закорочування шару.



**Рисунок 1** – Поперечний переріз тильнобар'єрного сонячного елемента [5]: 1 - свинець, 2,0 мкм; 2 - струмоз'ємний контакт міді; 3 - мідь, 0,7 мкм; 4 -  $Cu_2S$ ; 5 - нелегований CdS; 6 - підшар; 7 - сильно легований CdS; 8 - негативний електрод  $SnO_x$ ; 9 - скло

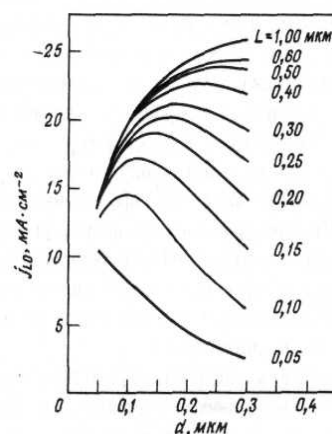
Слід зазначити, що к.к.д. сонячних елементів на основі  $CdS-Cu_2S$  є достатньо низьким: не перевищує 8 %; теоретично їх к.к.д. можна підвищити до 15 % [7].

*Використання сульфїду кадмію у сонячній енергетиці.* Для визначення різних шляхів удосконалення елементів було виконано розрахунки щільності струму, що протікає крізь межу розділу  $j_{L0}$  залежно від різних параметрів. Результати таких розрахунків детально наведено у роботі [5]; деякі з них подано на рис. 2.

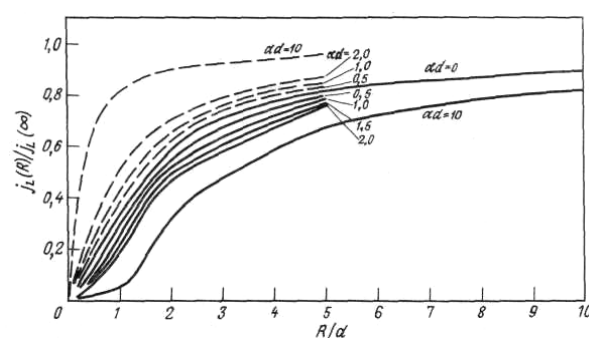
Важливим параметром під час цих розрахунків є коефіцієнт поглинання  $\alpha_d$ , який може змінюватися залежно від способу одержання матеріалу, внаслідок чого спостерігали розкид вимірних значень коефіцієнта поглинання у широких межах.

Передбачається, що найбільші значення інтегрального струму спостерігатимуться для фронтальнобар'єрних елементів з відзеркалювальною поверхнею, оскільки спектральна чутливість для тильнобар'єрних елементів дорівнює нулю в області довжин хвиль, менших за довжину хвилі, що відповідає ширині забороненої зони CdS ( $\lambda < 0,51$  мкм).

У цій спектральній області поміщено 15...20 % фотонів від їх загальної кількості в спектрі сонячного випромінювання, що відповідає одиничній повітряній масі (умови AM1).



а)



б)

**Рисунок 2** – Теоретичні залежності щільності струму від товщини шару  $Cu_2S$  за умов AM1 (а) та струму короткого замикання від розміру меж зерен за різних значень параметра  $\alpha_d$ :

— - елемент, що працює у фронтальному режимі;  
 - - - - - елемент, що працює у тильному режимі (б) [7]

Слід зазначити, що крива спектральної чутливості елемента з відзеркалювальною поверхнею під час роботи у фронтальному режимі має спад, коли довжина хвилі становить 0,51 мкм, що відповідає ширині забороненої зони CdS. Наявність цього спаду пов'язана із зростанням спектральної чутливості внаслідок віддзеркалення світла з довжиною хвилі  $\lambda > 0,51$  мкм від тінювої поверхні. Для елементів з дуже тонким шаром  $Cu_2S$  поява спаду за довжини хвиль, менших ніж  $\lambda = 0,51$  мкм, також пов'язана з освітленням носіїв у CdS. Існування цього спаду свідчить, що для більшості елементів під час роботи у фронтальному режимі відбувається віддзеркалення світла від тінювої поверхні.

