

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Солнечные преобразователи третьего поколения  
на основе Cu-In-Ga-(S, Se)

Г.Ф. Новиков, М.В. Гапанович

*Представлен обзор литературных данных по тонкоплёночным солнечным элементам с поглощающими слоями на основе четверных соединений меди типа Cu-In-Ga-(S,Se) (CIGS). Рассмотрены способы приготовления поглощающих слоёв CIGS, химический состав, особенности конструкции и принципы функционирования солнечных элементов на основе CIGS. Публикации последних лет в совокупности свидетельствуют о наметившихся изменениях в характере исследований: важные результаты были получены благодаря численному моделированию процессов в тонкоплёночных солнечных элементах, активизировались исследования роли градиентов концентрации элементов в структуре CIGS и неоднородного пространственного распределения ширины запрещённой зоны, роли границ между зёрнами слоёв, а также кинетические исследования.*

**Ключевые слова:** фотовольтаика, тонкие плёнки, солнечные элементы, халькопириты, CIGS

PACS numbers: 81.05.Hd, 84.60.Jt, 88.40.fc, 88.40.jn

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.06.037827>

## Содержание

1. Введение (173).
2. История применения  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$  в солнечных элементах (174).
  - 2.1. Конструкция солнечного элемента. 2.2. История разработки технологии  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$
3. Свойства  $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$  и  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$  (175).
  - 3.1. Кристаллическая структура. 3.2. Фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$ . 3.3. Оптические свойства и ширина запрещённой зоны. 3.4. Параметры, характеризующие эффективность солнечной батареи. 3.5. Квантовая эффективность солнечных элементов на основе  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$ .
4. Методы синтеза тонких плёнок  $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$  и  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$  (179).
  - 4.1. Вакуумные методы. 4.2. Невакуумные методы. 4.3. Особенности процесса селенизации.
5. Градиентное распределение элементов в слое  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$  (183).
  - 5.1. Моноградиент концентраций. 5.2. Двойной градиент концентраций. 5.3. Влияние перекристаллизации, градиента ширины запрещённой зоны и градиента концентрации элементов на характеристики тонкоплёночных солнечных элементов, изготовленных трёхстадийным методом.

6. Транспорт и времена жизни избыточных носителей заряда в поликристаллических слоях  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$  (184).
    - 6.1. Влияние межзёрненных границ на эффективность конверсии. 6.2. Влияние межкристаллитных границ на транспорт и рекомбинацию носителей заряда и деградацию свойств  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$ . 6.3. Влияние размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей на время жизни электронов и проводимость в поликристаллических слоях  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$ .
  7. Материалы для буферного слоя и устройство контактов (187).
    - 7.1. Буферный слой. 7.2. Материалы "окна" и фронтальный электрод. 7.3. Нижний электрод и подложки.
  8. Заключение (189).
- Список литературы (189).

## 1. Введение

В настоящее время среди различных видов устройств прямого преобразования солнечной энергии в электрическую всё ещё доминируют устройства на основе кристаллического кремния [1], относящиеся к первому поколению солнечных батарей. Коэффициент преобразования энергии  $\eta$  (КПД) у лучших образцов таких устройств составляет  $\sim 25\%$  [2] (это близко к теоретическому пределу ( $31\%$  [3]) для однокаскадных солнечных элементов (СЭ)), а срок службы — более 25 лет. Однако их стоимость велика, что обусловлено жёсткими требованиями к чистоте материала и сложной технологией производства [4].

В солнечных батареях второго поколения используют аморфный или поликристаллический кремний [5]. Их стоимость за счёт применения более дешёвой технологии заметно ниже, однако КПД тоже ниже. В последнее время произошло заметное снижение стоимости (в

Г.Ф. Новиков, М.В. Гапанович. Институт проблем химической физики РАН,  
просп. Академика Семёнова 1, 142432 Черноголовка,  
Московская обл., Российская Федерация  
E-mail: [ngf@icp.ac.ru](mailto:ngf@icp.ac.ru)

Статья поступила 23 марта 2016 г.,  
после доработки 3 июня 2016 г.

расчёте на пиковую мощность  $W_p$ ) кристаллического кремния, что привело к удешевлению модулей на его основе (менее 0,5 долл на  $W_p$ , на ватт пиковой мощности). При этом особую популярность приобретают батареи, изготовленные на основе HJT-технологии (Heterojunction with Intrinsic Thin layer), представляющие собой двухкаскадное пятислойное устройство, где одновременно используется кристаллический (один слой) и аморфный кремний [6] (два слоя собственного и два слоя легированного p- и n-типа). Однако такие батареи, несмотря на их высокую эффективность (в ряде случаев КПД превышает 20 %), обладают не только преимуществами, но и недостатками батарей как на основе аморфного кремния, так и кристаллического. К ним стоит отнести большую толщину слоёв кристаллического кремния (100–200 мкм) и деградацию аморфных собственных слоёв, снижающую стабильность таких батарей. Большая толщина слоёв затрудняет изготовление батареи на гибкой основе, что одновременно с большим удельным весом и невысокой стабильностью создаёт определённые трудности для применения таких устройств в космических системах.

Солнечные батареи третьего поколения представлены рядом различных конструкций, полученных по разным технологиям, объединённых разными авторами в категорию **тонкоплёночных солнечных элементов (ТСЭ)**. Поглощающие слои таких элементов представляют собой как неорганические [7, 8], так и органические [9, 10] полупроводники. Стоимость энергии, производимой солнечными батареями третьего поколения, потенциально значительно ниже стоимости энергии, производимой солнечными батареями первых поколений. Например, солнечные батареи с поглощающими слоями на основе четверных соединений меди со структурой халькопирита Cu-In-Ga-(S, Se) (CIGS) [11, 12] представляют весьма привлекательную и, самое главное, дешёвую альтернативу батареям на основе кремния и арсенида галлия. По данным работы [13] стоимость батарей на основе CIGS в США составляет 0,67 долл на  $W_p$  при их себестоимости 0,49 долл на  $W_p$ .

Исследования солнечных батарей этого типа интенсивно ведутся многими лабораториями мира. В настоящее время КПД лабораторных образцов на основе CIGS уже в 2011 г. достиг  $\sim 20\%$  [14–16], в то время как промышленные модули показывают только 10–11,5 % [17, 18]. Однако, в отличие от батарей на основе теллурида кадмия, также относящихся к тонкоплёночным, этот материал является более экологически чистым, к тому же свойства CIGS практически не меняются при длительном воздействии солнечного излучения. По данным [14] цена зависит от региона производства и определяется такими факторами, как цена на электроэнергию в регионе и стоимость материалов (индий, галлий, стекло). Этот факт особенно важен для стран, в которых цены на электроэнергию сравнительно низкие и есть подходящая ресурсная база, способствующая созданию дешёвого производства батарей на основе CIGS.

Несмотря на то что полученные рекордные значения КПД солнечных элементов на основе CIGS пока ещё существенно ниже теоретически возможных [3], успехи лабораторных разработок уже активизировали участие в работах по внедрению их результатов в практику ряда европейских фирм (Solibro, Manz, Avancis (все — Германия), Nexcis (Франция) и др. [12]). В последние годы

появилось также много публикаций, свидетельствующих об изменении характера исследований. Важные результаты были получены благодаря численному моделированию процессов в ТСЭ, активизировались исследования роли градиентов концентрации элементов в структуре CIGS и неоднородного пространственного распределения ширины запрещённой зоны, влияния границ между зёрнами в слоях, а также кинетические исследования. В связи с этим данный обзор посвящён новым результатам, касающимся перспективного, хотя пока ещё не реализованного в полном объёме направления современной фотовольтаики — солнечным батареям на основе полупроводниковых слоёв типа Cu-In-Ga-(S, Se).

## 2. История применения $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S, Se})_2$ в солнечных элементах

### 2.1. Конструкция солнечного элемента

Типичная конструкция СЭ с поглощающими слоями  $\text{CuIn}(\text{S, Se})_2$  (CIS) и  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}(\text{S, Se})_2$  (CIGS) (аббревиатура по первым буквам названий элементов) показана на рис. 1. Сборка батареи чаще всего производится на стеклянных подложках, металлической фольге или полиимидных плёнках. В качестве нижнего (заднего) контакта батареи, как правило, используют молибденовые слои (см. раздел 7).

Далее осаждается слой CIGS толщиной от 2 до 4 мкм. Методы получения этого слоя могут варьироваться. Следующий слой, называемый буферным, имеет типичную толщину 50–100 нм. Наиболее широко в качестве материала буферного слоя используется CdS. После буферного слоя создают слой, называемый окном. Для этого используют чаще всего широкозонные полупроводники типа ZnO толщиной 50–100 нм. Омический контакт создаётся на основе ZnO, легированного алюминием. Типичная толщина контактного слоя 300–600 нм. На поверхности контакта формируется металлическая контактная сетка.

В таблице 1 для справки приведены некоторые физические характеристики материалов, используемых в ТСЭ на основе CIGS [19–24].

В таблице используются следующие обозначения: энергетическая щель ( $E_g$ ), электронное сродство ( $\chi$ ), электронная и дырочная концентрация ( $n$ ,  $p$ ), диэлектри-

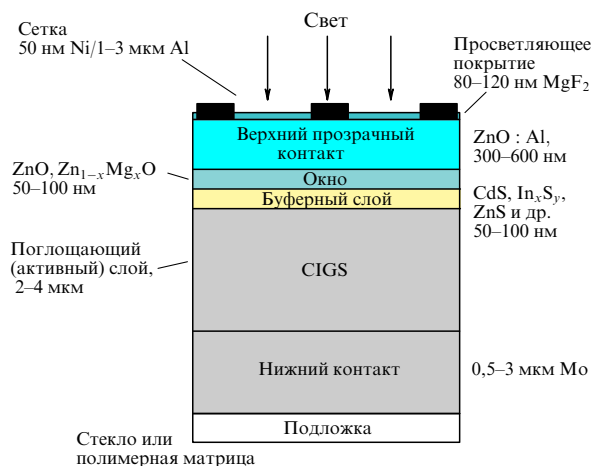


Рис. 1. Типичная конструкция ТСЭ.

Таблица 1. Характеристики материалов [18]

Объёмные свойства	ZnO	CdS	CIGS	Литература
$E_g$ , эВ	3,3	2,4	1,1–1,2	
$\chi$ , эВ	4,7	4,7	4,64–4,74	
$n, p$ , см <sup>-3</sup>	$n: 10^{18}, 10^{20}$	$n: 6,0 \times 10^{17}$	$p: 2 \times 10^{16}$	
$\varepsilon/\varepsilon_0$	9	10	13,6	
$\mu_e$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	25, 6,25	100	200; 1100*	[20]
$\mu_h$ , см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	5, 1,25	25	25, 3–22 167–311, 439–1760**	[21] [22]
$m_e/m_h$	0,2/1,2	0,2/0,8	0,09/0,72	
Концентрация акцепторных состояний, см <sup>-3</sup>	$N_a: 10^{16}$	$N_a: 10^{16}$		[24]
$\sigma_e, \sigma_h$ , см <sup>2</sup>	$10^{-16}, 10^{-13}$	$10^{-15}, 10^{-12}$		
$\tau_e$ , нс			100; 200–250	[23]
$\tau_h$ , нс			0,1	

\* Эпитаксиальные слои на GaAs. Полученное экспериментально максимальное значение холловской подвижности электронов, зависящее от концентрации Ga.  $T \sim 200$  K.  
 \*\* Эпитаксиальные слои на GaAs. Измерения эффекта Холла при  $T \sim 100$  K.

ческие постоянные  $\varepsilon/\varepsilon_0$ , подвижности электронов  $\mu_e$  и дырок  $\mu_h$ , эффективные массы электронов и дырок  $m_e/m_h$ , типичная концентрация акцепторов (midgap-состояний [24])  $N_a$ , электронные и дырочные сечения ( $\sigma_e, \sigma_h$ ) в ZnO и CdS, электронные и дырочные времена жизни в CIGS-слое ( $\tau_e, \tau_h$ ) соответственно.

## 2.2. История разработки технологий CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>(S, Se)<sub>2</sub>

История [25, 26] технологии CIGS началась в 1991 г. с вовлечения в исследования корпорации EPV (Energy Photovoltaics, Inc., США), выпускающей тонкоплёночные элементы на основе CuInSe<sub>2</sub> (CIS) и Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS). В апреле 1998 г. EPV продемонстрировала некапсулированный модуль CIGS со сложной многослойной структурой (КПД = 9,7 %, площадь = 3100 см<sup>2</sup>), который производил мощность 24 Вт. EPV последовательно придерживалась вакуумной технологии производства CIGS.

В том же 1998 г. субподрядная организация NREL (National Renewable Energy Laboratory, США) продемонстрировала рекордный КПД = 18,8 % (для модуля площадью 0,44 м<sup>2</sup>). Наряду с этим для получения слоёв CIGS развивались другие методы — селенизация металлических предшественников при атмосферном давлении, быстрый термический процесс (отжиг), электроосаждение.

Во время первой фазы субконтракта корпорация EPV изготовила минимодуль площадью 34 см<sup>2</sup>, 16-секционный CIGS с КПД = 10,2 %. Применяв задний Mo-электрод, EPV получила КПД = 17,1 % на площади 0,43 м<sup>2</sup>.

В последние десятилетия ведутся интенсивные работы и в направлении создания СЭ на гибкой основе. Японский национальный институт передовых прикладных наук и технологий (AIST) создал гибкие солнечные батареи с довольно высоким КПД. AIST продемонстрировал лабораторный элемент CIGS, сделанный на дешё-

вой металлической основе, с КПД = 16,7 %. Эта очень тонкая батарея со слоями керамики, металла, специального стекла и полупроводников пока ещё является лабораторным образцом, но благодаря своим выдающимся свойствам может дойти до конвейера.

Одной из проблем является формирование в "финальном" материале полупроводника р-типа с определённой концентрацией носителей заряда. Достигается это добавлением щелочных металлов, таких как натрий, в частности, в виде селенида натрия или фторида натрия. Однако их применение связано с рядом трудностей и не обеспечивает воспроизводимость результатов. Поэтому вскоре AIST нашёл новый метод создания тонкоплёночных солнечных батарей на основе CIGS. Сначала на гибкую подложку наносится тонкий слой щёлочно-силикатного стекла (Alkali-Silicate glass Thin Layer, ASTL). Соответственно и метод получил название ASTL. Затем к будущей батарее добавляют все остальные слои: нижний электрод, поглощающий свет CIGS-слой, буферный слой, верхний прозрачный электрод и просветляющее покрытие.

Такая конструкция, по мнению специалистов AIST, облегчает добавление щелочного металла в основной слой батареи, а также обеспечивает добавление нужного элемента в точно выверенном количестве. В качестве подложки для СЭ новой разновидности институт использовал три материала: гибкую керамику, тонкий прозрачный пластик и титановую фольгу с грубой рельефной поверхностью.

## 3. Свойства CuIn(S, Se)<sub>2</sub> и CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>(S, Se)<sub>2</sub>

### 3.1. Кристаллическая структура

Соединения CuInSe<sub>2</sub> и твёрдые растворы CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> имеют структуру халькопирита и сфалерита (цинковая обманка) (рис. 2). Элементарную ячейку халькопирита можно представить как удвоенную по высоте элементарную ячейку сфалерита. Она содержит восемь атомов, т.е. две формульные единицы. Как и в решётке сфалерита, атомы металлов (два атома I группы и два атома III группы) образуют правильный тетраэдр, в центре которого находится атом халькогена [27].

