

# Количественный анализ оптических и рекомбинационных потерь в тонкопленочных солнечных элементах на основе $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

© Л.А. Косяченко, В.Я. Литвиненко, Е.Л. Масляничук

Черновицкий национальный университет,  
58012 Черновцы, Украина

E-mail: lakos@chv.ukrpack.net

(Получена 29 июля 2015 г. Принята к печати 30 июля 2015 г.)

Проведен теоретический анализ оптических и рекомбинационных потерь в тонкопленочном солнечном элементе на основе  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  с шириной запрещенной зоны 1.36–1.38 эВ. Определено оптическое пропускание слоев ZnO и CdS, через которые излучение вводится в поглощающий слой. Исходя из оптических констант найдены оптические потери, обусловленные отражением на границах раздела (7.5%) и поглощением в слоях ZnO и CdS (10.2%). Для расчета рекомбинационных потерь рассмотрено спектральное распределение квантовой эффективности гетероструктуры  $\text{CdS}/\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ . Показано, что с учетом дрейфовой и диффузионной компонент, рекомбинации на передней и задней поверхностях поглотителя можно в деталях аналитически описать спектры квантовой эффективности исследуемого солнечного элемента. Из сопоставления результатов расчета с экспериментом определены реальные параметры солнечного элемента. Определены также потери, обусловленные рекомбинацией фотогенерированных носителей заряда на фронтальной и тыльной поверхностях поглощающего слоя (1.8% и < 0.1% соответственно), в его нейтральной части (7.6%) и в области пространственного заряда  $p$ – $n$ -гетероперехода (1.0%). Предложена коррекция параметров  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , повышающая эффективность сбора заряда.

## 1. Введение

В течение последнего десятилетия стремительно развивается тонкопленочная фотовольтаика как альтернатива солнечным батареям на основе моно- и поликристаллических кремниевых пластин. Наиболее распространенными материалами, используемыми в массовом производстве тонкопленочных модулей, являются аморфный кремний ( $a$ -Si), теллурид кадмия (CdTe) и диселенид меди–индия–галлия ( $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ).

Эффективность модулей на базе  $a$ -Si в начальный период эксплуатации под действием солнечного излучения уменьшается, выходя затем на стабильный уровень 6–8%. Эффективность солнечных элементов на основе CdTe выше и не подвержена деградации. В настоящее время эффективность лабораторных образцов солнечных элементов на основе CdTe и модулей большой площади составляет соответственно 19.6 и 16.1 % [1]. Мощность CdTe-модулей, установленных только одной компанией First Solar, Inc. на солнечных электростанциях в США, Германии, Канаде и других странах, уже превысила 8 ГВт.

Полупроводниковый твердый раствор  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) в течение длительного времени сохраняет устойчивую позицию среди перспективных материалов для тонкопленочных солнечных модулей. Их эффективность при массовом производстве находится в интервале 12–15%, а для лабораторных образцов достигнут рекордный среди тонкопленочных солнечных элементов уровень 20.8–20.9% [2]. Однако даже такая эффективность значительно ниже теоретического предела 28–30%, поэтому исследования возможностей ее

повышения являются чрезвычайно актуальными как с научной, так и с экономической точек зрения. С учетом масштабов производства даже незначительное повышение эффективности модулей дает значительный экономический эффект.

В настоящей работе анализируются оптические и рекомбинационные потери, приводящие к снижению эффективности солнечного элемента  $\text{CdS}/\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ . Количественное определение потерь получено путем расчета плотности тока в условиях наземного солнечного облучения AM 1.5 с учетом спектрального распределения квантовой эффективности исследуемого солнечного элемента и оптического пропускания слоев, через которые солнечное излучение проникает в фотоэлектрически активный слой CIGS. Сопоставление результатов расчета с измеренными спектрами позволило определить реальные параметры как материалов, так и диодной структуры, а также некоторые возможности их оптимизации с целью повышения эффективности устройства.