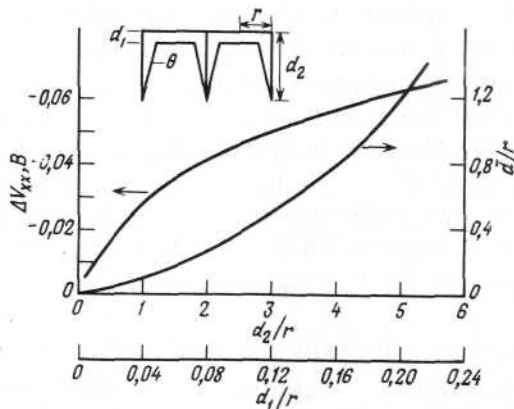
Мабуть, найбільш важливим параметром, що характеризує струм короткого замикання, є дифузійна довжина  $L$  для електронів у шарі  $Cu_2S$  [8].

Значення  $L$  можна оцінити за допомогою залежності інтегрального струму короткого замикання від товщини шару  $Cu_2S$ . Щільність струму, що спостерігають у реальних елементах, а

також значення товщини, для якої відповідає максимальний струм, свідчать, що  $L > 0,3$  мкм.

На рис. 2,б подано результати розрахунків струму полікристалічних сонячних елементів з планарною геометрією за інтенсивної рекомбінації на межах зерен. В цьому разі під час роботи за тильним режимом елементи мають вищу чутливість. Для типових елементів  $R/d > 5$  ( $R$  – розмір зерен або кристалітів;  $d$  – товщина шару  $Cu_2S$ ), а величина  $\alpha_d$  у фіолетовій області спектру має значення, близьке до 10. Оскільки під час виготовлення елементів методом занурення на межах зерен утворюється шар  $Cu_2S$ , то необхідним є корегування результатів, одержаних для планарної моделі; для елементів з непланарною структурою очікуються вищі струми.

За непланарної геометрії через значне збільшення площі переходу змінюється напруга у режимі холостого ходу. На рис. 3 наведено результати розрахунків змінювання напруги холостого ходу  $V_{xx}$  на основі моделі зерен у вигляді циліндрів, які схематично розташовано у верхній частині рисунка.



**Рисунок 3** – Теоретичні залежності напруги у режимі холостого ходу від параметрів шару  $Cu_2S$ , що утворюється за межами зерен [9]

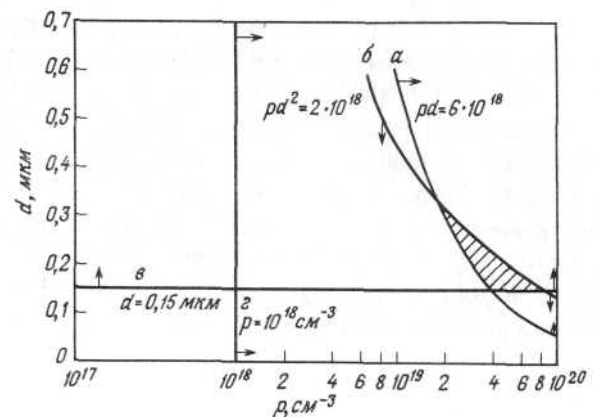
Передбачається, що зростання  $Cu_2S$  біля меж зерен відбувається із значно більшою швидкістю, ніж у центрі зерна. Величина  $d$  є відношенням загального об'єму  $Cu_2S$  до площі елемента з планарною геометрією та визначається електрохімічним або хімічним методом. Експериментально встановлено, що між величиною  $d$  і часом занурення  $t$  існує лінійна залежність [5]. У роботі [8] повідомлялося, що  $d_1$  пов'язана із  $t^{1/2}$  також лінійною залежністю. Беручи до уваги топографію поверхні, можна пояснити змінювання  $V_{xx}$  змінюванням площі переходу.

У наведених розрахункових даних не враховували вплив поверхневої рекомбінації, швидкість якої дорівнює  $S$ , та дрейфового поля на-

пруженістю  $F_1$ . Згідно виконаним оцінкам [7], для хороших елементів рекомбінація на поверхні розділу зменшує струм короткого замикання менше ніж на 10 %, тоді як дрейфове поле напруженістю  $F_1$  може збільшити  $j_{L0}$  приблизно на 10 %.

Іншим важливим параметром сонячного елемента є послідовний опір  $R_S$ . Коли значення зазначеного опору визначаються параметрами шару  $Cu_2S$ , на його впливають концентрація носіїв і товщина шару (обернено пропорційно до добутку  $pd$ ). Струм короткого замикання також залежить від концентрації носіїв і товщини шару та визначається відношенням дифузійної довжини до товщини шару  $Cu_2S$ . Для оптимізованих елементів  $L/d > 2$ , причому  $L$  є прямо пропорційною  $p^{-1/2}$  [8]. Використовуючи співвідношення  $R_S < R_{S0}$  спільно з обмеженнями  $L/d > 2$  і  $d > d_0$  (що необхідне для ефективного поглинання фотонів), можна визначити область значень товщини шару  $Cu_2S$  і концентрації носіїв, що забезпечують необхідні властивості елементів.