Для халькопиритной модификации характерны следующие параметры решётки:  $z = 4, a = 5,773 \text{ \AA}, c = 11,55$  [28]. Данная структура была подтверждена в работе [29].

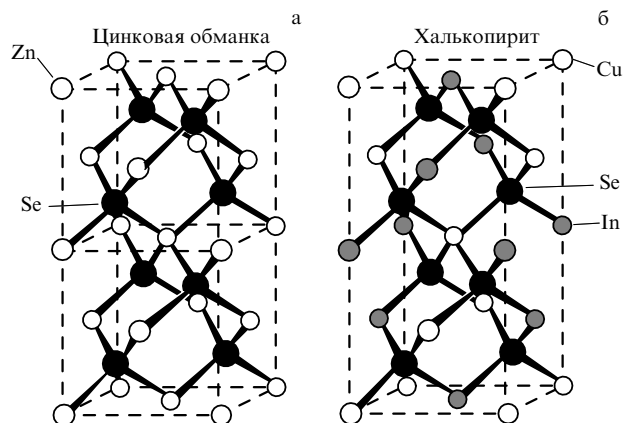


Рис. 2. Элементарная ячейка: (а) структура сфалерита; (б) структура халькопирита [27].

Плотность CIS по разным данным составляет от 5,65 до 5,77 г см<sup>-3</sup> [28].

### 3.2. Фазовые равновесия в системе Cu<sub>2</sub>Se–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

На рисунке 3 приведена фазовая диаграмма системы Cu<sub>2</sub>Se–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [30]. Видно, что кроме CIS халькопиритной модификации ( $\alpha$ ), устойчивой в диапазоне температур до 750 °C, в данной системе существует сфалеритная ( $\delta$ ) при  $T = 750–1000$  °C и 45–65 мол. % In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, а также дефектная халькопиритная ( $\beta$ ) при 68–80 мол. % In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и  $T$  до 950 °C;  $\gamma$  — это модификация In<sub>6</sub>Se<sub>7</sub>. По данным работы [14] температура плавления CIS составляет около 990 °C.

На рисунках 4, 5 приведены псевдотройные фазовые диаграммы системы Cu<sub>2</sub>Se–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. По данным работы [31] (см. рис. 4) область существования CIGS с общей формулой Cu<sub>1-z</sub>(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>1+z/3</sub>Se<sub>2</sub> достаточно

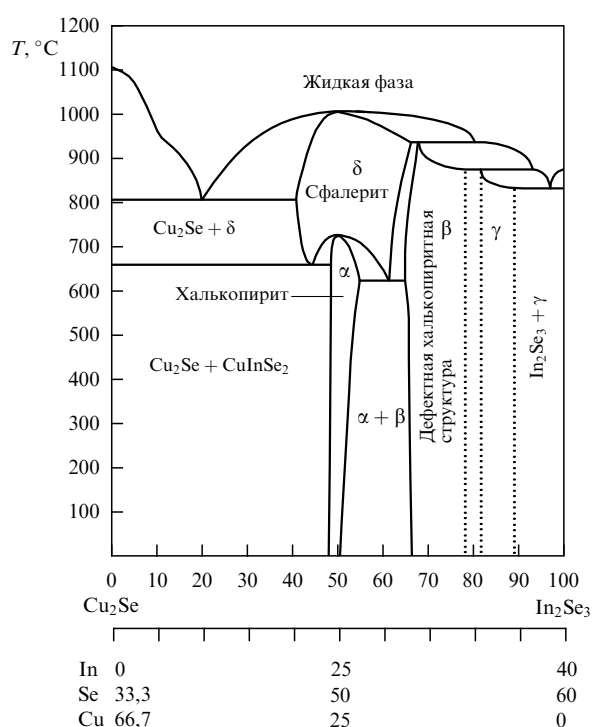


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Cu<sub>2</sub>Se–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> [30].

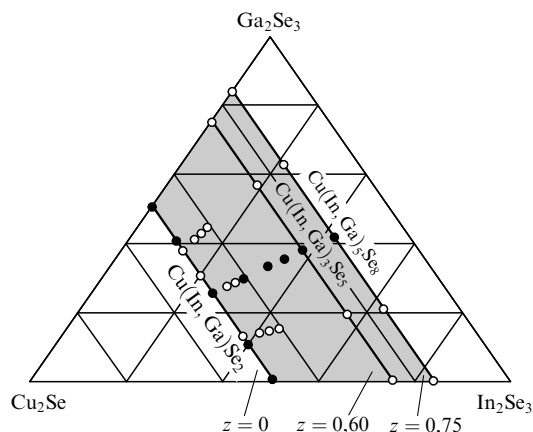


Рис. 4. Псевдотройная диаграмма системы Cu<sub>2</sub>Se–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> с выделенной областью существования Cu<sub>1-z</sub>(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>1+z/3</sub>Se<sub>2</sub> при  $x = 0,5$  [31].

широка (заштрихованная область). Однако, как было установлено в работе [32], область существования соединения именно халькопиритной модификации достаточно узкая (область Ch на рис. 5).

В остальных случаях образующееся соединение имеет сфалеритную (Zb на рис. 5), слоистую (P2), производную от халькопиритной (P1) или смешанную структуру.

### 3.3. Оптические свойства и ширина запрещённой зоны

На рисунке 6 приведены расчётные спектры поглощения для образцов CIGS для разных отношений  $x = \text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$  [33], а также спектр поглощения для плёнок CIGS с шириной запрещённой зоны 1,15 эВ [12]. Видно, что коэффициенты оптического поглощения, рассчитанные теоретически и полученные для реальных плёнок, немного различаются. Однако они достаточно велики и могут превышать 10<sup>5</sup> см<sup>-1</sup> в видимой области спектра. Согласно данным различных авторов, значения коэффициентов поглощения лежат в области 3 × 10<sup>5</sup> – 6 × 10<sup>6</sup> см<sup>-1</sup> [29, 36–38], поэтому для эффективного поглощения солнечного излучения достаточно плёнки

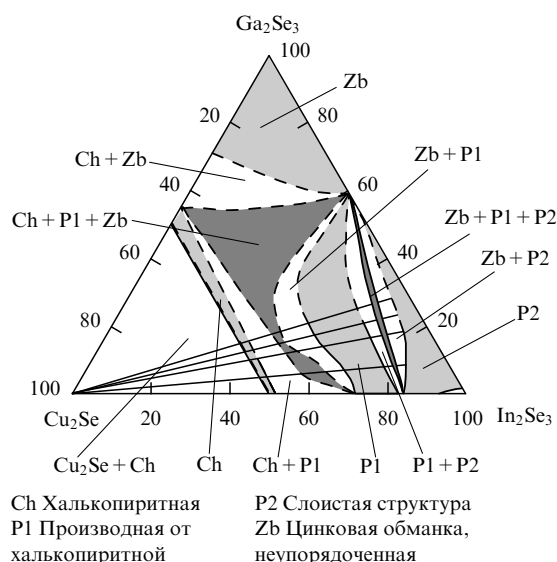


Рис. 5. Изотермическая псевдотройная фазовая диаграмма системы Cu<sub>2</sub>Se–In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> при комнатной температуре [32].

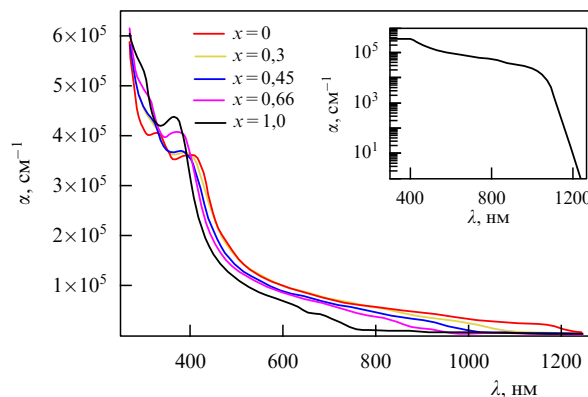


Рис. 6. Расчётный спектр поглощения для плёнок CIGS в зависимости от  $x = \text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$  [33]. На вставке: спектр поглощения для плёнки с  $E_g = 1,15$  эВ [12] в логарифмическом масштабе.

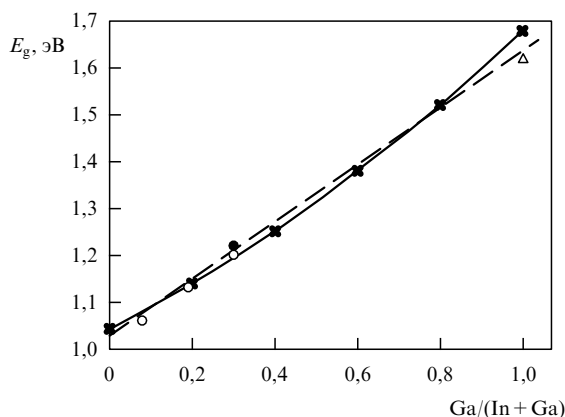


Рис. 7. Зависимость ширины запрещенной зоны CIGS от соотношения  $Ga/(In + Ga)$  (сплошная [34] и штриховая кривая [35]).

CIGS толщиной в несколько микрон. Некоторое различие в коэффициентах поглощения для плёнок CIGS, следующее из литературных данных, по-видимому, обусловлено их разной стехиометрией.

Твёрдые растворы  $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$  имеют ширину запрещенной зоны в диапазоне  $E_g = 1,04 - 1,68$  эВ [34]. На рисунке 7 приведена зависимость ширины запрещенной зоны CIGS от соотношения галлия и индия. Видно, что ширина запрещенной зоны плавно меняется от 1,04 эВ ( $CuInSe_2$ ) до 1,68 эВ ( $CuGaSe_2$ ). Кроме того, значение  $E_g$  можно изменять добавлением других элементов III группы (например, Al) или элементов VI группы (например, S) [39, 40].

Ширину запрещенной зоны CIGS чаще всего определяют по спектрам оптического поглощения или отражения, анализируя зависимость коэффициента поглощения от энергии кванта света вблизи красной границы. Для прямозонных полупроводников такая зависимость имеет вид [41]

$$\alpha^2 = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения [ $см^{-1}$ ],  $h\nu$  — энергия кванта [эВ],  $E_g$  — ширина запрещенной зоны [эВ],  $A$  —

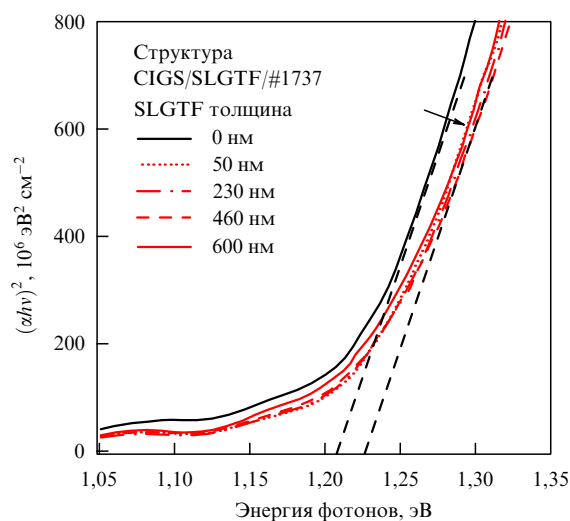


Рис. 8. Спектр поглощения для плёнки CIGS в координатах  $(\alpha h\nu)^2$  от  $h\nu$  [38].

константа. Отрезок, отсекаемый на оси абсцисс для графика зависимости  $(\alpha h\nu)^2$  от  $h\nu$ , показывает энергию запрещенной зоны у таких полупроводников.

На рисунке 8 для примера приведены зависимости  $(\alpha h\nu)^2$  от  $h\nu$ , полученные для плёнок  $CuIn_{0,6}Ga_{0,4}Se_2$  на безнатриевом стекле (SLGTF) различной толщины (по данным работы [38]). Из рисунка видно, что для данного образца  $E_g = 1,21$  эВ.

### 3.4. Параметры, характеризующие эффективность солнечной батареи

Эффективность преобразования энергии излучения — наиболее важный параметр, характеризующий солнечный элемент (а следовательно, работу батареи), равный отношению максимальной мощности к мощности падающего света [42].

Для сравнения различных солнечных батарей испытания проводят при стандартных условиях: при температуре элемента  $25^\circ\text{C}$  и его облучении светом с модельным спектром солнечного излучения AM1.5 и мощностью излучения  $P_s = 83,5$  или  $100 \text{ мВт см}^{-2}$ . Стандартный модельный солнечный спектр AM1.5 соответствует средней мощности и спектральным характеристикам солнечного света у поверхности Земли при угле зенита  $41,5^\circ$  или  $48,2^\circ$  соответственно. Для примера на рис. 9 показана вольт-амперная характеристика (BAX) солнечного элемента при освещении, на вставке приведена его упрощённая эквивалентная схема. Углы наклона  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  характеризуют эффективное параллельное ( $R_p$ ) и последовательное ( $R_s$ ) сопротивление.

При подключении нагрузки по внешней цепи начинает протекать электрический ток. С увеличением сопротивления нагрузки  $R_L$  потенциал ячейки изменяется от нуля (при  $R_L = 0$ ) до потенциала открытой цепи (напряжения холостого хода):

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( 1 + \frac{J_{ph}}{J_0} \right). \quad (2)$$

Здесь  $J_{ph}$  — плотность фототока,  $J_0$  — плотность темнового тока,  $k_B T/q$  — "тепловой потенциал",  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. В то же время значение плотности тока изменяется от максимального (ток короткого замыкания  $J_{sc}$ ) до нуля. Ток короткого замы-

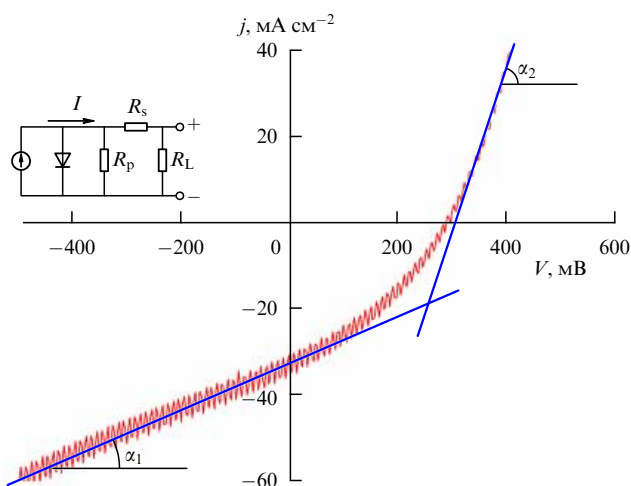


Рис. 9. Пример BAX солнечного элемента.



кания определяется произведением плотности фотогенерированных (избыточных) носителей заряда ( $n$ ), дрейфовой подвижности носителей ( $\mu_d$ ) и напряжённости электрического поля ( $E$ ), действующего на носители заряда:  $J_{sc} = q\mu_d nE$ . Величина  $J_{sc}$  характеризует максимальное число фотогенерированных носителей заряда, которые создают ток во внешней электрической цепи, и, следовательно, зависит от спектра поглощения фотоактивного слоя.