Процессы фотоэлектрического преобразования в солнечных элементах на основе CIGS и CdTe во многом схожи. В обоих случаях тонкопленочная  $p$ – $n$ -гетероструктура является ключевым элементом устройства. Как и в солнечном элементе на CdTe, тонкий слой  $n$ -CdS служит только „окном“, через которое излучение проникает в фотоэлектрически активный слой CIGS. Различие между устройствами состоит в их конструкции. В CdTe-элементе солнечное излучение попадает в гетероструктуру CdS/CdTe, проникая через стеклянную подложку и прозрачный проводящий слой окисла, а в CIGS-элементе — только через слой прозрачного проводящего слоя

окисла ZnO : Al. Конструктивные особенности не имеют принципиального значения с точки зрения физики происходящих процессов, поэтому модели, разработанные для интерпретации характеристик солнечных элементов на основе CdTe, могут быть применены к CIGS-устройству с некоторыми изменениями [3,4].

## 2. Основные характеристики солнечного элемента на основе $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

На рис. 1 показано поперечное сечение типичного солнечного элемента на основе  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , а также указаны используемые в последующих расчетах обозначения оптических постоянных ( $n_i, k_i$ ) и коэффициентов отражения ( $R_{ij}$ ) на границах раздела.

Толщина поглощающего слоя  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (абсорбера), в котором происходит фотоэлектрическое преобразование, обычно составляет 2 мкм, а буферного слоя CdS (окна) — около 50 нм [5]. В гетероструктуру CdS/ $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  излучение проникает сквозь прозрачный проводящий слой ZnO (легированный Al) толщиной 100–500 нм. Перед осаждением этого слоя обычно наносится слой нелегированного ZnO с высоким удельным сопротивлением толщиной  $\sim 50$  нм. В эффективных устройствах на фронтальную поверхность ZnO наносится просветляющий слой  $\text{MgF}_2$  толщиной  $\sim 100$  нм.

Солнечные модули обычно изготавливаются с относительно низким содержанием Ga в  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  ( $x \approx 0.3$ ) и шириной запрещенной зоны  $E_g = 1.1\text{--}1.2$  эВ. Объектом исследования в настоящей работе является солнечный элемент с большим содержанием Ga в поглощающем слое,  $x = 0.6\text{--}0.7$ , и  $E_g = 1.36\text{--}1.38$  эВ, близкой к оптимальному значению для максимальной эффективности фотоэлектрического преобразования.

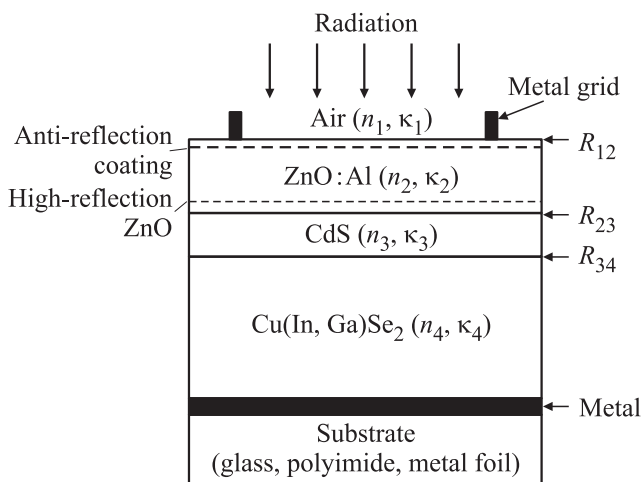


Рис. 1. Поперечное сечение типичного солнечного элемента на основе  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .

При расчетах квантовой эффективности солнечного элемента  $\text{CdS/Cu(In,Ga)Se}_2$  необходимо знать оптическое пропускание  $T(\lambda)$  структуры ZnO/CdS, которое определяется отражениями от границ раздела воздух/ZnO, ZnO/CdS, CdS/ $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  и поглощением в слоях ZnO и CdS. Для нахождения  $T(\lambda)$  необходимо знать спектральное распределение оптических постоянных всех материалов, т.е. коэффициенты преломления  $n_i$ , коэффициенты экстинкции  $k_i$ , и тогда коэффициенты отражения от интерфейсов могут быть рассчитаны как

$$R_{ij} = \frac{|n_i^* - n_j^*|^2}{|n_i^* + n_j^*|^2} = \frac{(n_i - n_j)^2 + (k_i - k_j)^2}{(n_i + n_j)^2 + (k_i + k_j)^2}, \quad (1)$$

где  $n_i^*$  и  $n_j^*$  — коэффициенты преломления контактирующихся материалов, которые с учетом их электрической проводимости содержат мнимые части и могут быть представлены как  $n_i^* = n_i - ik_i$  и  $n_j^* = n_j - ik_j$ .

