

SISTEME FOTOVOLTAICE PE BAZA COMPUȘILOR BINARI CU COST REDUS DE PRODUCȚIE PE SUPORTURI FLEXIBILE

Dr., conf. univ. Tamara POTLOG

DEVELOPMENT OF FLEXIBLE SINGLE AND TANDEM II-VI-BASED HIGH EFFICIENCY THIN FILM SOLAR CELLS

The primary aim of this research project is to develop low cost photovoltaic systems. The main goal of this project is development of polycrystalline growth techniques of high efficiency CdS/CdTe and ZnSe/CdTe solar cells on polyimide substrates in different substrate configurations. Specific goals of the project are (1) increased cell efficiency to near 15% by improvements in electrical properties of the materials and reductions in window-layer absorption, (2) demonstration that cell stability can be reasonably extrapolated to several years, and (3) enhanced measurement and analysis capability in Moldova.

Scurtă prezentare a proiectului

Proiectul „FLEXSOLCELL” („Elaborarea celulelor fotovoltaice cu straturi subțiri de eficiență înaltă pe baza compușilor II-VI formate dintr-o singură joncțiune și cu mai multe joncțiuni pe suporturi flexibile”) se înscrie ca mesaj printre proiectele strategice ale Uniunii Europene, având în vedere importanța ce se acordă la acest început de mileniu tehnologiilor de producere a energiei regenerabile. Durata de desfășurare a proiectului datează cu 01.10.2009 – 1.09.2013, iar parteneri sunt Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Fizică, Universitatea de Tehnologie din Tallinn, Estonia, Departamentul „Știința Materialelor” și Universitatea Trieste, Italia, Departamentul de Inginerie Industrială.

Sub aspect logistic, proiectul prevede elaborarea unei scheme a schimbului internațional de cercetători (IRSES), acțiune „Marie Curie” care recrută, angajează sau găzduiește cercetători eligibili și care prevede finanțarea unui program multianual de schimb echivalent de cercetători între țările acoperite de Politica Europeană de Vecinătate și țările UE sau asociate la Programul Cadru 7.

Sub aspect științific, scopul principal al acestui proiect de cercetare rezidă în elaborarea de sisteme

fotovoltaice cu cost redus de producție pe Watt fie prin dezvoltarea de noi tehnologii de producere a straturilor subțiri, fie prin utilizarea materialelor puțin costisitoare. În al doilea rând, se propune utilizarea celulelor solare cu mai multe joncțiuni, în care lumina cade vertical pe planul joncțiunii, astfel depășind limita conversiei de 31% calculată teoretic pentru o celulă fotovoltaică formată dintr-o singură p-n joncțiune, valoare calculată de Shockley și Queisser în 1961. Activitățile de cercetare se centrează pe studiul și dezvoltarea de noi celule PV, precum și de noi dispozitive optoelectronice. Materialele de interes pentru sistemul PV includ compușii semiconductori II-VI sub formă de straturi subțiri, în special folosindu-se în calitate de contact frontal oxizii și ca absorbant stratul subțire de CdTe.

Proiectul își propune elaborarea și optimizarea unor tehnici de creștere a celulelor fotovoltaice cu straturi subțiri policristaline CdS/CdTe și ZnSe/CdTe pe substraturi de sticlă și poliamidă în diferite configurații. Continuarea comună a cercetărilor în vederea dezvoltării viabile a comercializării celulelor fotovoltaice pe bază de CdTe este construită pe colaborarea în domeniul cercetării, care combină cu succes fabricarea de celule fotovoltaice pe diferite căi:

- a) prin metoda volumului cvazi-închis (CSS) elaborată la Universitatea de Stat din Moldova;
- b) prin metoda depunerii din baie chimică (CBD) și cea de electrodepunere elaborate la Universitatea de Tehnologie din Tallinn;
- b) prin metoda sputtering elaborată la Universitatea din Trieste, Italia și studierea proceselor fizice atât în straturile componente, cât și în convertoarele fotovoltaice;
- c) prin expertiza mecanismului de tratare în CdCl_2 .