Коэффициент преобразования (КПД) вычисляется на основании ВАХ как отношение максимальной удельной мощности  $P_m$  к падающей  $P_s$ :

$$\eta = \frac{P_m}{P_s} = FF \frac{V_{oc} |J_{sc}|}{P_s}, \quad (3)$$

где коэффициент заполнения, тождественно равный

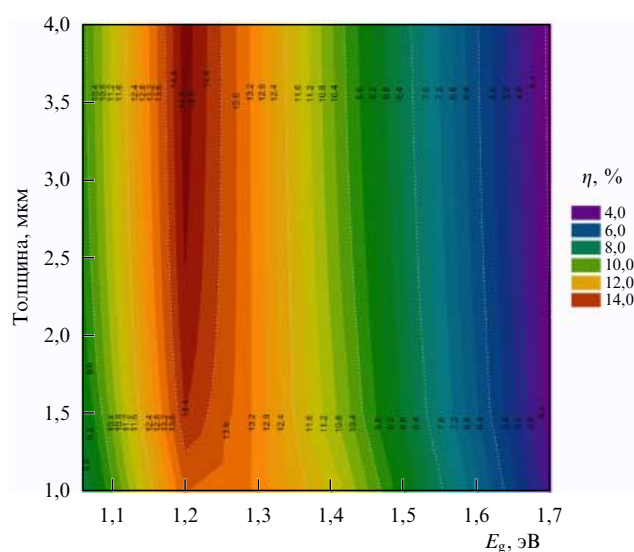
$$FF \equiv \frac{P_m}{J_{sc} V_{oc}}, \quad (4)$$

показывает, насколько форма ВАХ отличается от прямоугольной.

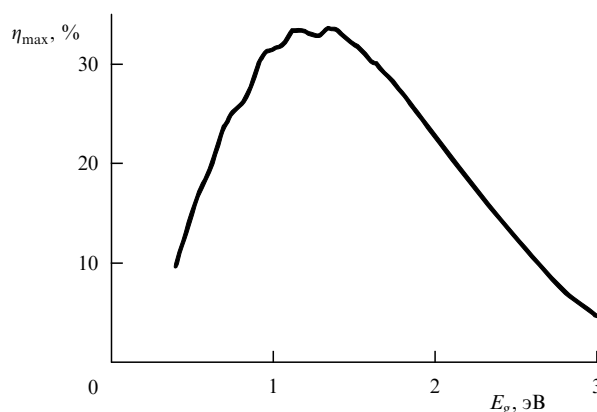
Для тонкоплёночного солнечного элемента с одним гетеропереходом предельная эффективность преобразования солнечной энергии зависит от ширины запрещённой зоны полупроводника в активном слое и определяется пределом Шокли – Квайссера [3].

Влияние толщины поглощающего слоя и ширины запрещённой зоны на работу ТСЭ с поглощающим слоем CIGS изучали путём численного моделирования с помощью программы SCAPS [33]. Сначала определялись запрещённая зона и электронное сродство как математические функции значения  $x = \text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ . Затем с использованием этих функций моделировалась и изучалась работа ячейки. Результаты численного моделирования представлены на рис. 10. Можно видеть, что оптимальная ширина запрещённой зоны,  $E_g = 1,2$  эВ, достигается при  $x = 0,3$ .

В работе [32] было изучено влияние толщины поглощающего слоя на характеристики СЭ. Как можно видеть



**Рис. 10.** (В цвете онлайн.) Зависимость эффективности солнечного элемента от ширины запрещённой зоны и толщины поглощающего слоя. Шкала эффективностей задаётся на рисунке цветом [33].



**Рис. 11.** Зависимость предельного КПД солнечного элемента от ширины запрещённой зоны поглощающего слоя [3].

из рис. 10, в диапазоне  $1,4 < E_g < 1,7$  наблюдается разное поведение отклика при изменении толщины поглощающего слоя. Другими словами, в элементе с поглощающим слоем с большой  $E_g$  величина КПД уменьшается с увеличением толщины поглощающего слоя. Это происходит вследствие усиления рекомбинации в СЭ с большой  $E_g$ . В этих СЭ из-за меньшей ширины обеднённого слоя фотоны частично поглощаются вдали от обеднённого слоя и фотогенерированные носители тока рекомбинируют раньше, чем собираются на электродах. Оптимум толщины лежит в диапазоне 2–3 мкм.

Результаты численного моделирования согласуются с предсказанной в 1961 г. зависимостью предельной величины эффективности преобразования от ширины запрещённой зоны [3]. Зависимость предельного КПД солнечного элемента от ширины запрещённой зоны полупроводника поглощающего слоя представлена на рис. 11. Видно, что оптимальное значение  $E_g$  лежит в диапазоне 1,2–1,5 эВ. Сравнивая величину  $E_g$  с данными рис. 7, получаем, что оптимальными составами  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  являются образцы с  $x = 0,3–0,7$ , поскольку значения ширины запрещённой зоны лежат в указанном диапазоне.

### 3.5. Квантовая эффективность солнечных элементов на основе $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S}, \text{Se})_2$

Поглощение фотонов в активном слое солнечных элементов сопровождается переходом зона–зона с образованием избыточных носителей заряда. Процессы диффузии, а также объёмной и поверхностной рекомбинации носителей способствуют возвращению системы зона проводимости–валентная зона в равновесное состояние, характерное для условий отсутствия освещения и сохранения электронейтральности. В эффективных СЭ основная доля избыточных носителей заряда должна диффундировать к области перехода, где происходит их разделение электрическим полем [42].

Энергетическая диаграмма типичного гетероперехода  $\text{CdS}/\text{CIGS}$  показана на рис. 12. На диаграмме использованы стандартные обозначения:  $E_c$  и  $E_v$  — энергии дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. Так как CIGS — полупроводник p-типа, то уровень Ферми в нём расположен вблизи потолка валентной зоны. Буферным слоем в гетеропереходе служит  $\text{CdS}$  — полупроводник n-типа с большей величиной энергетической щели,

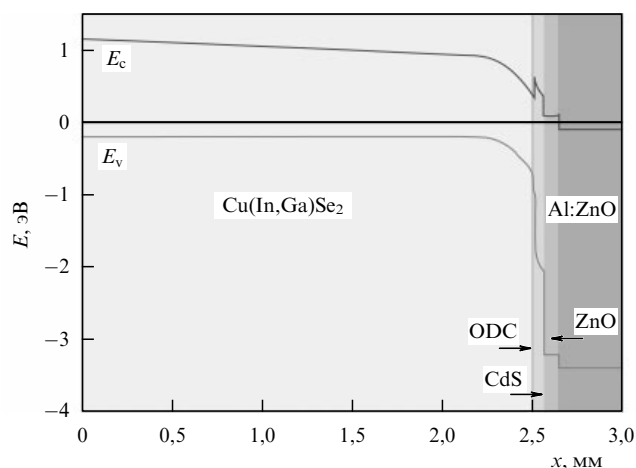


Рис. 12. Энергетическая диаграмма гетероперехода CdS/CIGS [43]. ODC — Ordered Defect Compound.

$E_g = 2,4$  эВ. В качестве окна на диаграмме показан полупроводник ZnO, имеющий большую ширину запрещённой зоны,  $E_g = 3,4$  эВ. Как можно видеть из диаграммы, ZnO — также сильнолегированный полупроводник n-типа.

Квантовая эффективность QE (Quantum Efficiency), или квантовый выход (равный отношению числа электронов, достигших электродов, к числу падающих фотонов), составляет 100 %, если каждый родившийся избыточный носитель тока достигает электродов. Однако величина QE реальных устройств значительно меньше 100 % из-за потерь, связанных с отражением падающих фотонов и с рекомбинацией носителей заряда [44]<sup>1</sup>.

Результаты расчёта [33] поведения квантовой эффективности СЭ на основе элемента CIGS при различных соотношениях  $x = \text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$ , показанные на рис. 13, можно интерпретировать следующим образом. Умень-

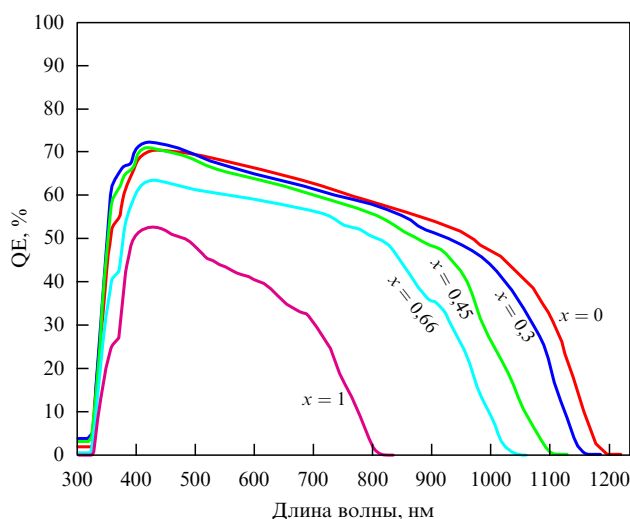


Рис. 13. Квантовая эффективность СЭ на основе CIGS при различных соотношениях  $x = \text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$  [33].

<sup>1</sup> Данная величина может превысить 100 %, например, у устройств, в которых один поглощённый фотон создаёт более одной электронно-дырочной пары, в частности, за счёт процесса умножения носителей тока (для PbS см., например, [44]).

шение ширины обеднённого слоя приводит к смещению напряжения холостого хода к порогу насыщения. С другой стороны, в более тонком обеднённом слое уменьшается вероятность собирания носителей, особенно тех, которые произведены фотонами с большей длиной волны. Другими словами, в ячейке с большим отношением  $\text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In})$  часть фотогенерированных носителей заряда рождается вдали от обеднённого слоя. Эти носители не могут быть собраны в течение их времени жизни из-за их удаления от обеднённого слоя, и в результате возрастает роль рекомбинации. Следовательно, причиной уменьшения квантовой эффективности в ячейке с  $x > 0,3$  является более тонкий обеднённый слой. Согласно результатам моделирования, оптимум отношения  $\text{Ga}/(\text{Ga} + \text{In})$  (т.е. величина  $x$ ) в  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  отвечает значению  $x \sim 0,3$ , которое соответствует энергии запрещённой зоны 1,2 эВ. Таким образом, результаты численного моделирования [33], экспериментальные данные и предсказанные зависимости предельного КПД от  $E_g$  [33] вполне согласуются между собой.

Коэффициент преобразования СЭ в зависимости от  $x$  может быть описан функцией [33]

$$\eta(\%) = 9,01513 + 36,39558x - 72,34684x^2 + 31,05642x^3. \quad (5)$$

Эта формула может использоваться для предсказания КПД солнечного элемента при разных  $x$ , но при неизменных значениях других параметров.

#### 4. Методы синтеза тонких плёнок $\text{CuIn}(\text{S}, \text{Se})_2$ и $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S}, \text{Se})_2$

Синтез плёнок тройных и четверных соединений, таких как CIS и CIGS, с заданными свойствами — достаточно сложный процесс. Практически все методы синтеза, описанные в литературе, состоят как минимум из двух стадий. Первый этап предполагает получение прекурсорной плёнки, последующие — отжиг этой плёнки в активной и/или инертной атмосфере. Состав прекурсорной плёнки может быть различным: последовательно напылённые металлы, их сплавы, интерметаллиды, бинарные селениды, наночастицы CIGS и др.

##### 4.1. Вакуумные методы

4.1.1. Методы одностадийного синтеза плёнок CIGS. К одностадийным методам относятся:

- метод соиспарения из нескольких источников,
- метод магнетронного распыления из мишеней CIGS,
- метод термического испарения порошков.

**Метод соиспарения** (одновременного термического испарения из нескольких источников In, Ga, Cu и Se) с варьированием скоростей напыления и особым трёхэтапным нагревом подложки (так называемый 3-stage process) позволяет получать плёнки CIGS, с использованием которых в настоящее время удаётся достичь самых высоких КПД. В данном методе на подложку стекло/Мо, нагреваемую особым образом, одновременно напыляются металлы и селен, причём скорость напыления контролируется с высокой точностью. Недостатком метода является его низкая масштабируемость (в настоящее время рекордная эффективность достигнута лишь для устройств площадью  $S < 1 \text{ см}^2$ ), высокая цена и сложности с воспроизводимостью. Методом соиспарения в

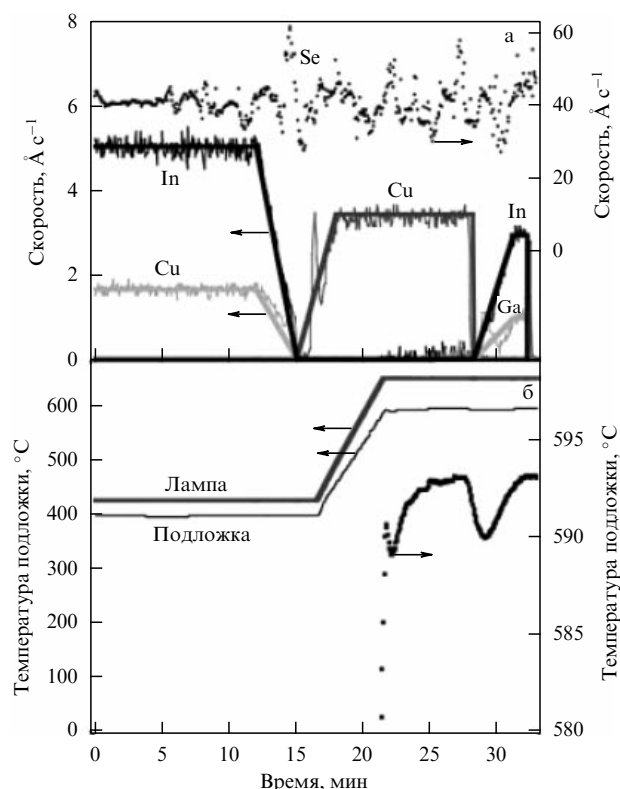


Рис. 14. Зависимости скорости напыления In, Ga, Cu (ось слева) и Se (ось справа) (а) и температуры подложки (б) от времени [17].

работе [17] для солнечных элементов с  $S = 0,419 \text{ см}^2$  достигнут КПД = 19,9 % в условиях освещения AM1.5. На рисунке 14 приведены скорости напыления элементов и температура подложки в зависимости от времени. Из рисунка видно, что в процессе синтеза скорость напыления селена была постоянной, тогда как скорости напыления индия, галлия и меди менялись в процессе синтеза.

В работе [45] для солнечной батареи, в которой активный слой был получен аналогичным методом, удалось достичь эффективности преобразования солнечного излучения 21,7 % в условиях AM1.5 на площади около  $0,5 \text{ см}^2$ .

В работах [46, 47] похожим методом были получены солнечные батареи на гибкой полиимидной основе с КПД ~ 5 %.

**Метод магнетронного распыления.** В работе [48] плёнки CIGS получали методом импульсного магнетронного распыления<sup>2</sup> на постоянном токе при комнатной температуре. Установлено, что конечный состав образца сильно зависит от параметров напыления, таких как рабочее напряжение и ток на магнетроне. При различных рабочих режимах содержание галлия и селена в плёнке остаётся постоянным, тогда как содержание индия варьируется. Кроме того, изменяя рабочую мощность магнетрона, можно изменить преимущественную ориентацию зёрен в плёнке CIGS.

**Метод электронно-лучевого испарения** предварительно синтезированных порошков применили для выращивания плёнок CIGS в работе [49]. На основе полученных образцов удалось создать солнечный элемент с

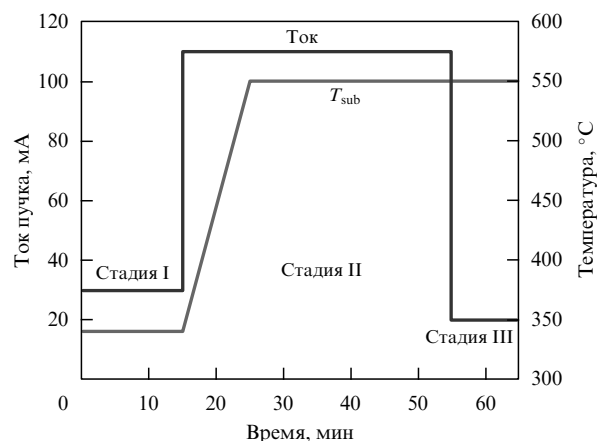


Рис. 15. Зависимость тока электронного пучка и температуры подложки ( $T_{\text{sub}}$ ) от времени [49].