На рис. 2 показаны спектральные зависимости коэффициента преломления  $n$  и коэффициента экстинкции  $k$  для ZnO, заимствованные из работ [5,6], для CdS — из работы [7] и для  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  — из [8]. В некоторых случаях коэффициент экстинкции  $k$  определялся как  $\alpha\lambda/4\pi$ , где  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $\lambda$  — длина волны.

Обращает на себя внимание тот факт, что коэффициент экстинкции при энергиях фотонов  $h\nu < E_g$  очень слабо изменяется (в пределах 0.03–0.05), т.е. коэффициент поглощения  $\alpha = 4\pi k/\lambda = (3\text{--}5) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . При таких  $\alpha$  эффективность солнечного элемента должна быть достаточно высокой, чего на самом деле нет: при  $h\nu < E_g$  ( $\lambda > 900$  нм) эффективность довольно резко снижается. Такую особенность можно объяснить наличием так называемых „хвостов“ плотности состояний в запрещенной зоне полупроводника при сильном легировании или/и разупорядоченности кристаллической решетки. В этом случае волновые функции электронов и силовые поля примесных атомов перекрываются, дискретные примесные уровни расширяются, превращаясь в примесные зоны, которые в конце концов сливаются с зоной проводимости (валентной зоной).

Как известно, при  $h\nu < E_g$  коэффициент поглощения экспоненциально убывает при увеличении энергии фотона,  $\alpha(h\nu) \propto \exp[-(E_g - h\nu)/E_0]$ , где  $E_0$  — спектрально независимая величина. В полупроводнике с хвостами плотности состояний поглощение фотонов с энергией  $h\nu < E_g$  происходит, но возникающие при этом электроны и дырки имеют низкую подвижность, что делает практически невозможным собирание сгенерированного заряда. Для возбуждения фототока электрон должен получить энергию, которая равна или больше  $E_g$ . При  $h\nu < E_g$  это все же происходит, поскольку дефицит энергии покрывается фононами (многофононные процессы). Вероятность таких переходов экспоненциально убывает при уменьшении  $h\nu$ , определяя спектральную кривую фототока, но с более резкой зависимостью от  $h\nu$  по сравнению с плотностью состояний и кривой поглощения