Obiectivele specifice ale proiectului sunt: (1) creșterea eficienței celulelor fotovoltaice pe baza telurului de cadmiu ~15% prin îmbunătățirea proprietăților electrice ale materialelor și reducerea pierderilor de la contactul fereastră-strat de absorbție, (2) demonstrarea faptului că stabilitatea în timp a celulelor fotovoltaice poate fi în mod rezonabil exploatată mai mulți ani, (3) consolidarea capacității de analiză a proprietăților fizice a straturilor subțiri prin metode moderne (XRD, EDS, TEM, SEM, spectroscopia absorbțională), precum și proprietățile convertoarelor fotovoltaice realizate în Republica Moldova prin impedanță și admitanță spectroscopică, eficiență cuantică, electroreflectanță.

Rezultate științifice

Facultatea de Fizică a USM, ca partener în cadrul proiectului, a elaborat două tipuri de convertoare fotovoltaice cu heterojoncțiuni în straturi subțiri ZnSe-CdTe, CdS-CdTe pe suport de sticlă și, în premieră, convertoare fotovoltaice CdS-CdTe pe suport flexibil de poliamidă care menține temperaturi până la 350°C. S-a elaborat un tip nou al sistemului tehnologic pentru obținerea straturilor subțiri CdS, CdTe la temperaturi joase. Straturile de CdS au o grosime de ~ 440 nm, transparență 85 % și conductibilitate $4,6 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. În urma elaborării tehnologiei optime de obținere, straturile de CdTe aveau structură cubică, rezistența $10^5 \Omega$, concentrația purtătorilor 10^{14} cm^{-3} , conductibilitate prin electroni. Tratatamentul chimic și termic conduce la modificarea conductibilității stratului CdTe și îmbunătățește parametrii fotovoltaici ai convertoarelor: curentul de scurtcircuit, tensiunea de circuit deschis și factorul de umplere. S-a constatat că randamentul de conversie depinde de parametrii materialelor precum mobilitatea purtătorilor, timpii de viață, coeficientul de absorbție, tipul și densitatea de stări de energie. De asemenea, factorii care influențează curentul de scurtcircuit și tensiunea de circuit deschis sunt legați de recombinarea și tunelarea la interfață, de pierderile la granițele cristalitelor.

Totodată, la Facultatea de Fizică a USM, datorită schimbului de cercetători din cadrul programului IRSES, s-a elaborat metoda de obținere a straturilor subțiri de CdS prin depunere din baie chimică prin care s-a atins randamentul mondial de conversie (16,5%) pentru celulele fotovoltaice CdS/CdTe. Straturile subțiri de CdS au fost depuse utilizând soluțiile: 0,1 M sulfat de cadmiu (CdSO_4); 0,1 M tiomocevină ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$); 0,7 M sulfat de amoniu ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$); 2 M de hidroxid de amoniu (NH_4OH) și NH_4Cl cu 0,1% M din molaritatea soluției de cadmiu încălzite până la 85°C și agitate cu frecvența 500 min^{-1} . Straturile au fost tratate în flux de hidrogen în intervalul de temperaturi 200°C – 450°C. Durata timpului de tratare termică a variat de la 3 min până la 120 min. Studiile SEM, EDX și XRD arată că depunerea straturilor de CdS este destul de reproductibilă și peliculele policristaline de CdS sunt alcătuite din cristalite cu dimensiunea ~40 nm, care formează granule cu mărimea ~150 nm. Structura straturilor de CdS este cubică cu direcția de orientare [111]. La temperaturile de tratare termică 400°C și 450 °C cu creșterea duratei de tratare termică de la 3 min la 120 min distanța interplanară se modifică de la 3,34 Å la 3,37 Å. După cum arată cercetarea proprietăților electrice, rezistența laterală a straturi-

lor de CdS tratate este de 8 ori mai mică față de cele obținute. Rezistivitatea straturilor de CdS variază în diapazonul $3 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm} - 30 \Omega \cdot \text{cm}$. Concentrația purtătorilor de sarcină electrică a straturilor CdS variază de la 10^{16} cm^{-3} până la 10^{19} cm^{-3} , mobilitatea purtătorilor de sarcină electrică pentru temperatura de tratare termică 200-250°C cu durata de tratare termică 60 min atinge valoarea maximă de 9.3 -9.5 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Cercetarea transmitanței și absorbției arată că în diapazonul de temperaturi și durate de tratare termică susnumite banda interzisă a straturilor de CdS se modifică de la 2,41 eV la 2.32 eV. Operarea într-un domeniu larg de temperaturi și durate de tratare termică a permis dirijarea proprietăților fizice ale straturilor de CdS, astfel fiind găsit regimul optim de depunere a acestora pentru aplicații fotovoltaice.