$\eta = 10,6 \%$  на площади  $S = 0,25 \text{ см}^2$  в условиях AM1.5. Для синтеза плёнки CIGS применён специальный режим испарения и нагрева подложки (рис. 15).

В работе [50] исследовано влияние условий синтеза на свойства плёнок CIGS, получаемых методом вакуумного электронно-лучевого испарения предварительно синтезированных порошков. Установлено, что данным методом могут быть получены плёнки с преимущественной ориентацией (112).

#### 4.1.2. Многостадийные методы получения плёнок CIGS.

Данные методы основаны на отжиге и селенизации прекурсоров CIGS, полученных различными способами. К ним можно отнести различные виды вакуумного испарения:

- термическое [51 – 55],
- атомно-лучевое [56],
- гибридное [57],
- импульсное лазерное [58, 59],
- электронно-лучевое с последующей обработкой в парах селена и селена [60, 61],
- магнетронное [53, 62 – 64].

Наиболее распространены термическое и магнетронное осаждение. Отмечено, что данные методы позволяют получать плёнки большой площади с хорошо контролируемым составом и толщиной плёнок [65]. Методы включают в себя два этапа: последовательное осаждение металлических слоёв и последующий отжиг полученных слоёв в парах Se или  $\text{H}_2\text{Se}$  (рис. 16). На первом этапе последовательно осаждаются слои Cu, Ga, In, а также Se или без него. На втором этапе происходит взаимодействие с парами Se или  $\text{H}_2\text{Se}$  при высокой температуре (порядка  $550^\circ\text{C}$ ) для формирования CIGS. Для уменьшения перекрёстного загрязнения между источниками металлов устанавливается экран [66].

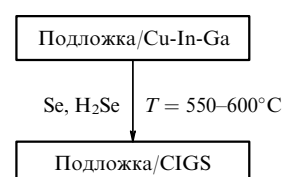


Рис. 16. Двухступенчатая схема процесса получения CIGS.

<sup>2</sup> Метод импульсного нагрева (при использовании магнетрона постоянного тока) применяют для предотвращения перегрева мишени.



Любой избыток In и Ga, если осаждение смещается по поверхности во время селенизации, может привести к неправильному осаждению по границам зёрен. По другой методике для компенсации избытка In и Ga добавляют дополнительное количество Cu во время селенизации для формирования CIGS.

В работе [66] проводилась селенизация двух типов прекурсоров с разными температурными профилями. Прекурсоры были получены в вакуумной установке с двумя изолированными при помощи клапана отсеками при температуре 275 °С. В первом отсеке наносились Cu и Ga, во втором — In и Se. Это исключало появление избытка Se на осаждаемой поверхности. Скорость осаждения Cu составляла 0,6 Å c<sup>-1</sup>, Ga — 0,7 Å c<sup>-1</sup>, In — 5,3 Å c<sup>-1</sup>, Se — 9,0 Å c<sup>-1</sup>.

В работе [29] исследовали физические свойства и фазовый состав плёнок CIS, полученных двухступенчатой селенизацией слоёв Cu–In. Слои Cu–In получали совместным напылением в вакууме и методом ионно-плазменного напыления в среде аргона. Полученные в результате селенизации плёнки CIS были поликристаллическими, а их фазовый состав и структурные характеристики определялись соотношением Cu/In в исходном слое. В работе [28] показано, что физические свойства плёнок CIS, полученных методом двухступенчатой селенизации в замкнутом объёме, зависят от состава исходных металлических слоёв.

В статье [65] отмечено, что изменение соотношения In/Ga в процессе получения плёнки приводит лишь к незначительным изменениям в кинетике роста плёнки, тогда как заметное влияние оказывает изменение содержания Cu.

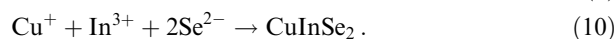
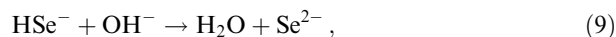
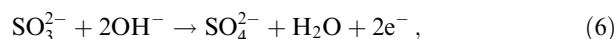
В работе [54] предложен синтез плёнок CIGS из прекурсорных плёнок, состоящих из интерметаллидов Cu<sub>2</sub>In, CuGa<sub>2</sub> и металлического индия. Этот метод позволяет управлять стехиометрией синтезируемых образцов, а также получать фоточувствительные плёнки с градиентом галлия [67].

К рассматриваемой группе методов относится также [68, 69] синтез плёнок CIGS путём селенизации металлических прекурсоров Cu–In–Ga в среде селеноводорода H<sub>2</sub>Se. Однако H<sub>2</sub>Se достаточно токсичен и его использование наносит вред экологии и здоровью человека. Кроме того, селеноводород менее стабилен, чем сероводород.

## 4.2. Невакуумные методы

Наибольшее распространение получили методы химического жидкофазного осаждения (Chemical Bath Deposition — CBD) [73] и электроосаждения [70–72].

**4.2.1. Метод химического жидкофазного осаждения.** Осаждение CIS происходит в результате следующих реакций:



В работе [73] плёнки CIS были получены методом CBD. Их толщина была определена гравиметрически, исследование структурных характеристик проводилось методом

рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Были оценены следующие структурные параметры: постоянные решётки, осевое отношение, тетрагональное искажение, размер кристаллитов, плотность дислокаций и количество кристаллитов на единицу площади. Оптические свойства изучались в диапазоне длин волн 4000–14500 Å, была обнаружена и измерена оптическая ширина запрещённой зоны. В работе [73] плёнки осаждали из раствора диселенида индия в результате реакции Cu<sup>2+</sup> с In<sup>3+</sup> и Se<sup>2-</sup>. CIS осаждали из раствора, содержащего сульфат меди, цитрат натрия, селеносульфат натрия и хлорид индия.

**4.2.2. Методы электрохимического осаждения.** Методы электрохимического осаждения условно можно разделить на две большие группы: одностадийное и многостадийное осаждение.

В первом случае предполагается получать плёнку CIGS без стадии дополнительного отжига. Однако во всех случаях при таком синтезе формируется аморфная или нанокристаллическая плёнка CIS(CIGS), для перекристаллизации которой требуется отжиг [74].

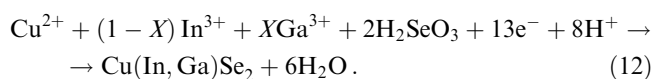
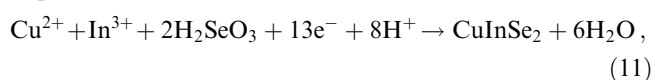
Методы второй группы основаны на осаждении на первом этапе металлической меди, индия и галлия или их сплавов, а также бинарных селенидов с последующим отжигом в активной среде. Основной проблемой при синтезе плёнок CIGS методом электрохимического осаждения из водных растворов является сложность катодного восстановления галлия [76]. Поэтому для получения плёнок заданной стехиометрии используют такие приёмы, как применение комплексообразователей (чаще всего цитрата натрия [75, 76]), использование особого импульсно-реверсного режима осаждения [78], а также осаждение из неводных растворов [77, 79].

**Одностадийное электрохимическое осаждение.** В работе [78] нанокристаллические плёнки CIGS были получены методом электрохимического осаждения из водных растворов, содержащих хлориды меди, индия и нитрат галлия. В качестве прекурсора селена использовалась H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>. Осаждение проводилось в импульсно-реверсном режиме (рис. 17). Путём отжига прекурсоров, полученных данным методом, удалось вырастить плёнки CIGS с высокой кристаллическостью и приемлемой адгезией на подложках стекло/Mo.

В работе [79] нанокристаллические плёнки CIS и CIGS были получены методом катодного осаждения в потенциостатическом режиме на подложках стекло/Mo из этанольных растворов, содержащих CuCl<sub>2</sub>, InCl<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub>, LiCl и H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub>. Хлорид лития добавлялся для повышения растворимости хлоридов других элементов.

В экспериментах применяли потенциал –0,6 В для осаждения CIS и –1,6 В для осаждения CIGS. Величина pH раствора поддерживалась в интервале от 1,9 до 2,2. Результаты показывают, что отожжённые плёнки CIS или CIGS имеют фазы с хорошей степенью кристаллическости и равномерной и плотной морфологией.

Общая схема синтеза была представлена следующим образом [79]:



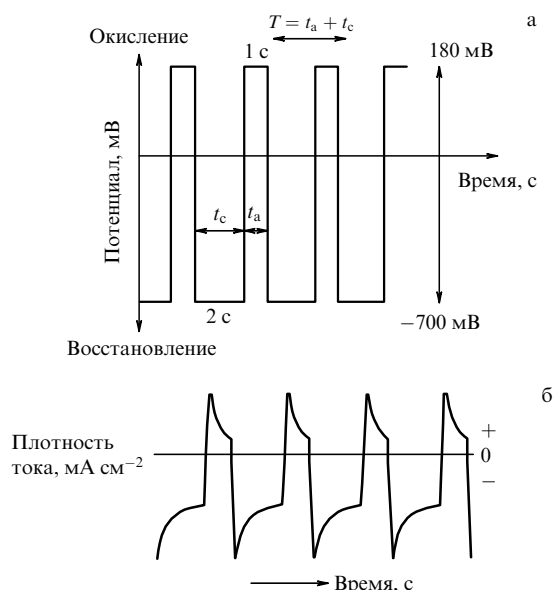


Рис. 17. Зависимости (а) потенциала осаждения (относительно насыщенного каломельного электрода) и (б) плотности тока от времени [78].

В работах [72, 80] было установлено, что структура нанокристаллических прекурсорных плёнок CIS и CIGS, а также адгезия при электрохимическом осаждении из этанольных растворов зависят от потенциала осаждения: область потенциалов для плёнок с приемлемыми свойствами узкая и не превышает 100 мВ. Также было показано, что структура плёнок зависит от скорости перемешивания раствора в процессе синтеза.

В работе [77] плёнки CIS были получены методом катодного осаждения из этиленгликолевых растворов, содержащих  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{LiCl}$  и  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Синтез проводился в диапазоне температур 25–150 °С. При повышении температуры синтеза удалось достичь некоторого укрупнения зёрен в плёнке.

В работе [81] путём отжига и селенизации плёнок, полученных в результате комбинации двух методов — одностадийного электрохимического осаждения из растворов, содержащих прекурсоры Cu, In, Ga и Se, и вакуумного напыления — были синтезированы плёнки, с использованием которых удалось создать солнечный элемент с  $\eta = 15,4\%$  в условиях освещения AM1.5.

**Многостадийное электрохимическое осаждение.** В работе [75] плёнки CIGS были получены путём отжига сплавов Cu-In-Ga, выращенных методом потенциостатического катодного осаждения из водных растворов, содержащих сульфаты меди, индия, галлия, цитрат натрия,  $\text{NaCl}$  и/или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Отжиг прекурсорных плёнок проводился в два этапа: в инертной атмосфере и в парах селена. На основе этих плёнок удалось создать солнечный элемент с  $\eta = 9,3\%$  на площади  $0,1 \text{ см}^2$  в условиях освещения AM1.5.

В работе [71] плёнки CIGS получали путём селенизации прекурсоров, состоящих из последовательно осаждённых электрохимическим методом слоёв Cu/In/Cu/Ga/Cu. Было исследовано изменение состава плёнок в ходе отжига и селенизации. Установлено, что промежуточными продуктами в ходе данных процессов являются интерметаллиды Cu-Ga, Cu-In, CIS, а также CIGS,

обогащённый индием и обеднённый галлием. В работе [82] проиллюстрировано, как концентрация Se влияет на рост кристаллов и формирование дефектов в слое CIGS при использовании дешёвого способа электроосаждения слоёв Cu/In/Cu/Ga/Cu и последующей селенизации во время быстрого нагрева лампами (RTP — Rapid Thermal Process). При различных концентрациях Se наблюдались различные моды роста кристаллов. Было найдено, что рост кристаллов сильно зависит от концентрации Se на начальной стадии селенизации при температурах между 250 и 350 °С, что может приводить к вариациям состава плёнок и их структуры, включая разделение фаз  $\text{CuGaSe}$  и  $\text{CuInSe}$  и формирование дырочных дефектов в плёнках CIGS при более высокой температуре селенизации.

В работе [83] плёнки были получены путём селенизации последовательно осаждённых из растворов хлоридов слоёв Cu–In–Ga. С использованием этих плёнок удалось создать солнечный элемент с  $\eta = 10,7\%$  на площади  $0,4 \text{ см}^2$  в условиях освещения AM1.5.

**4.2.3. Другие невакуумные методы.** К данным методам относятся золь–гель метод [84] и метод струйной печати [87, 88].

**Золь–гель метод.** Суть метода состоит в нанесении слоя пасты из гидроксидов Cu, In и Ga с органическим связующим и последующем восстановлении пасты водородом и селенизацией.

Схема синтеза представлена на рис. 18 [85] и 19 [86]. Для получения геля прекурсоров в работе [85] рассчитанное количество хлоридов меди, индия и галлия растворялось в воде для достижения нужной концентрации и соотношения 1/0,8/0,5 между металлами Cu, In и Ga соответственно. Полученные гидроксиды смешивались с целлюлозной пастой, приготовленной из поливинило-

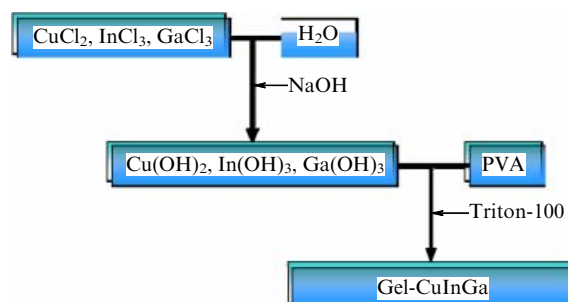


Рис. 18. Процесс приготовления геля CuInGa [85].

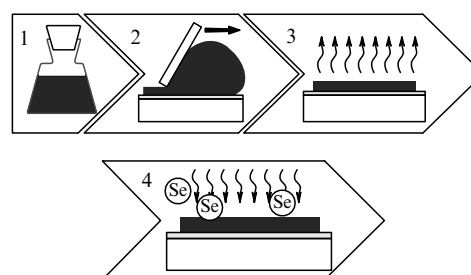


Рис. 19. Схема синтеза CIGS золь–гель методом [86]. Стадии формирования CIGS: 1 — образование пасты, 2 — нанесение пасты на подложку, 3 — сушка для удаления растворителя, 4 — селенизация в печи для превращения прекурсоров в CIGS.

вого спирта (PVA) с добавлением тритона-100, затем паста наносилась на молибденовое стекло.

В ходе сушки происходило удаление воды и растворителя. Далее проводилось восстановление оксидов металлов водородом (с отгонкой связанного кислорода в виде воды) и селенизацией.

В работе [86] в качестве органического связующего использовался полиметилметакрилат.

**Метод струйной печати.** Данный метод предполагает использование наночастиц CIGS. Потенциальным преимуществом метода является его масштабируемость и дешевизна. Однако по величине КПД создаваемые в настоящее время солнечные батареи на основе наночастиц CIGS значительно уступают классическим.

В работе [87] описан синтез наночастиц CIS из олеиламина, содержащего хлориды меди и индия, а также элементарный селен. С использованием данных частиц был создан солнечный элемент с  $\eta \sim 3\%$ .