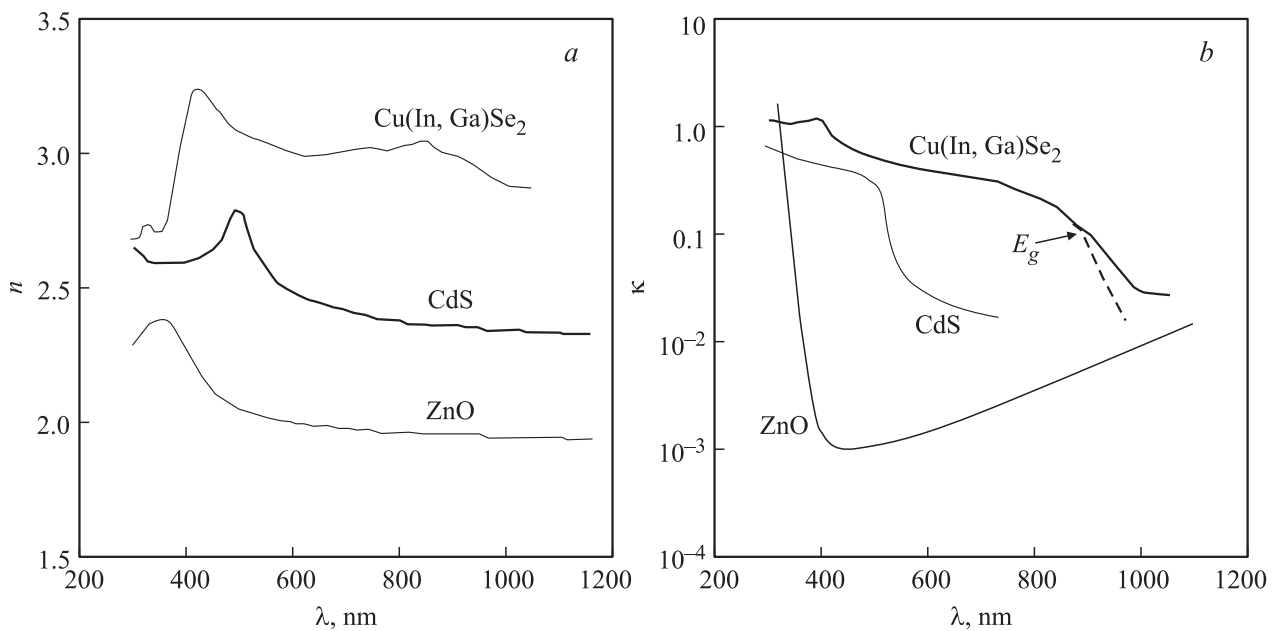


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов преломления (а) и экстинкции (b) ZnO, CdS и  $\text{CuIn}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{Se}_2$ .

(часть переходов совершается в хвосты состояний без участия фононов) [9]. Исходя из этого, в дальнейших расчетах используем кривую  $\kappa(\lambda)$ , скорректированную в длинноволновой области, как показано на рис. 2, b штриховой линией. Забегая вперед, заметим, что часть спектра  $h\nu < E_g$  вносит небольшой вклад в плотность фототока солнечного элемента на основе CIGS, а именно  $0.8 \text{ mA/cm}^2$  (2.9%).

В спектральном диапазоне  $h\nu \geq E_g$  коэффициент поглощения CIGS следует закону для разрешенных пере-

ходов в прямозонном полупроводнике:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}. \quad (2)$$

Сделанная коррекция кривой  $\kappa(\lambda)$  не исключает возможности правильного определения ширины запрещенной зоны путем сравнения результатов измерений с формулой (2), как это показано на рис. 3.

На зависимости  $\alpha(\lambda)$ , построенной в координатах  $(\alpha h\nu)^2$  от  $h\nu$ , наблюдается отчетливый прямолинейный участок, отсекающий на оси энергии фотонов значение ширины запрещенной зоны 1.38 эВ, чему соответствует для  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  значение  $x = 0.66$  [8]. Этой энергии соответствует длина волны 948 нм, на которую указывает стрелка на рис. 2, b. Как видно, интервал длин волн, используемый для определения  $E_g$ , приходится на участок кривой, который не подвергнут коррекции.

### 3. Оптическое пропускание слоев ZnO и CdS

Коэффициенты отражения от границ воздух/ZnO ( $R_{12}$ ), ZnO/CdS ( $R_{23}$ ) и CdS/ $\text{Cu(In, Ga)Se}_2$  ( $R_{34}$ ) можно рассчитать по формуле (1), а поглощение в слоях ZnO и CdS представить в виде  $\exp(-\alpha_2 d_2)$  и  $\exp(-\alpha_3 d_3)$ , где  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ ,  $d_2$  и  $d_3$  — коэффициенты поглощения и толщины слоев ZnO, CdS соответственно. Таким образом, оптическое пропускание этих слоев можно записать в виде

$$T(\lambda) = T_{\text{grid}}(1 - R_{12}) \exp(-\alpha_2 d_2)(1 - R_{23}) \times \exp(-\alpha_3 d_3)(1 - R_{34}). \quad (3)$$

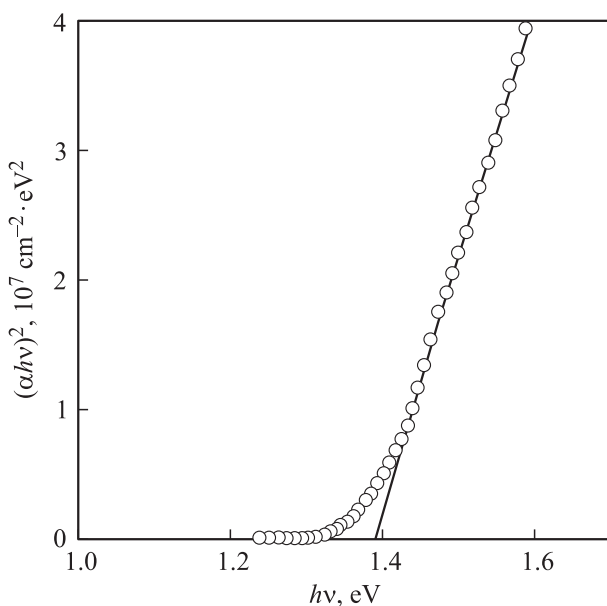


Рис. 3. Зависимости коэффициента поглощения солнечного элемента на основе CIGS от энергии фотонов.