Заштрихована область на рис. 4 визначає значення  $d$  для хороших елементів у межах  $1500 \dots 3500$  Å, а значень  $p - 2 \cdot 10^{19} \dots 8 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>. У шарі  $Cu_xS$  цим значенням  $p$  відповідають  $x = 1,996 \dots 1,999$ . Реальні елементи з параметрами, що лежать усередині одержаної області, мають хороші характеристики.



**Рисунок 4** – Схематичне зображення області оптимальних значень концентрації носіїв і товщини шару  $Cu_2S$  для сонячних елементів [9]

**Висновки.** Дослідження, що виконано у роботі [7], дозволяють реально оцінити теоретичні можливості поліпшення характеристик сонячних елементів на основі структури  $CdS-Cu_2S$ . Розрахунки виконували для елементів з кращими характеристиками, виходячи з нижньої межі втрат, та оскільки повністю виключити втрати не є можливим, то передбачалося, що щільність струму короткого замикання може бути збіль-

шеною від існуючих на даний час значень 20 до значення 25 мА/см<sup>2</sup>. Якщо при цьому  $V_{xx} = 0,5$  В і коефіцієнт заповнення дорівнює 0,75, тоді відповідне значення к.к.д. за умов АМ1 складає 9 %. Для перевищення значень к.к.д. 10 % необхідним є істотне збільшення напруги холостого ходу. За умови, що параметри ґратки й електронна спорідненість обох матеріалів, зокрема, ширина забороненої зони відповідають одне одно-

му, можна одержати  $V_{xx} = 0,8$  В. Така напруга холостого ходу в поєднанні з вищим значенням струму короткого замикання дозволить одержати к.к.д. сонячних елементів приблизно 15 %. Якщо виключити ефект збільшення площі переходу та підвищити коефіцієнт заповнення, то можна ще більше підвищити верхню межу к.к.д. елементів.

#### Бібліографічний список

1. **Reynolds, D. C.** Photovoltaic Effect in Cadmium Sulfide [Text] / D. C. Reynolds, G. Leies, L. I. Antes, R. E. Marburger // Phys. Rev. – 1954. – Vol. 96. – Pp. 533-548. – Bibliogr.: p. 346-348.
2. **Stanley, A. G.** Cadmium Sulfide Solar Cells [Text] / A.G. Stanley // Applied Solid State Science. – 1975. – Vol. 5. – Pp. 251-256. – Bibliogr.: p. 256.
3. **Proceedings of International Conference** on Concentrating Solar Power and Chemical Energy Systems [Text] / Solarpaces 2015. – Cape Town, South Africa, 13.10.-16.10.2015.
4. **Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference** of Crystalline Silicon Photovoltaics (Silicon PV 2015) [Text] / Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015. – 134 p. – Bibliography in end of articles.
5. **Джордан, Д. Ф.** Некоторые экономические вопросы, связанные с созданием тонкопленочных элементов [Текст] / Д. Ф. Джордан. – Солнечная энергетика. – М. : Мир, 1979. – С. 296-312. – Библиогр.: с. 312.
6. **Jordan, J. F.** Low Cost CdS-Cu<sub>2</sub>S Solar Sells by the Chemical Spray Method [Text] / J. F. Jordan // 11<sup>th</sup> Photovoltaic Conference. – Scottsdale, Arizona. 06.05-08.05.1975. – Bibliography in end of articles.
7. **Ротворф, А.** Теоретические возможности улучшения характеристик солнечных элементов на основе CdS-Cu<sub>2</sub>S [Текст] / А. Ротворф. – Солнечная энергетика. – М. : Мир, 1979. – С. 278-295. – Библиогр.: с. 294-295.
8. **Rothwarf, A.** International Workshop on Cadmium Sulfide Solar Sells and Other Abrupt Heterojunctions [Text] / A. Rothwarf. – University of Delaware. – May, 1975. – NSF-RANN AER75-15858. – Pp. 9-50. – Bibliogr.: p. 49-50.
9. **Lindquist, P. F.** Critical Materials Problems in Energy Production [Text] / P. F. Lindquist, R. H. Bube // J. Electrochem. Soc. – 1972. – Vol. 119. – Pp. 936-941. – Bibliogr.: p. 941.