В работе [88] наночастицы CIGS были получены из бинарных сульфидов  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  и  $\text{CuSe}$  при помощи шаровой мельницы. Состав частиц соответствовал стехиометрии  $\text{Cu}_{0,976}\text{In}_{0,811}\text{Ga}_{0,277}\text{Se}_{1,935}$ , размер зёрен CIGS был менее 100 нм.

#### 4.3. Особенности процесса селенизации

Установлено, что в ряде случаев при селенизации прекурсорной плёнки образуется смесь фаз CIS, CIGS или CGS [89–91]. Однако исследование механизмов реакций в плёнке затруднительно [92–94], и пока нет полной ясности в вопросе о том, как протекает реакция и как происходит диффузия каждого элемента в CIGS в процессе твердофазной селенизации. В связи с этим изучение процессов разделения фаз и формирования однофазного конечного продукта четверного соединения меди типа CIGS является ключевым моментом при изготовлении высококачественных тонкоплёночных поглощающих слоёв типа CIGS.

Отжиг прекурсорных плёнок в активной среде (Se,  $\text{H}_2\text{Se}$ ) может осуществляться в квазизамкнутом объёме или в проточном реакторе. Две основные проблемы, возникающие при таком отжиге, — агрегация селена на границах зёрен и потеря компонентов прекурсорной плёнки в виде летучих селенидов  $\text{In}_x\text{Se}_y$  и  $\text{Ga}_x\text{Se}_y$ .

Образование тонкого слоя Se на границе зёрен CIGS может приводить к ухудшению характеристик гетероперехода CIGS/CdS [95], тогда как изменение стехиометрии плёнки сказывается на её электрофизических и оптических свойствах.

Для удаления избыточного селена, а также селенидов меди проводится химическая обработка плёнок — травление в растворах KCN [75, 96] и  $\text{H}_2\text{O}/\text{HBr}-\text{Br}_2$  [97]. Данные по изменению состава плёнки в процессе селенизации, имеющиеся в литературе, весьма противоречивы. В работе [98] было установлено, что при отжиге плёнки, состоящей из металлов, в парах селена в замкнутом объёме происходит потеря галлия в виде селенидов. Однако в работе [99] такого явления не наблюдалось. В работе [54] изменение состава плёнки наблюдалось при её селенизации в проточном реакторе. По-видимому, противоречие в литературных данных обусловлено как различием в методах селенизации прекурсорной плёнки, так и разной чувствительностью исследовательских методик, применяемых для анализа их состава.

## 5. Градиентное распределение элементов в слое $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S, Se})_2$

### 5.1. Моноградиент концентраций

Как уже отмечалось, для батарей малой площади достигнута эффективность порядка 21,7 % [100] и около 20,3 % в работе [101]. Отмечается также повышение КПД промышленных модулей до 12 % и более [102]. При этом было замечено, что особое распределение Ga в поглощающем слое благоприятно сказывается на КПД конечного устройства [103, 104]. Поэтому появилась уверенность, что градиент галлия является одним из ключевых факторов, влияющих на КПД солнечных батарей на основе CIGS. Однако полной ясности в этом вопросе пока нет, и для дальнейшего улучшения параметров ТСЭ требуется детальное изучение особенностей синтеза плёнок CIGS и более глубокое понимание их сложной структуры и состава.

Один из подходов к улучшению эффективности солнечных элементов на основе  $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2$  (CIGSe) заключается в варьировании ширины запрещённой зоны активного слоя путём ввода и/или управления пространственным распределением галлия или серы (в случае плёнок  $\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ ) для создания градиента ширины запрещённой зоны. Попытки всестороннего изучения влияния  $E_g$  на эффективность СЭ проводились ещё в прошедшие десятилетия. Существует несколько обзорных работ по данной проблеме [105–107]. Более того, методами компьютерного моделирования [108] и теоретического анализа [109] показано, что такой градиент должен благоприятно сказываться на характеристиках СЭ.

В указанных работах было обозначено несколько возможных факторов, способствующих улучшению характеристик ТСЭ с такими плёнками в качестве поглощающего слоя:

- 1) потенциально лучшее согласование с солнечным спектром,
- 2) увеличение поглощения фотонов и диффузии носителей заряда за счёт оптимизации ширины запрещённой зоны,
- 3) увеличение эффективности солнечных элементов благодаря улучшению вольт-амперных характеристик устройства ( $V_{oc}$  и  $J_{sc}$ ) [110, 111].

### 5.2. Двойной градиент концентраций

Накопленный опыт работы с моноградиентом позволил сфокусировать усилия на изучении и анализе солнечных элементов с более сложным активным слоем — на основе плёнок  $\text{Cu}_{1-\delta}\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_{2-y}\text{S}_y$  с двойным градиентом элементов — галлия и серы [15, 112–117]. В работе [118] установлено, что наличие слоя, обогащённого галлием, вблизи нижнего контактного электрода и обеднённого галлием состава вблизи гетероперехода является характерной особенностью плёнок, получаемых методом последовательного напыления металлических прекурсоров с отжигом в атмосфере  $\text{H}_2\text{Se}/\text{H}_2\text{S}$ . Это приводит к непреднамеренному появлению градиента галлия в халькопиритном слое. Кроме того, в [118] для увеличения ширины запрещённой зоны в области пространственного заряда (ОПЗ) на заключительном этапе вводилась сера, что приводило к различию в составе плёнки по толщине: обогащена серой на поверхности, но практически не

содержит серы на глубине. Наличие такого двойного градиента в плёнке CIGS приводило к увеличению КПД солнечного элемента на её основе.

Моделирование свойств реальных СЭ, содержащих двойную градиентную структуру, с помощью программы SCAPS 1D [119] показало, что в такой структуре происходит разделение процессов рекомбинации и поглощения и поэтому улучшается напряжение холостого хода ( $V_{oc}$ ), не влияя на ток короткого замыкания ( $J_{sc}$ ) устройств [111]. Кроме того, было показано, что богатый галлием слой GGI ( $Ga/(Ga + In) > 0,4$ ) около заднего контакта предотвращает перенос электронов к заднему контакту.

Некоторые детали влияния двойного градиента Ga на фотовольтаические характеристики СЭ изучены в [120]. Исследовалось влияние соотношения GGI вблизи задней ( $C_b$ ) и фронтальной ( $C_f$ ) части поглощающего слоя. Согласно расчётам, при постоянных концентрациях  $C_b$  и  $C_f$  увеличение GGI в середине поглощающего слоя CIGS ( $C_m$ ) уменьшает ток короткого замыкания и увеличивает напряжение холостого хода, независимо от расстояния до заднего контакта ( $X_m$ ). Для  $C_m < C_f$  величина  $J_{sc}$  увеличивается, а  $V_{oc}$  уменьшается, когда  $X_m$  приближается к фронту поглощающего слоя. Поведение  $J_{sc}$  и  $V_{oc}$  становилось обратным для случая  $C_m > C_f$ . Почти во всех структурах эффективность и коэффициент заполнения показывали одинаковое поведение. Наиболее высокий КПД получен при  $C_m = 0,8$  и  $X_m = 200$  нм.

Отметим, что катодоллюминесцентная (КЛ) микроскопия [121] является мощным инструментом, который позволяет глубже понять процессы, приводящие к излучательной и безызлучательной рекомбинации и коррелирующие с морфологией плёнки при нанометровом размере. Дефектные уровни при исследовании методом низкотемпературной КЛ изменяются незначительно, в то время как ширина запрещённой зоны заметно меняется [122, 123]. Поэтому КЛ-микроскопия может предоставить эффективный подход к изучению градиента ширины запрещённой зоны в плёнках как в продольном, так и в поперечном направлении.

### 5.3. Влияние перекристаллизации, градиента ширины запрещённой зоны и градиента концентрации элементов на характеристики тонкоплёночных солнечных элементов, изготовленных трёхстадийным методом

Как уже отмечалось, максимальная эффективность лабораторных образцов СЭ с гетеропереходом CIGS/CdS была достигнута при приготовлении халькопиритных плёнок именно трёхстадийным методом. Высокое значение тока короткого замыкания в солнечных элементах на основе  $Cu(In, Ga)Se_2$ , полученных по такой технологии, обусловлено главным образом градиентом ширины запрещённой зоны, который способствует стоку носителей заряда.

Высокое же напряжение холостого хода таких устройств связывают с явлением перекристаллизации после окончания второго этапа процесса (см. рис. 14). Перекристаллизация улучшает качество поглощающего слоя, т.е. зёрна становятся намного больше и в результате уменьшается область границы зерна. Кроме того, зёрна становятся строго ориентированными по кристаллографическим направлениям, (112) или (220)/(204), что обусловлено диффузией ионов натрия из стекла [124]. Так

как форма профиля распределения индия и галлия в плёнке связана с переходом от обеднённого к обогащённому по Cu составу в процессе перекристаллизации [125], то трудно различить, что является причиной положительного влияния на свойства поглощающего слоя: градиент ширины запрещённой зоны или сам процесс перекристаллизации.

В ряде публикаций приводятся данные по исследованию методом численного моделирования влияния ширины запрещённой зоны на фотовольтаические характеристики солнечных элементов. Однако работ по исследованию реальных систем, в которых имелся бы градиент, но не было бы повторной перекристаллизации плёнки, пока ещё мало [111, 126]. С точки зрения электронных дефектов важны оба фактора: и абсолютное положение зоны проводимости, изменяемое за счёт соотношения индия и галлия, и "очищающий эффект" перекристаллизации самой плёнки. Энергии активации дефектов зависят от положения валентной зоны и зоны проводимости, и даже небольшое изменение в значении энергии может существенно изменить плотность заряда, что в свою очередь повлияет на электрические параметры конечного устройства, т.е. создаются метастабильные дефекты [127]. Можно предположить, что одним из последствий перекристаллизации является уменьшение электронной плотности вблизи дефектов.

## 6. Транспорт и времена жизни избыточных носителей заряда в поликристаллических слоях $CuIn_{1-x}Ga_x(S, Se)_2$

### 6.1. Влияние межзёренных границ на эффективность конверсии

"Судьба" фотогенерированных носителей заряда в CIGS после процесса термализации — либо захватиться акцепторами (ловушками) и рекомбинировать в объёме микрокристалла или на его поверхности, не достигнув электродов за время жизни, либо, преодолевая межзёренные барьеры, "добежать" до электродов [42]. Процессы гибели отрицательно влияют на эффективность фотовольтаического преобразования в ТСЭ, поэтому важной задачей является исследование процессов гибели фотогенерированных носителей тока и выяснение роли межзёренных границ (МГ).

В англоязычной литературе термины "кристаллиты" и "зёрна" практически всегда употребляются как синонимы. Однако известно, что в поликристаллических плёнках размеры областей с идеальной решёткой могут быть меньше размеров зёрен. Так, плёнки CIGS, синтезированные методами CBD и электроосаждения, обычно состоят из наноразмерных кристаллитов [79, 80, 128, 129]. В этом случае кристаллит и зерно — одно и то же образование. Затем посредством отжига производится спекание нескольких кристаллитов в более крупные конгломераты, обычно микрометрового размера [80, 129]. Последние в ряде работ называют зёрнами, причём авторы часто игнорируют природу таких зёрен (см., например, [79]). Отжиг традиционно применяется для увеличения размеров зёрен в поликристаллических CIGS с целью повышения эффективности фотовольтаического преобразования в ТСЭ при любом методе синтеза, в том числе в методе PVD (Physical Vapour Deposition) [79, 128 – 130].

Влиянию МГ на эффективность ТСЭ посвящено большое число публикаций. В то же время в литературе нет согласия не только в отношении природы (и величины) барьеров, содержащихся на границах (заряженные или нейтральные барьеры), но и самой роли МГ: положительной или отрицательной. Например, согласно классической "электронной" модели, МГ в поликристаллических полупроводниках содержат дефекты (за счёт сегрегации примесей к МГ из объёма зерна [131]), способные захватывать носители заряда, формируя на МГ электрический потенциальный барьер для транспорта электронов между соседними зёрнами [132]. В [133] предложена теоретическая модель МГ в  $\text{CuInSe}_2$ , действующих как барьеры для основных носителей заряда (дырок). Модель экспериментально подтверждена для  $\text{CuGaSe}_2$  авторами [134].

Кроме того, в пользу наличия неоднородной внутренней структуры зёрен свидетельствует ряд фактов. Обнаруженные в [135, 136] флуктуации потенциала означают наличие разупорядоченности внутри объёма зерна. Роль таких флуктуаций рассматривалась в качестве фактора, снижающего эффективность фотоэлектрического преобразования даже для батарей с рекордными КПД [136]. Флуктуации химического состава, приводящие к формированию нанодоменов, содержащих недостаток или избыток меди (по сравнению со стехиометрическим), экспериментально найдены в [137]. Авторы [137] предполагают, что такие домены обладают разным типом проводимости (с избытком меди — р-типа, с недостатком — n-типа). Таким образом, внутри поглощающего слоя CIGS возможно формирование р–n-перехода, описываемого моделью [138], в которой плёнки CIGS рассматриваются как сеть наноразмерных р–n-переходов, способных соединяться между собой. Данная модель в несколько модифицированном виде была подтверждена в работе [139], авторы которой обнаружили эффект поляризации Максвелла–Вагнера при температуре 35 К.

К неоднородностям может приводить также неполная перекристаллизация мелких кристаллитов в более крупные зёрна, т.е. частичное формирование конгломератов. Таким образом, необходимость учёта внутренней структуры зерна становится очевидной [138, 139].

## 6.2. Влияние межкристаллитных границ на транспорт и рекомбинацию носителей заряда и деградацию свойств $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S, Se})_2$

Данные по транспорту носителей в тонких поликристаллических плёнках CIGS малочисленны и, в основном, получены контактными методами. Например, в [140] времена жизни неосновных носителей оценивались косвенным численным методом из вольт-амперных характеристик; в [141] для этого использовался анализ профилей тока, индуцированного электронным пучком (Electron Beam Induced Current — EBIC). В работе [142] получено значение времени жизни около 100 нс в плёнке CIGS в составе структуры  $\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{CdS}(\text{n-тип})/\text{Cu}(\text{In, Ga})\text{Se}_2(\text{p-тип})/\text{Mo}/\text{стекло}$  бесполовым времяпролётным методом измерения тока проводимости. Интерпретация результатов измерений контактными методами в поликристаллической (дисперсной) среде связана с множеством трудностей, возникающих из-за обсуждавшихся выше барьеров на МГ [143, 144]. Кроме того, дополнительные трудности при интерпретации данных,

полученных контактными методами, возникают вследствие особенностей приэлектродных областей. В то же время данных по применению бесконтактных методов ещё меньше [145, 146].

В работе [23] для измерений времени жизни свободного электрона в CIGS использовали бесконтактный метод [147] микроволновой фотопроводимости с частотно-временным разрешением (Frequency-Time-Resolved Microwave photoConductivity — FTRMC) в частотном диапазоне  $\sim 9$  ГГц. Исследовали кинетику гибели фотогенерированных электронов в CIGS, синтезированном PVD-методом с последовательным напылением металлов и высокотемпературным отжигом. Спады фотоотклика  $\Delta P(t)$  были экспоненциальными, не зависели от интенсивности падающего света и подчинялись первому порядку кинетики. В связи с этим гибель электронов была отнесена к реакции захвата электронов ловушками, причём время жизни свободного электрона  $\tau_e$  оказалось равным примерно 200 нс. Эта величина оказалась в два раза больше сообщавшейся в [142]. Такое различие может быть объяснено двумя причинами. Во-первых, при измерениях проводимости регистрируется большая часть зарядов по сравнению с люминесценцией, которая регистрирует только акты излучательной рекомбинации. Во-вторых, в условиях экспериментов [23] был меньше вклад рекомбинационных процессов в процессы гибели носителей тока.