Коэффициент  $T_{\text{grid}}$  в уравнении (3) учитывает наличие металлического сетчатого контакта на передней поверхности ZnO (рис. 1), который частично затеняет поверхность. На практике ширина металлических полосок и расстояние между ними таковы, что сетчатый контакт затеняет  $\sim (4-5)\%$  фронтальной поверхности, т. е. величина  $T_{\text{grid}}$  может быть принята равной 0.96 [5].

Поскольку коэффициент отражения от ZnO превышает  $\sim 10\%$ , на его фронтальную поверхность наносят просветляющее (антиотражающее) покрытие. В качестве материала покрытия для ZnO обычно используется  $\text{MgF}_2$  с показателем преломления  $n_a$ , близким к оптимальному значению  $(n_2)^{1/2}$ , где  $n_2$  — показатель преломления ZnO.

Выражение для коэффициента отражения материала с просветляющим покрытием имеет вид [10]

$$R_{\text{arc}} = \frac{r_f^2 + r_b^2 + 2r_f r_b \cos 2\beta}{1 + r_f^2 r_b^2 + 2r_f r_b \cos 2\beta}, \quad (4)$$

где  $r_f = (n_a - n_1)/(n_a + n_1)$  и  $r_b = (n_2 - n_a)/(n_2 + n_a)$  — амплитудные значения коэффициентов отражения от передней и задней поверхностей антиотражающего слоя,

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} n_a d_a. \quad (5)$$

Таким образом, при наличии просветляющего покрытия в выражении (3) для пропускания слоев ZnO и CdS коэффициент отражения  $R_{12}$  необходимо заменить коэффициентом  $R_{\text{arc}}$ , который определяется формулой (4):

$$T(\lambda) = T_{\text{grid}}(1 - R_{\text{arc}}) \exp(-\alpha_2 d_2)(1 - R_{23}) \times \exp(-\alpha_3 d_3)(1 - R_{34}). \quad (6)$$

На рис. 4 показаны спектры пропускания слоев ZnO и CdS, рассчитанные по формулам (3) и (6). Как видно, просветляющее покрытие из  $\text{MgF}_2$  заметно увеличивает пропускание этих слоев практически по всему спектру, за исключением его коротковолновой области  $\lambda < 400$  нм, где оказывает слабый эффект, так как интенсивность солнечного излучения в этой области резко падает при уменьшении длины волны.

Количественную характеристику влияния пропускания слоев ZnO и CdS можно получить, рассчитав плотность фототока, возбуждаемого солнечной радиацией AM 1.5:

$$J = q \sum_i T(\lambda) \frac{\Phi_i(\lambda)}{h\nu_i} \Delta\lambda_i, \quad (7)$$

где  $q$  — заряд электрона,  $\Phi_i$  — спектральная плотность мощности излучения на длине волны  $\lambda_i$  при стандартных условиях AM 1.5,  $h\nu_i$  — энергия фотона, соответствующая длине волны  $\lambda_i$ ,  $\Delta\lambda_i$  — интервал между соседними длинами волн в таблице Международного института стандартов ISO 9845-1 : 1992 [11]. Суммирование для исследуемого солнечного элемента необходимо провести от  $\lambda = 300$  нм до  $\lambda = \lambda_g = hc/E_g = 808$  нм.

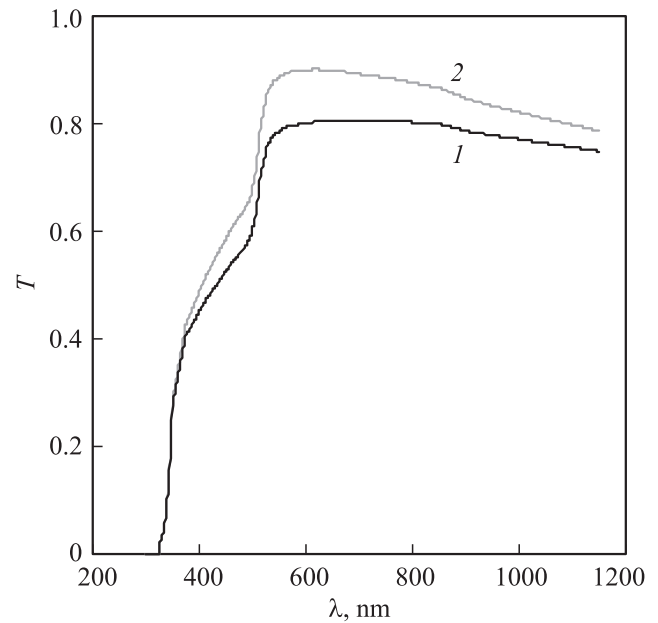


Рис. 4. Оптическое пропускание слоев ZnO и CdS без просветляющего покрытия на поверхности ZnO (1) и с просветляющим покрытием (2).