Deoarece structurile ZnSe-CdTe, CdS-CdTe au nepotriviri între rețele de >10%, rezultă o densitate de legături „nesatisfăcute” la interfață. Legăturile nesatisfăcute constituie centre adânci de recombinare. Cu alte cuvinte, trebuie compensate legăturile nesatisfăcute. În cazul convertorului ZnSe-CdTe, la interfață s-a depus prin evaporare termică un strat subțire de Zn urmat de o tratare termică care practic dublează curentul de scurtcircuit și, respectiv, randamentul de conversie. Optimizarea parametrilor fotovoltaici a convertorului CdS-CdTe depus pe suport de sticlă s-a realizat prin depunerea unui strat de Te între stratul de CdTe și contactul ohmic de metal, precum și tratare chimică și termică la temperatura de 420°C.

Influența granițelor intercristaline, a dimensiunilor cristalitelor asupra proprietăților fotoelectrice și fotovoltaice a fost studiată într-un șir de lucrări. S-a constatat că pentru cristalite orientate se obțin convertoare fotovoltaice a căror caracteristică curent-tensiune I-V nu este practic influențată de prezența barierelor intercristaline, înălțimea barierei pentru asemenea convertoare s-a calculat a fi egală cu 0,82 V, iar factorul diodic de ~1,87. Pentru unghiuri de deschidere mari între cristalite, se observă alterarea caracteristicilor curent-tensiune I-V și, respectiv, capacitate-tensiune C-V. Straturile subțiri de ZnSe obținute prin metoda volumului cvazi-închis sunt policristaline, au o structură polimorfă de tip wurtzite-zinc-blende. Transmitanța straturilor depinde de grosimea straturilor de ZnSe. Din dependența transmitanței de lungimea de undă s-a constatat că atunci când grosimea straturilor de ZnSe se micșorează, pragul de transmisie se deplasează în regiunea lungimilor de undă scurte, indicând faptul că banda interzisă crește. Pe baza investigațiilor complexe

caracteristică-curent-tensiune, eficiență cuantică s-a observat că parametrii fotovoltaici depind de grosimea stratului de ZnSe.

Cei mai buni parametri fotovoltaici se obțin la o grosime de aproximativ 4 μm. Randamentul de conversie atinge o eficiență de 3,3%. Prezența stratului bufer de Zn de la interfața heterojoncțiunii își aduce contribuția esențială în fotocurent (practic se dublează), atunci când grosimea acestuia este de ordinul lățimii barierei de contact. Probabil, în cazul depunerii stratului de Zn are loc diminuarea dislocațiilor și defectelor provocată de discordanța mare dintre constantele rețelei cristaline (14,3%) a straturilor componente. Celulele solare obținute în baza straturilor subțiri ZnSe/CdTe cu strat bufer la interfață indică un randament de conversie a energiei solare în energie electrică de aproximativ 7 %.

Concluzionăm:

- Au fost obținute în premieră convertoare fotovoltaice CdS-CdTe pe suport flexibil de poliamidă cu un randament de conversie de 4,2 %.

- A fost elaborată o tehnologie ieftină de mare productivitate pentru obținerea stratului nanostructurat cu bandă largă CdS – depunerea din baie chimică.

- A fost optimizată tehnologia de realizare a convertoarelor fotovoltaice CdS-CdTe pe suporturi de sticlă pe baza telurului de cadmiu. Au fost realizate convertoare fotovoltaice pe suprafețe de 1,7 cm² cu un randament de ~11%. Celulele fotovoltaice realizate pe suport de sticlă au o reproductibilitate destul de bună și ating următorii parametri fotovoltaici: curenți de scurtcircuit $J_{sc} = 23,62 \text{ mA/cm}^2$, tensiuni de circuit deschis $U_{CD} = 0,82 \text{ V}$, factorul de umplere $FF = 0,55$, randamentul de conversie $\eta \sim 11 \%$.

- Au fost obținute în premieră convertoare fotovoltaice sub formă de straturi subțiri ZnSe-CdTe cu un randament de conversie ~7%.