Бимолекулярную электронно-дырочную рекомбинацию свободных электронов и дырок в CIGS исследовали в работе [148]. Соответствующая этому процессу кинетика гибели второго порядка,



проявлялась в нелинейной зависимости фотоотклика микроволновой фотопроводимости от интенсивности света и неэкспоненциальном характере спадов фотоотклика. Здесь  $e^-$  и  $p^+$  — фотогенерированные свободные (не испытывавшие актов захвата в ловушки) электроны и дырки,  $k_r$  — константа скорости бимолекулярной рекомбинации [ $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$ ]. Согласно оценке [148]  $k_r = 10^{-10} \text{ см}^3 \text{с}^{-1}$ . Эта величина удивительно хорошо укладывается на зависимость константы скорости рекомбинации свободных электронов и дырок от ширины запрещённой зоны в ряде полупроводников, представленных в работах [149, 150] (рис. 20). По-видимому, наблюдаемая корреляция величины  $k_r$  с величиной  $E_g$  обусловлена общей "проблемой" для объёмной межзонной рекомбинации в этих полупроводниках — необходимостью передачи энергии, выделяющейся при рекомбинации, "третьему" телу.

Взаимосвязь времён жизни носителей тока с эффективностью преобразования энергии и деградацией свойств CIGS исследовалась в [151–154, 19]. Проанализировано влияние на свойства CIGS-элементов воздействия воды, атмосферного воздуха, диоксида углерода, кислорода, азота и их комбинаций. Было установлено, что наблюдаемая деградация свойств СЭ в основном связана с воздействием используемых агентов на фронтальный электрод  $\text{ZnO}:\text{Al}$  и снижением эквивалентного шунтирующего сопротивления.

Исследование влияния перечисленных агентов на свойства слоёв CIGS было предпринято в работе [19] ме-



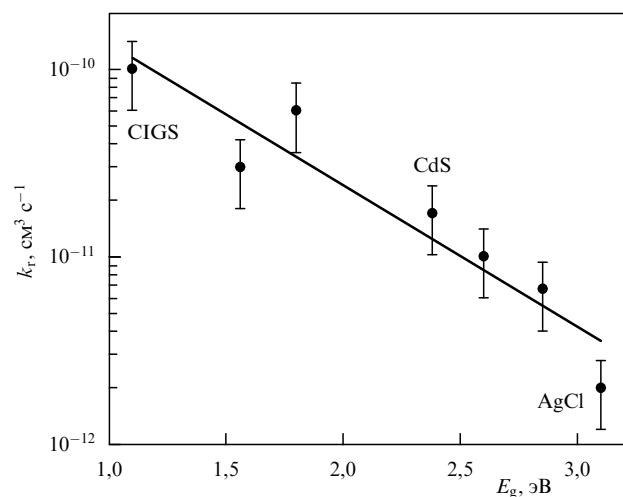


Рис. 20. Зависимость константы скорости бимолекулярной электронно-дырочной рекомбинации,  $k_T$ , от ширины запрещённой зоны  $E_g$  [148–150].

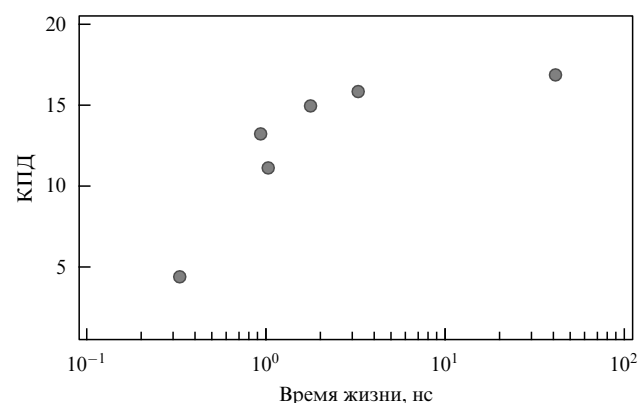


Рис. 21. Изменение КПД солнечного элемента и времени жизни электронов в CIGS при одинаковом воздействии на образцы агрессивной среды [19].

тодом время-разрешённой фотолюминесценции (Time-Resolved PhotoLuminescence — TRPL). Была обнаружена сильная деградация свойств "голых" плёнок  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  при экспонировании на воздухе или хранении в закрытых боксах с сухим азотом. Неэкспонированные образцы плёнок в преобразователях показывали хорошие фотovoltaические характеристики, небольшие скорости рекомбинации,  $< 10^3 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ , и времена жизни более 50 нс. Воздействие на плёнки внешних факторов приводило к постепенному снижению как КПД солнечных элементов, использующих эти плёнки, так и времени жизни электронов, определявшегося по кинетике спада фотолюминесценции. Обнаруженная корреляция этих величин показана на рис. 21.

### 6.3. Влияние размеров областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей на время жизни электронов и проводимость в поликристаллических слоях $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S}, \text{Se})_2$

Попытка изучить внутреннюю структуру зёрен была предпринята в [155, 156]. Образцы готовились разными методами с разными размерами областей когерентного рассеяния (ОКР), определяемыми по данным рентгенофазового анализа (РФА, табл. 2). Спады микроволновой

Таблица 2. Размеры ОКР в синтезированных поликристаллических слоях CIGS [155]

Номер образца	Метод синтеза	Размер ОКР, нм
1	Ампульный метод	117
2	Магнетронное распыление	65
3	Термическое напыление	28
4		27
5		24
6	Интерметаллические прекурсоры	25
7		18

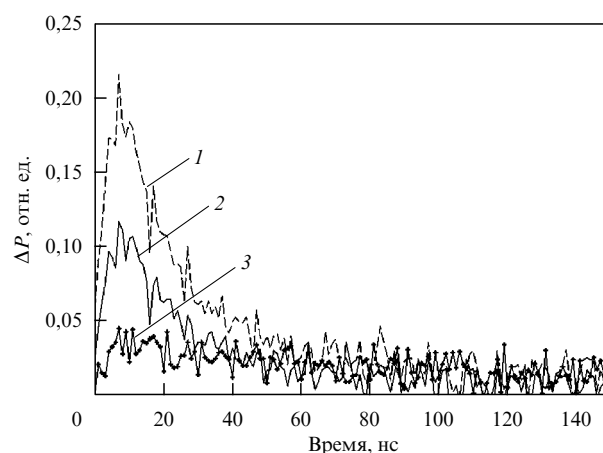


Рис. 22. Спады микроволновой фотопроводимости в CIGS при трёх интенсивностях света:  $4 \times 10^{14}$  (1),  $2,3 \times 10^{14}$  (2),  $2,1 \times 10^{13}$  (3) фотон  $\text{см}^{-2}$  [155].

фотопроводимости  $\Delta P$  при 20-кратном изменении интенсивности света для образца № 5 показаны на рис. 22. Можно видеть, что характеристические времена спадов находятся в пределах  $\tau_{1/2} = 10\text{--}40 \text{ нс}$ , причём при высоких экспозициях величины  $\tau_{1/2}$  приближаются к предельному времени разрешения прибора, равному 10 нс. Полученные значения  $\tau_{1/2}$  в образцах табл. 2 — существенно меньше по сравнению с данными [146] — указывают на влияние размеров кристаллитов на время жизни избыточных электронов.

Температурная зависимость величины  $\tau_{1/2}$  была аррениусовской с энергией активации  $E \approx 0,028 \text{ эВ}$  (для образца № 5 в табл. 2). Данное значение близко к тепловой энергии  $k_B T \sim 0,025 \text{ эВ}$  при комнатной температуре, что вполне коррелирует с результатом расчёта [157] положения акцепторного уровня (0,03 эВ), создаваемого вакансией меди вблизи валентной зоны. Эти данные согласуются также с результатами исследований фотолюминесценции CIGS при  $T = 20 \text{ К}$  [158]. Естественно связать существенное уменьшение характеристического времени спада фотопроводимости при уменьшении размеров кристаллитов с захватом электронов вблизи границ ОКР и последующей рекомбинацией захваченного электрона с подвижной дыркой.

В случае дисперсной среды, в момент, когда носитель тока теряет свою подвижность из-за захвата акцептором (или вследствие рекомбинации) или в результате дости-

жения границы области и останавливается, его вклад в электрический ток становится равным нулю. Это свойство дипольного момента использовано в [155, 156] для качественного описания импульсной фотопроводимости дисперсной среды путём применения простейшей молекулярно-кинетической модели, в которой проводимость выражается как

$$\sigma = q^2 \frac{n}{m} \tau. \quad (15)$$

Здесь  $q$  — элементарный заряд,  $n$  и  $m$  — концентрация и масса носителей соответственно,  $\tau$  — время свободного пробега носителей. Процессы гибели носителей заряда по отношению к их участию в проводимости можно характеризовать соответственно объёмным временем жизни  $\tau_b$  (захват и рекомбинация в объёме) и временем пролёта носителей к границе фрагмента дисперсной среды,  $\tau_d$ . Скорость гибели подвижных носителей тока можно выразить как

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_d}. \quad (16)$$

При условии  $\tau_d \ll \tau_b$  (чистое вещество, совершенная кристаллическая структура) получаем:

$$\sigma = q^2 \frac{n}{m} \tau_d = q^2 \frac{n}{m} \frac{d}{\mu_d E}. \quad (17)$$

Из выражения (17) видно, что в модели с постоянным электрическим полем следует ожидать линейной зависимости проводимости от размеров высокопроводящих фрагментов дисперсной среды (как показано на рис. 23 штриховой линией). На рисунке 23 по оси ординат отложено произведение амплитуды фотоотклика и времени полуспада,  $\Delta P_{\max} \tau_{1/2}$  из-за недостаточного временного разрешения установки для измерения спада фотоотклика, полученного на образцах с малыми размерами  $d$ . Результаты применения более точной времяпролётной модели, учитывающей переменное поле [156, 159], представлены на рис. 23 сплошной линией.

В заключение раздела отметим, что учёт роли межзёрнистых границ, как и границ ОКР, оказывается принципиально важным при разработке солнечных преобразо-

вателей на основе CIGS. Роль границ проявляется не только в снижении дрейфовой подвижности и времени жизни носителей заряда вследствие увеличения потенциальных барьеров для движения носителей и увеличения скорости поверхностной рекомбинации, но она оказывается принципиально важной для фотовольтаических характеристик и процессов деградации свойств солнечных преобразователей при воздействии внешних факторов.

## 7. Материалы для буферного слоя и устройство контактов

### 7.1. Буферный слой

Как уже отмечалось в начале обзора, в качестве буферного слоя чаще всего используют тонкие слои CdS. Как правило, тонкие плёнки этого соединения получают методом химического жидкофазного осаждения [160–162]. Несмотря на распространённость таких слоёв, они имеют ряд недостатков [163], основной из них — относительно низкое значение ширины запрещённой зоны CdS ( $E_g = 2,4$  эВ). Для устранения указанной проблемы в последнее десятилетие активно ведутся работы по замене CdS слоями с большей шириной запрещённой зоны. Были разработаны и исследованы новые виды буферных слоёв на основе цинка и ряда альтернативных соединений [164–176], в частности, ZnO и ZnS [177, 178], а также  $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4$ . За счёт большой ширины запрещённой зоны данные типы полупроводниковых плёнок пропускают свет в ближней УФ-области, увеличивая эффективность использования солнечного спектра. В большей части работ для формирования перехода используют CBD-метод, но одновременно ведутся эксперименты и с другими методами.

Ещё один недостаток буферных слоёв CdS — относительно высокая токсичность. Поэтому в мире активно ведутся исследования возможности использования малотоксичных альтернатив — плёнок нестехиометрического сульфида индия, сульфида цинка и др. [179–182]. В стадии лабораторных разработок находятся более сложные типы буферных слоёв на основе плёнок  $\text{Zn}(\text{S}, \text{O}, \text{OH})_x$ , которые выращиваются с использованием CBD-технологии [183]. Процесс осаждения качественной плёнки на основе ZnS на поверхности CIGS чувствителен к целому ряду факторов и сталкивается с рядом сложностей [184]. Поэтому при разработке методов осаждения соединений на основе ZnS требуется особый контроль структурных, оптических и фотоэлектрических свойств материала на всех стадиях его получения.

### 7.2. Материалы "окна" и фронтальный электрод

Наиболее распространённым материалом для слоя окна (см. рис. 1) является легированный ZnO ( $E_g = 3,30 - 3,52$  эВ) [185, 186]. В том случае, когда в качестве материала буферного слоя используется более широкозонное соединение, например ZnS ( $E_g = 3,6$  эВ), приемлемая эффективность солнечной батареи может быть достигнута путём использования в качестве материала окна плёнок с  $E_g > 3,6$  эВ, таких как твёрдые растворы  $\text{ZnO}-\text{MgO}$  [187]. Для получения плёнок ZnO или  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ , как правило, применяется высокочастотное магнетронное распыление, а также реактивное магне-

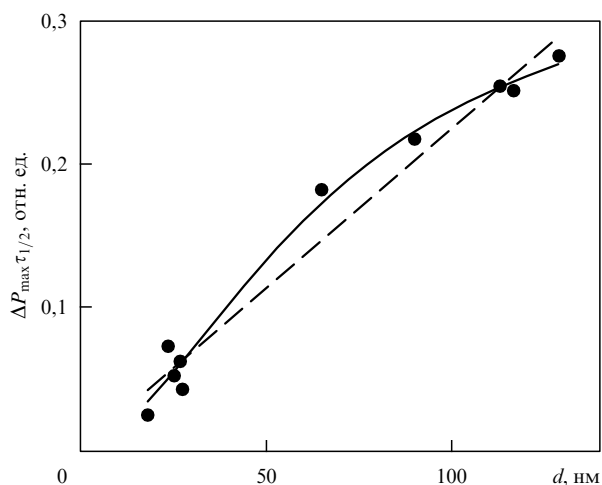


Рис. 23. Зависимость произведения  $\Delta P_{\max} \tau_{1/2}$  от размеров ОКР: точки — данные из [156], штриховая прямая линия — для справки, сплошная кривая — результат аппроксимации данных [159].

тронное распыление [186, 188]. Кроме того, есть работы, в которых плёнки ZnO получают жидкофазными методами, такими как CBD или электрохимическое осаждение [189, 190]. Толщина слоя окна лежит в диапазоне 50–150 нм. Для создания эффективного солнечного элемента необходимо согласование толщин буферного слоя и окна [191].

В качестве верхнего контакта солнечной батареи используют ZnO, содержащий около 2 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aluminum–Zinc Oxide, AZO). Этот материал в виде тонкой плёнки (300–600 нм) пропускает не менее 85 % света в видимой области спектра [192] и имеет удельное сопротивление порядка  $10^{-3}$  Ом см [193]. Реже используются плёнки твёрдых растворов  $\text{ZnO}-\text{Ga}_2\text{O}_3$  [194, 195]. Для создания верхнего контакта, как правило, используется высокочастотное магнетронное распыление [196]. Реже используется реактивное магнетронное распыление или магнетронное распыление на постоянном токе [193, 197].

Далее на солнечный элемент наносят контактную сетку: 50 нм Ni/1–3 мкм Al. Конфигурация сетки зависит от сопротивления слоя AZO, которое, в свою очередь, определяется толщиной плёнки и методом её получения. Последним слоем солнечной батареи является просветляющее покрытие — тонкий слой  $\text{MgF}_2$ .