Расчеты по формуле (7) с использованием (6) для  $T(\lambda)$  показывают, что антиотражающее покрытие приводит к повышению плотности фототока, оптические потери в слоях ZnO и CdS понижаются на 9.1%. При наличии антиотражающего покрытия оптические потери на границах раздела воздух/ZnO, ZnO/CdS и CdS/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> составляют соответственно 1.4, 1.0 и 1.1%. Уменьшение потерь при отражении от границ раздела, по-видимому, не представляется возможным.

Далее приводится краткое изложение теории квантовой эффективности гетероструктуры  $n$ -CdS/ $p$ -Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, что необходимо для определения рекомбинационных потерь, реальных параметров структуры и выяснения возможности уменьшения потерь.

#### 4. Квантовая эффективность гетероструктуры CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

Считается общепринятым, что структура CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> представляет собой асимметричный  $p$ - $n$ -гетеропереход, в котором обедненный слой (область пространственного заряда) находится практически в слое  $p$ -Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> и фотоэлектрическое преобразование происходит только в этом слое (см., например, работу [5] и ссылки в ней). Распределение потенциала и электрического поля в асимметричном  $p$ - $n$ -переходе такое же, как в диоде Шоттки, поэтому при рассмотрении процессов в солнечном элементе CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> можно использовать модель, разработанную для диода Шоттки и примененную, в частности, для интерпретации характеристик солнечных элементов CdS/CdTe [12].

Рассматривая дрейфовую компоненту квантовой эффективности  $\eta_{\text{drift}}$ , необходимо принимать во внимание потери, обусловленные рекомбинацией на передней поверхности поглощающего слоя. Решение уравнения непрерывности в этом случае является громоздким, но применительно к используемой модели его можно свести к более простому выражению, не внося заметных погрешностей [12,13]:

$$\eta_{\text{drift}} = \frac{1 + (S_f/D_p)[\alpha + (2W)(\varphi_0 - qV)/kT]^{-1}}{1 + (S_f/D_p)[(2/W)(\varphi_0 - qV)/kT]^{-1}} - \exp(-\alpha W), \quad (8)$$

где  $S_f$  — скорость рекомбинации на передней поверхности поглощающего слоя,  $V$  — действующее напряжение,  $\varphi_0$  — высота барьера на контакте, связанная с диффузионным потенциалом  $V_{bi}$  равенством  $\varphi_0 = qV_{bi}$ ,  $D_p$  — коэффициент диффузии дырок, связанный с их подвижностью  $\mu_p$  соотношением  $qD_p/kT = \mu_p$ ,  $W$  — ширина области пространственного заряда (ОПЗ).

В  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , всегда содержащем как акцепторные, так и донорные примеси, ширина ОПЗ определяется выражением [14]

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(\varphi_0 - qV)}{q^2(N_a - N_d)}}, \quad (9)$$

где  $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость материала,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $N_a - N_d$  — концентрация нескомпенсированных акцепторов.

Диффузионную компоненту квантового выхода  $\eta_{\text{dif}}$  с учетом рекомбинации на задней поверхности поглощающего слоя можно представить в виде [14]

$$\eta_{\text{dif}} = \frac{\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \exp(-\alpha W) \left\{ \alpha L_n - \frac{(S_b L_n / D_n) \{ \cosh[(d - W)/L_n] - \exp[\alpha(d - W)] \} + \sinh[(d - W)/L_n] + \alpha L_n \exp[-\alpha(d - W)]}{(S_b L_n / D_n) \sinh[(d - W)/L_n] + \cosh[(d - W)/L_n]} \right\}, \quad (10)$$

где  $D_n$  и  $L_n$  — коэффициент и длина диффузии электронов,  $S_b$  — скорость рекомбинации на тыльной поверхности поглощающего слоя,  $d$  — его толщина.