Rezultatele acestor cercetări pe durata anilor 2009-2011 s-au concretizat prin 18 publicații comune, dintre care o (1) publicație cu impact factor >1, nouă publicații ISSN de circulație internațională și celelalte lucrări publicate în culegeri naționale de tip A, B, C. Participarea la Expoziția europeană a creativității și inovării EUROINVENT-2011 și INVENTICA 2011 cu instalația „Module fotovoltaice pe bază de CdTe pentru consumatori de putere mică” a fost apreciată cu două medalii de aur. Participarea la cea de a 15-a ediție a Expoziției internaționale de invenții, cercetare științifică și tehnologii noi a fost apreciată cu medalia de argint.

În acest context, activitățile IRSES ale Progra-

mului Cadru 7 în continuare vor fi orientate spre optimizarea tehnologiei de obținere a materialelor cu proprietăți care ar permite creșterea randamentului de conversie a energiei solare în energie electrică a celulelor fotovoltaice realizate pe baza telurului de cadmiu atât pe suport de sticlă, cât și de poliamidă.

Bibliografie

1. T.Potlog, N. Spalatu, N. Maticiu, J. Hiie, A. Mere, V. Valdna, V. Mikli. Structural Reproducibility of CdTe Thin films Deposited on Different Substrates by Close Space Sublimation Method. *Physica Status Solidi A*, Vol. 209, Issue 2, page 272–276, 2012.

2. T.Potlog, N. Spalatu, V. Fedorov, N. Maticiu, C. Antoniu, V. Botnariuc, J. Hiie, T. Raadik, V. Valdna. The Performance of Thin Film Solar Cells Employing Photovoltaic ZnSe/CdTe, CdS/CdTe and ZnTe/CdTe Heterojunctions. *Proceedings IEEE Photovoltaic Specialists Conf. 37*, (#416), 6 pages, 2011.

3. T.Potlog, N. Spalatu, A. Mere, J. Hiie, Valdek Mikli. A Comparative Study of the Thin-film CdTe Solar Cells with ZnSe/TCO and CdS/TCO Buffers Layers. *Proceedings of the MRS Spring Meeting, San Francisco, MRSS11-1324-D06-02*, 6 pages, 2011.

4. N. Maticiu, J. Hiie, T. Potlog, V. Valdna, A. Gavrilo. Influence of Annealing in H₂ Atmosphere on the Electrical Properties of Thin Film CdS. *Proceedings of the MRS Spring Meeting, San Francisco, MRSS11-1324-D14-05*, 6 pages, 2011.

5. T.Potlog, N. Spalatu, V. Feodorov, C. Antoniu, N. Maticiu. Photovoltaic modules on the basis of CdTe for low power consumers. The 15-th International Conference „Inventica 2011”, Iasi, pp. 513-518, 2011 (Golden Medal).

6. N. Spalatu, T. Potlog, D. Serban. ZnSe films prepared by close-spaced sublimation and their influence on ZnSe/CdTe solar cell performance. *Proceedings of the International Conference, CAS, 34th Edition, October 17-19, Sinaia, Romania, V. 2*, pp. 451-454, ISSN1545-827X, 2011.

7. N. Maticiu, V. Nicorici, N. Spalatu, D. Scortescu, and T. Potlog, J. Hiie, V. Valdna. Electrical properties of thermally annealed CdS thin films obtained by chemical bath deposition. *Proceedings of the International Conference, CAS, 34th Edition, October 17-19, Sinaia, Romania, V.2*, pp.455-458, ISSN1545-827X, 2011.

8. N. Maticiu, N. Spalatu and T. Potlog. „Optical Properties of CdS Thin Films Deposited by close Space Sublimation” *Proceedings of the International Conference, CAS, 33rd Edition, October 11-13, Sinaia, Romania, 2010*.

9. T. Potlog, V. Botnariuc, L. Gorceac, N. Spalatu, N. Maticiu, S. Raievschi. „The Characterization of the CdS-based solar cell Heterojunctions” *Proceedings of the International Conference, CAS, 33rd Edition, October 11-13, Sinaia, Romania, 2010*.

10. T.Potlog, N. Spalatu, V. Ciobanu, J. Hiie, A. Mere, V. Valdna. Analysis of fill factor losses in thin film CdS/CdTe photovoltaic devices. *Moldavian Journal of the Physical Sciences, 2010, V9, N3-4* pp.376-381 ISSN 1810-648X.