Для капсулирования применяют вакуумное ламинирование типа стекло-стекло.

### 7.3. Нижний электрод и подложки

Изготовление солнечного элемента на основе CIGS начинается с осаждения слоя Mo на стеклянную или гибкую подложку [198–200]. Свойства слоя молибдена и подложки оказывают сильное влияние на конечные свойства солнечного элемента. Подложка должна выдерживать температуру до 550 °C при селенизации прекурсоров, не реагировать ни с Mo, ни с CIGS [201], быть стабильной к окружающей среде, механически прочной и иметь близкий коэффициент термического расширения с Mo и CIGS ( $4,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [202]).

В качестве подложек используют стёкла и гибкие полимерные или металлические плёнки. При использовании Na-содержащих стёкол важно учитывать, что диффузия Na в поглощающий слой усиливает рост зёрен и увеличивает концентрацию дырок. Однако, для того чтобы обеспечить стабильность свойств СЭ, многие фирмы используют блокирующие слои  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Боросиликатные стёкла обеспечивают большую стабильность, но они увеличивают конечную стоимость элементов.

Естественный интерес разработчиков ТСЭ — заменить тяжёлые и хрупкие стеклянные подложки более лёгкими и гибкими. Металлические подложки (Al, Ti, нержавеющая сталь, сплав ковар) хороши с точки зрения температурной стабильности, но требуют создания барьерных слоёв для предотвращения диффузии атомов металлов в поглощающий слой [203]. Меньше всех на молибденовый слой влияют титан и сплав ковар. На титане достигнуты значения КПД, равные 17,4 % [204], 17,7–17,9 % [205, 206], на цирконии — 17,7 % [204], на нержавеющей стали — 17,5 % [207]. В работе [208] для предотвращения диффузии ионов Fe из нержавеющей стали в поглощающий слой применили барьерный слой Ti/TiN.

Полимерные слои менее стойкие к воздействию высоких температур, но при этом они не требуют наличия барьерных слоёв и имеют более гладкую поверхность

[209]. На полиимидной подложке достигнуты КПД, равные 14,1 % [210], 20,4 % [211]. Осаждение Mo на такую подложку немного сгибает слой, но эта проблема решается несколькими способами, в частности, осаждением Mo на обратную сторону подложки [212]. В таких ТСЭ Na добавляют либо испарением NaF в процессе осаждения поглощающего слоя [213–216], либо осаждением NaF поверх поглощающего слоя с последующим дополнительным отжигом [217].

Основной метод получения молибденовых слоёв — двухстадийное магнетронное распыление на постоянном токе [218]. В качестве рабочего газа используется аргон высокой чистоты. Первый слой (рис. 24) толщиной около 100 нм наносится при остаточном давлении  $p \geq 10^{-2}$  мм рт.ст. и высокой мощности магнетрона. При таких условиях образуется молибден пористой структуры, имеющий хорошую адгезию на стекле. Однако удельное сопротивление такого слоя сравнительно высоко. Для создания слоёв с низким удельным сопротивлением изменяют рабочее давление в камере до  $1 \times 10^{-3}$ – $10^{-2}$  мм рт.ст. При таких условиях образуется слой с колончатой структурой и низким слоевым сопротивлением ( $0,2 \text{ Ом см}^{-2}$ ). На рисунке 24 приведена структура таких слоёв.

В работах [219, 39] исследовали влияние мощности магнетрона и рабочего давления газа в камере на скорость осаждения Mo-плёнки. Скорость осаждения увеличивалась с увеличением рассеиваемой мощности, но уменьшалась с увеличением давления в камере. Самый высокий темп осаждения ( $15,1 \text{ нм мин}^{-1}$ ) для Mo-плёнки достигнут при мощности 1200 Вт и рабочем давлении 0,15 Па. Достигнутое самое низкое сопротивление  $3,7 \times 10^{-5}$  Ом см приписано плотной упаковке в плёнке больших зёрен. Высокая эффективность 12,5 % получалась на солнечных батареях на основе CIGS с Mo-электродами, приготовленными при мощности магнетрона 1200 Вт и низких рабочих давлениях. При дальнейшей оптимизации материалов и параметров устройств была достигнута эффективность 15,2 %.

Имеется основание предполагать, что успехи с применением Mo в качестве нижнего контакта по сравнению с другими альтернативами [220, 221] обусловлены тем, что в процессе образования контакта  $\text{Mo/Cu(In, Ga)Se}_2$  образуется слой  $\text{MoSe}_2$ , который обеспечивает омический контакт [212, 222–224]. С точки зрения создания солнечных элементов на основе CIGS свойства молибдена уникальны. Молибденовый слой термически устой-

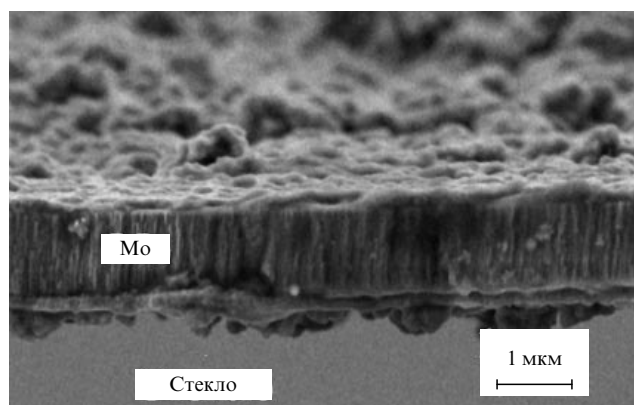


Рис. 24. Структура молибденового слоя.

чив и достаточно инертен к реактивной среде, используемой во время процесса осаждения и селенизации CIGS. Молибденный слой важен также для контроля диффузии натрия от стеклянной подложки к поглощающему слою [225]. Кроме того, натрий, диффундируя к границам зерна, катализирует кислородонасыщение и пассивирование вакансий Se [226], способствует формированию  $\text{MoSe}_2$  (или  $\text{MoS}_2$ ) [201, 209, 227], играет определённую роль в росте  $\text{Cu(In, Ga)Se}_2$  и обеспечивает высокую адгезию полупроводника к подложке [228].

## 8. Заключение

Как показывает анализ более 200 литературных источников, проведённый в данном обзоре, КПД лабораторных образцов солнечных элементов на основе гетеропереходов CIGS/CdS может превышать 20 %. Это сравнимо с эффективностью лучших устройств на основе кремния. Однако следует заметить, что увеличение КПД в течение последней декады было небольшим, примерно 2–3 %, хотя теоретический предел для однокаскадных элементов лежит в области 30 %. Этот факт замедления роста показателей, конечно, не остался без внимания исследователей, что в последние годы привело к относительному росту доли фундаментальных исследований по сравнению с прикладными. Методами численного моделирования в ряде случаев удалось объяснить успех отдельных способов синтеза ТСЭ. Большое внимание было уделено процессам гибели избыточных носителей заряда, роли градиентов концентраций элементов In, Ga, S, роли диффузии Na из подложки, влиянию пограничного слоя  $\text{MoS}_2$  и другим вопросам.

Тем не менее, по-видимому, наиболее актуальным вопросом на данном этапе является цена тонкоплёночных солнечных элементов. Это важно также потому, что упомянутые рекордные показатели достигнуты при использовании дорогостоящего и плохо масштабируемого вакуумного метода. Альтернативой этому методу являются жидкофазные методы, в частности электрохимическое осаждение. В настоящее время рекордные КПД солнечных элементов, полученных по невакуумной технологии, составляют примерно 10 %, что в два раза меньше рекордных показателей образцов, полученных вакуумными методами. Однако, учитывая, что ожидаемая стоимость производства солнечных элементов невакуумными методами будет в несколько раз меньше, чем при использовании вакуумной технологии, неудивительно, что исследования в этом направлении ведут практически все основные фирмы-производители солнечных элементов. Это вселяет надежду, что прорывные результаты в этой области будут получены в ближайшее десятилетие.

Авторы выражают свою признательность С.М. Алдошину за постоянный интерес к работе и ценные советы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-08-01234.

## Список литературы

- Green M A, in *Solar Cell Materials. Developing Technologies* (Eds G Conibeer, A Willoughby) (Chichester: Wiley, 2014) p. 84
- Zhao J et al. *Appl. Phys. Lett.* **73** 1991 (1998)
- Shockley W, Queisser H J. *J. Appl. Phys.* **32** 510 (1961)
- Миличко В А и др. *УФН* **186** 801 (2016); Milichko V A et al. *Phys. Usp.* **59** 727 (2016)
- Schropp R E, in *Solar Cell Materials. Developing Technologies* (Eds G Conibeer, A Willoughby) (Chichester: Wiley, 2014) p. 112
- Ghannam M, Abdulraheem Y, Shehada G *Solar Energy Mater. Solar Cells* **145** 423 (2016)
- Ekins-Daukes N J, in *Solar Cell Materials. Developing Technologies* (Eds G Conibeer, A Willoughby) (Chichester: Wiley, 2014) p. 144
- Ракитин В В, Новиков Г Ф *Ученые химики* **86** 99 (2017); Rakitin V V, Novikov G F *Russ. Chem. Rev.* **86** 99 (2017)
- Николенко Л М, Разумов В Ф *Ученые химики* **82** 429 (2013); Nikolenko L M, Razumov V F *Russ. Chem. Rev.* **82** 429 (2013)
- Hoth C et al., in *Solar Cell Materials. Developing Technologies* (Eds G Conibeer, A Willoughby) (Chichester: Wiley, 2014) p. 282
- Зарецкая Е П и др. *ЖТФ* **70** (10) 141 (2000); Zaretskaya E P et al. *Tech. Phys.* **45** 1371 (2000)
- Paire M et al., in *Solar Cell Materials. Developing Technologies* (Eds G Conibeer, A Willoughby) (Chichester: Wiley, 2014) p. 215
- Horowitz K A W, Fu R, Woodhouse M *Solar Energy Mater. Solar Cells* **154** 1 (2016)
- Baek E R et al. *Current Appl. Phys.* **11** S76 (2011)
- Chirilă A et al. *Nature Mater.* **10** 857 (2011)
- Dhere N G *Solar Energy Mater. Solar Cells* **95** 277 (2011)
- Repins I et al. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **16** 235 (2008)
- von Roedern B, Ullal H S, in *Proc. of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 11–16 May 2008, San Diego, CA, USA Vol. 1* (Piscataway, NJ: IEEE, 2008) p. 161
- Metzger W K et al. *Thin Solid Films* **517** 2360 (2009)
- Schumann B et al. *Kristall Technik* **16** 71 (1980)
- Lee J W, Cohen J D, Shafarman W N *Thin Solid Films* **480–481** 336 (2005)
- Schroeder D J et al. *J. Appl. Phys.* **83** 1519 (1998)
- Novikov G F et al. *J. Renewable Sustainable Energy* **4** 011604 (2012)
- Metzger W K *J. Appl. Phys.* **103** 094515 (2008)
- Miles R W, Zoppi G, Forbes I *Mater. Today* **10** (11) 20 (2007)
- Dhere N G *Solar Energy Mater. Solar Cells* **91** 1376 (2007)
- Гременок В Ф, Тиванов М С, Залесский В Б *Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов* (Минск: Издательский центр БГУ, 2007)
- Новоселова А В, Лазарев В Б (Отв. ред.) *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ* (М.: Наука, 1978) с. 339
- Гременок В Ф и др. *ФТП* **36** 360 (2002); Gremenok V F et al. *Semiconductors* **36** 340 (2002)
- Park J S et al. *J. Appl. Phys.* **87** 3683 (2000)
- Souilah M et al. *J. Solid State Chem.* **183** 2274 (2010)
- Rudmann D, Thesis of a Dissertation for the degree of Doctor of Sciences (Zürich: Swiss Federal Institute of Technology, 2004)
- Khoshsirat N et al. *Optik* **126** 681 (2015)
- Brown G et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 022104 (2010)
- Tsai W-T et al., in *23rd Photovoltaic Science and Engineering Conf., PVSEC-23, Taiwan, China, October 28–November 1, 2013*, p. 21
- Shafarman W, Stolt L, in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering* (Eds A Luque, S Hegedus) (Hoboken, NJ: Wiley, 2006) p. 54
- Wagner S, Bridenbaugh P M *J. Cryst. Growth* **39** 151 (1997)
- Ishizuka S et al. *J. Appl. Phys.* **106** 034908 (2009)
- Marudachalam M et al. *J. Appl. Phys.* **82** 2896 (1997)
- Bekker J et al. *Thin Solid Films* **431–432** 116 (2003)
- Уханов Ю И *Оптические свойства полупроводников* (М.: Наука, 1977)
- Fahrenbruch A L, Bube R H *Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion* (New York: Academic Press, 1983); Пер. на русск. яз.: Фаренбрух А, Бьюб Р *Солнечные элементы: Теория и эксперимент* (М.: Энергоатомиздат, 1987)
- Sites J R, Subcontract Report NREL/SR-520-44811 (2009); <http://www.nrel.gov/docs/fy09osti/44811.pdf>
- Smith A, Dutton D J. *Phys. Chem. Solids* **22** 351 (1961)
- Jackson P et al. *Phys. Status Solidi RRL* **9** 28 (2015)
- Рудь В Ю и др. *ФТИ* **46** 231 (2012); Rud V Y et al. *Semiconductors* **46** 221 (2012)
- Zachmann H et al. *Thin Solid Films* **517** 2209 (2009)
- Bai T R et al. *J. Alloys Compounds* **646** 532 (2015)
- Congkang X et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **117** 357 (2013)

50. Venkatachalam M et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **92** 571 (2008)
51. Moharram A H, Hafiz M M, Salem A *Appl. Surf. Sci.* **172** 61 (2001)
52. Young M S et al. *Current Appl. Phys.* **15** 18 (2015)
53. Sunghun J et al. *Current Appl. Phys.* **10** 990 (2010)
54. Гапанович М В и др. *Неорг. матер.* **50** 836 (2014); Gapanovich M V et al. *Inorg. Mater.* **50** 775 (2014)
55. Oishi K et al. *Thin Solid Films* **517** 1449 (2008)
56. Ito K, Nakazawa T *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** 2094 (1988)
57. Tanaka T et al. *J. Phys. Chem. Solids* **66** 1978 (2005)
58. Moriya K, Tanaka K, Uchiki H *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** 5780 (2007)
59. Moriya K, Tanaka K, Uchiki H *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 602 (2008)
60. Katagiri H et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **49** 407 (1997)
61. Katagiri H et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **65** 141 (2001)
62. Kang S et al. *J. Alloys Compounds* **563** 207 (2013)
63. Liao K-H et al. *Appl. Surf. Sci.* **263** 476 (2012)
64. Seol J-S et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **75** 155 (2003)
65. Singh U P, Patra S P *Int. J. Photoenergy* **2010** 19 (2010)
66. Pethe S, Thesis for the Degree of Master of Science (Tampa, FL: Univ. of South Florida, 2004)
67. Гапанович М В и др., Патент РФ № 2567191 (2015)
68. Marudachalam M et al. *Appl. Phys. Lett.* **67** 3978 (1995)
69. Nakada T, Kunioka A *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L1065 (1998)
70. Calixto M E et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **59** 75 (1999)
71. Yeh M-H et al. *Solar Energy* **125** 415 (2016)
72. Бочарова С И и др. *Росс. нанотехнологии* **8** (5–6) 16 (2013); Bocharova S I et al. *Nanotechnol. Russ.* **8** 292 (2013)
73. Dhanam M et al. *Phys. Status Solidi A* **191** 149 (2002)
74. Lincot D et al. *Solar Energy* **77** 725 (2004)
75. Ribeaucourt L et al. *Thin Solid Films* **519** 7241 (2011)
76. Lai Y et al. *Electrochim. Acta* **54** 3004 (2009)
77. Bocharova S I et al., in *5th Photovoltaic Technical Conf., Aix-en-Provence, France, May 21–23, 2014*, p. D-1-1
78. Jadhav H S et al. *Appl. Surf. Sci.* **268** 391 (2013)
79. Long F et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **152** 012074 (2009)
80. Гапанович М В и др. *Конденсированные среды и межфазные границы* **13** 413 (2011)
81. Bhattacharya R N et al. *App. Phys. Lett.* **75** 1431 (1999)
82. Yeh M-H et al. *Solar Energy* **132** 547 (2016)
83. Bhattacharya R N *Solar Energy Mater. Solar Cells* **113** 96 (2013)
84. Tanaka K et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **93** 583 (2009)
85. Mitzi D B et al. *Adv. Mater.* **20** 3657 (2008)
86. Uhl A R, Romanyuk Y E, Tiwari A N *Thin Solid Films* **519** 7259 (2011)
87. Ehrhardt M et al. *Appl. Surf. Sci.* **278** 319 (2013)
88. Liu C P, Chuang C L *Powder Technol.* **229** 78 (2012)
89. Marudachalam M et al. *J. Appl. Phys.* **82** 2896 (1997)
90. Chen J S et al. *Solar Cells* **30** 451 (1991)
91. Liu W et al. *J. Phys. D* **42** 125303 (2009)
92. Kinoshita A et al. *Phys. Status Solidi C* **3** 2539 (2006)
93. Liu W et al. *Thin Solid Films* **519** 244 (2010)
94. Baek E R et al. *Current Appl. Phys.* **11** S76 (2011)
95. Chantana J et al. *Renewable Energy* **76** 575 (2015)
96. Lin T-Y et al. *Nano Energy* **19** 269 (2016)
97. Bouttemy M et al. *Thin Solid Films* **519** 7207 (2011)
98. Liu W et al. *Semicond. Sci. Technol.* **24** 035019 (2009)
99. Alberts V, Klenk M, Bucher E *Solar Energy Mater. Solar Cells* **64** 371 (2000)
100. Jackson P et al. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **19** 894 (2010)
101. Green M A et al. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **19** 84 (2011)
102. Otte K et al. *Thin Solid Films* **511–512** 613 (2006)
103. Gorji N E, Reggiani U, Sandrolini L *Solar Energy* **86** 920 (2012)
104. Hayashi T et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **93** 922 (2009)
105. Lundberg O, Edoff M, Stolt L *Thin Solid Films* **480–481** 520 (2005)
106. Gorji N E et al. *Int. J. Eng. Technol.* **4** 573 (2012)
107. Dullweber T et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **67** 145 (2001)
108. Decock K, Lauwaert J, Burgelman M *Energy Procedia* **2** 49 (2010)
109. Acevedo A M *Energy Procedia* **2** 169 (2010)
110. Rockett A *Thin Solid Films* **361–362** 330 (2000)
111. Song J et al. *Solid-State Electron.* **48** 73 (2004)
112. Frisk C et al. *J. Phys. D* **47** 485104 (2014)
113. Green M A *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **17** 57 (2009)
114. Pawlowski M et al. *Thin Solid Films* **535** 336 (2013)
115. Murata M et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 04ER14 (2014)
116. Kuo S-Y et al. *Int. J. Photoenergy* **2014** 186579 (2014)
117. Hirai Y, Kurokawa Y, Yamada A *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** 012301 (2014)
118. Knecht R et al. *Phys. Status Solidi A* **210** 1392 (2013)
119. Burgelman M, Marlein J, in *Proc. of References the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition, 1–5 September 2008, Valencia, Spain*, p. 2151
120. Saadat M, Moradi M, Zahedifar M *Superlatt. Microstruct.* **92** 303 (2016)
121. Müller M et al. *Thin Solid Films* **535** 270 (2013)
122. Rega N et al. *Thin Solid Films* **480–481** 286 (2005)
123. Wei S-H, Zhang S B, Zunger A *Appl. Phys. Lett.* **72** 3199 (1998)
124. Couzinié-Devry F, Barreau N, Kessler J *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **19** 527 (2011)
125. Drobiazg T et al., in *39th Photovoltaic Specialists Conf. IEEE, PVSC, Tampa, FL, USA, 16–21 June 2013*, p. 2572
126. Orgis T, Maiberg M, Scheer R J *Appl. Phys.* **114** 214506 (2013)
127. Bosio A, Romeo A (Eds) *Thin Film Solar Cells: Current Status and Future Trends* (New York: Nova Sci. Publ., 2011) p. 103
128. Lincot D, Ortega-Borges R, Froment M *Philos. Mag. B.* **68** 185 (1993)
129. Dhanam M et al. *Phys. Status Solidi A* **191** 149 (2002)
130. Tseng B-H et al. *J. Appl. Phys.* **67** 2637 (1990)
131. Möller H J *Semiconductors for Solar Cells* (Boston: Artech House, 1993) p. 339
132. Seto J Y W *J. Appl. Phys.* **46** 5247 (1975)
133. Persson C, Zunger A *Phys. Rev. Lett.* **91** 266401 (2003)
134. Siebentritt S et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 146601 (2006)
135. Dirnstorfer I et al. *Phys. Status Solidi A* **168** 163 (1998)
136. Siebentritt S *Solar Energy Mater. Solar Cells* **95** 1471 (2011)
137. Yan Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 121904 (2005)
138. Stanber B J, in *Proc. of the 31st IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 3–7 January 2005, Lake Buena Vista, FL, USA*, p. 355
139. Reislöhner U, Ronning C *Appl. Phys. Lett.* **100** 252111 (2012)
140. Gray J L, Schwartz R J, Lee Y L, Subcontract Report NREL/TP-451-6398 (Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory, 1994); <http://nrel.ipac.dynixasp.com/>
141. Scheer R, Wilhelm M, Lewerenz H J *J. Appl. Phys.* **66** 5412 (1989)
142. Nishitani M et al. *J. Appl. Phys.* **82** 3572 (1997)
143. Taretto K, Rau U J *Appl. Phys.* **103** 094523 (2008)
144. Gloeckler M, Sites J R, Metzger W K *J. Appl. Phys.* **98** 113704 (2005)
145. Ahrenkiel R K, Keyes B M, Levi D L, in *Proc. of the 13th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf., PVSEC, Florence, Italy, 1995*, p. 917
146. Novikov G F et al. *J. Renewable Suistandable Energy* **4** 011604 (2012)
147. Новиков Г Ф, Маринин А А, Рабенек Е В *ПТЭ* (2) 83 (2010); Novikov G F, Marinin A A, Rabenok E V *Instrum. Exp. Tech.* **53** 233 (2010)
148. Бочаров К В "Влияние химического состава и дефектов кристаллической решетки на процессы захвата и рекомбинации избыточных носителей тока в полупроводниках A<sup>1</sup>B<sup>VI</sup>, A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>, A<sup>1</sup>B<sup>III</sup>C<sup>VI</sup>III", Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Черноголовка: ИПХФ РАН, 2012)
149. Голованов Б И "Исследования рекомбинационных процессов в микродисперсных галогенидах серебра методом СВЧ-фотопроводимости", Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (Черноголовка: ИПХФ РАН, 2002)
150. Радычев Н А, Новиков Г Ф *Изв. РАН, сер. хим.* **55** 740 (2006); Novikov G F, Radychev N A *Russ. Chem. Bull.* **55** 756 (2007)
151. Coyle D *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **21** 156 (2013)
152. Del Cueto J A et al., in *Proc. of the 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf., 11–16 May 2008 Vol. 1* (Piscataway, NJ: IEEE, 2009) p. 1
153. Theelen M et al. *Thin Solid Films* **565** 149 (2014)
154. Theelen M et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **141** 49 (2015)
155. Бочаров К В и др. *ФТП* **47** 310 (2013); Bocharov K V et al. *Semiconductors* **47** 335 (2013)
156. Novikov G F, Bocharov K V *Phys. Express* **4** 21 (2014)
157. Zhang S B et al. *Phys. Rev. B* **57** 9642 (1998)



158. Медведкин Г А и др. *ФТП* **35** 1385 (2001); Medvedkin G A et al. *Semiconductors* **35** 1329 (2001)
159. Novikov G F J. *Renewable Sustainable Energy* **7** 011204 (2015)
160. Salazar Y A et al. *Brazilian J. Phys.* **36** 1058 (2006)
161. Contreras M A et al. *Thin Solid Films* **403** 204 (2002)
162. Zinoviev K V, Zelaya-Angel O *Mater. Chem. Phys.* **70** 100 (2001)
163. Schwartz C et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **149** 275 (2016)
164. Bhattacharya R N, Ramanathan K. *Solar Energy* **77** 679 (2004)
165. Nakada T, Mizutani M *Jpn. J. Appl. Phys.* **41** L165 (2002)
166. Bhattacharya R N, Contreras M A, Teeter G *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** L1475 (2004)
167. Ahn B T et al. *Pure Appl. Chem.* **80** 2091 (2008)
168. Bayon R, Herrero J *Appl. Surf. Sci.* **158** 49 (2000)
169. Kushiya K et al. *Thin Solid Films* **517** 2108 (2009)
170. Nakada T, Hongo M, Hayashi E *Thin Solid Films* **431–432** 242 (2003)
171. Ennaoui A et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **67** 31 (2001)
172. Islam M M et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **93** 970 (2009)
173. Fang X S et al. *J. Mater. Sci. Technol.* **24** 520 (2008)
174. Bhattacharya R N et al. *J. Phys. Chem. Solids* **66** 1862 (2005)
175. Ichiboshi A et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **90** 3130 (2006)
176. Long F et al. *Chem. Phys. Lett.* **462** 84 (2008)
177. Fang X S et al. *J. Mater. Chem.* **18** 509 (2008)
178. Fang X et al. *Adv. Mater.* **21** 2034 (2009)
179. Spiering S et al. *Thin Solid Films* **582** 328 (2015)
180. Ummartyotin S, Infahsaeng Y *Renewable Sustainable Energy Rev.* **55** 17 (2016)
181. Kobayashi T, Li Kao Z J, Nakada T *Solar Energy Mater. Solar Cells* **143** 159 (2015)
182. El-Nahass M M et al. *Physica B* **425** 23 (2013)
183. Nakada T et al., in *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conf., Valencia, Spain, 2008*, p. 2175
184. Kushiya K et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 4383 (1996)
185. Sang B et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **75** 179 (2003)
186. Purohit A et al. *Opt. Mater.* **49** 51 (2015)
187. Witte W, Hariskos D, Powalla M *Thin Solid Films* **519** 7549 (2011)
188. Работкин С В "Нанесение прозрачных проводящих покрытий на основе оксида цинка методом магнетронного распыления", Дисс. ... канд. техн. наук (Томск: Институт сильноточной электроники, 2009)
189. Chu D et al. *Phys. Status Solidi A* **206** 718 (2009)
190. Chatman S, Ryan B J, Poduska K M *Appl. Phys. Lett.* **92** 01203 (2008)
191. Sim H et al. *J. Semicond. Technol. Sci.* **15** 267 (2015)
192. Islam M M et al. *Appl. Surf. Sci.* **257** 4026 (2011)
193. Lee S et al. *Mater. Lett.* **85** 88 (2012)
194. Yilmaz M *Mater. Sci. Semicond. Process.* **40** 99 (2015)
195. Hwang Y et al. *J. Phys. Chem. Solids* **87** 122 (2015)
196. Yasui K et al. *Mater. Sci. Eng. B* **148** 26 (2008)
197. Ji Z, Mao Q, Ke W *Solid State Commun.* **150** 1919 (2010)
198. Gordillo G, Grizalez M, Hernandez L C *Solar Energy Mater. Solar Cells* **51** 327 (1998)
199. Yoon J H et al. *J. Phys. D* **44** 425302 (2011)
200. Salome P et al. *J. Phys. D* **43** 345501 (2010)
201. Kessler F, Rudmann D *Solar Energy* **77** 685 (2004)
202. Brémaud D J L "Investigation and development of CIGS solar cells on flexible substrates and with alternative electrical back contacts", Doctoral and Habilitation Theses (Zurich: ETH, 2009)
203. Martínez M A et al. *Surf. Coat. Technol.* **148** 61 (2001)
204. Ishizuka S et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 124105 (2008)
205. Pianezzi F et al. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **20** 253 (2012)
206. Nakada T et al., in *Proc. of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Hamburg, Germany, 2009*, p. 2425
207. Tuttle J R, Szalaj A, Keane J, in *Photovoltaic Specialists Conf., 2000. Conf. Record of the Twenty-Eighth IEEE, Anchorage, USA, 2000*, p. 1042
208. Liu W S et al. *J. Alloys Compounds* **631** 146 (2015)
209. Kessler F, Herrmann D, Powalla M *Thin Solid Films* **480–481** 491 (2005)
210. Rudmann D et al. *J. Appl. Phys.* **97** 084903 (2005)
211. Chirilă A et al. *Nature Mater.* **10** 857 (2011)
212. Wada T et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** L1253 (1996)
213. Powalla M, Dimmler B *Thin Solid Films* **361** 540 (2000)
214. He X et al. *J. Alloys Compounds* **658** 12 (2016)
215. Chen C C et al. *Surf. Coat. Technol.* **231** 209 (2013)
216. Lee M et al. *Appl. Surf. Sci.* **346** 562 (2015)
217. Rudmann D et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 1129 (2004)
218. Scofield J H et al. *Thin Solid Films* **260** 26 (1995)
219. Zhou D et al. *Appl. Surf. Sci.* **362** 202 (2016)
220. Kaelin M, Rudmann D, Tiwari A N *Solar Energy* **77** 749 (2004)
221. Taunier S et al. *Thin Solid Films* **480–481** 526 (2005)
222. Assmann L et al. *Appl. Surf. Sci.* **246** 159 (2005)
223. Zhu X et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **101** 57 (2012)
224. Shafarman W N, Phillips J E, in *Photovoltaic Specialists Conf., 1996., Conf. Record of the Twenty-Fifth IEEE, Anchorage, USA, 1996*, p. 917
225. Bommersbach P et al. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **21** 332 (2013)
226. Guillemoles J F et al. *Adv. Mater.* **11** 957 (1999)
227. Kohara N et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **67** 209 (2001)
228. Niki S et al. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **18** 453 (2010)

### Third generation Cu-In-Ga-(S, Se) based solar inverters

G.F. Novikov, M.V. Gapanovich

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
prosp. Akademika Semenova 1, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation  
E-mail: ngf@icp.ac.ru*

This paper reviews literature data on thin film solar cells with an absorbing quaternary layer of Cu-In-Ga-(S, Se) (CIGS). The paper considers methods of preparation of CIGS layers and discusses the chemical composition, design features and operating principles of CIGS solar cells. The bulk of recent literature reveals how research in the field is starting to change: important results are being obtained by numerically simulating processes in thin-film solar cells; element concentration gradients in the CIGS structure, the spatially nonuniform band gap distribution, and layer grain boundaries are receiving increasing research attention for their respective roles; and kinetic studies are increasing.

**Keywords:** photovoltaics, thin films, solar cells, chalcopyrites, CIGS

PACS numbers: 81.05.Hd, 84.60.Jt, 88.40.fc, 88.40.jn

Bibliography — 228 references

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **187** (2) 173–191 (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.06.037827>

*Received 23 March 2016, revised 3 June 2016*

*Physics—Uspekhi* **60** (2) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.06.037827>