Внутренняя квантовая эффективность  $\eta_{\text{int}}$  является суммой обеих компонент:

$$\eta_{\text{int}} = \eta_{\text{drift}} + \eta_{\text{dif}}, \quad (11)$$

тогда как выражение для внешней квантовой эффективности  $\eta_{\text{ext}}$  в нашем случае можно записать в виде

$$\eta_{\text{ext}} = T(\lambda)(\eta_{\text{drift}} + \eta_{\text{dif}}), \quad (12)$$

где  $T(\lambda)$  — оптическое пропускание слоев  $\text{ZnO}$  и  $\text{CdS}$ , через которые излучение проникает в поглотитель  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ .

Выражение для внутреннего квантового выхода (11) предполагает полное поглощение излучения в слое  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . При его толщине  $d = 2$  мкм это условие выполняется, в чем можно убедиться, воспользовавшись для интегральной поглощательной способности потока фотонов формулой, учитывающей спектральное распределение как солнечного излучения, так и коэффициента поглощения  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ :

$$A(d) = \frac{\sum_i (\Phi_i / h\nu_i) [1 - \exp(-\alpha_i d)] \Delta\lambda_i}{\sum_i (\Phi_i / h\nu_i) \Delta\lambda_i}, \quad (13)$$

где  $\alpha_i$  и  $h\nu_i$  — коэффициент поглощения на длине волны  $\lambda_i$  и соответствующая энергия фотона. Суммирование в формуле (13) производится от  $\lambda \approx 300$  нм до  $\lambda = \lambda_g = hc/E_g$ , что при  $d = 2$  мкм дает  $A(d) = 0.997$ .

## 5. Сопоставление расчетов квантовой эффективности с измерениями

На рис. 3 проводится сравнение спектра квантовой эффективности солнечного элемента  $\text{CdS/CuIn}_{0.34}\text{Ga}_{0.66}\text{Se}_2$  из справочника по фотовольтаике [5] с результатами расчета по формулам (6), (8)–(11). Как видно, при параметрах, указанных в подписи к рисунку, обеспечивается достаточно хорошее согласие теории с экспериментом.

При расчетах параметры поглощающего слоя варьировались в пределах данных, приведенных в литературе. Следует отметить, что для поликристаллического  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  данные по подвижностям электронов и дырок, которые определяют коэффициенты диффузии, значительно различаются в литературных источниках. Наиболее часто указываются значения подвижности при комнатной температуре в диапазоне  $1-30 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  для дырок и  $1-100 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  для электронов [5,15–17]. В отличие от этого, в работе [18] было установлено, что подвижности электронов и дырок в  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  могут быть значительно ниже  $1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  (вплоть до 0.1 и даже  $0.02 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ); как уже обсуждалось выше, такие низкие значения подвижности, по-видимому, относятся к переносу заряда в примесной зоне, слившейся с зоной проводимости (валентной зоной).

Время жизни несвободных носителей заряда (электронов), определяющее длину диффузии  $L_n = (\tau_n D_n)^{1/2}$ , оказывает существенное влияние на эффективность солнечного элемента в длинноволновой части спектра, при  $\lambda > 600-700$  нм. Как сообщалось еще в 1996 г. [19], время жизни электронов в слоях  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  находится в диапазоне от десятков пикосекунд до нескольких наносекунд, что впоследствии неоднократно подтверждалось [17,20].

Еще одним важным параметром, определяющим квантовую эффективность в солнечном элементе, является концентрация нескомпенсированных акцепторов  $N_a - N_d$  в поглощающем слое, которая в соответствии



с формулой (9) определяет ширину ОПЗ. При высоких значениях  $N_a - N_d$  ОПЗ занимает небольшую часть толщи поглотителя. При уменьшении  $N_a - N_d$  эффективность солнечного элемента увеличивается, так как все большая часть излучения поглощается в ОПЗ, где фотогенерируемые электроны и дырки разводятся электрическим полем в противоположных направлениях, противодействуя их рекомбинации. Однако такое увеличение квантовой эффективности происходит до определенного предела, так как при расширении ОПЗ электрическое поле ослабляется и рекомбинация интенсифицируется. В конечном счете рост квантовой эффективности при расширении ОПЗ сменяется ее снижением. Важно, что зависимость квантовой эффективности от  $N_a - N_d$  описывается функцией с максимумом [4].

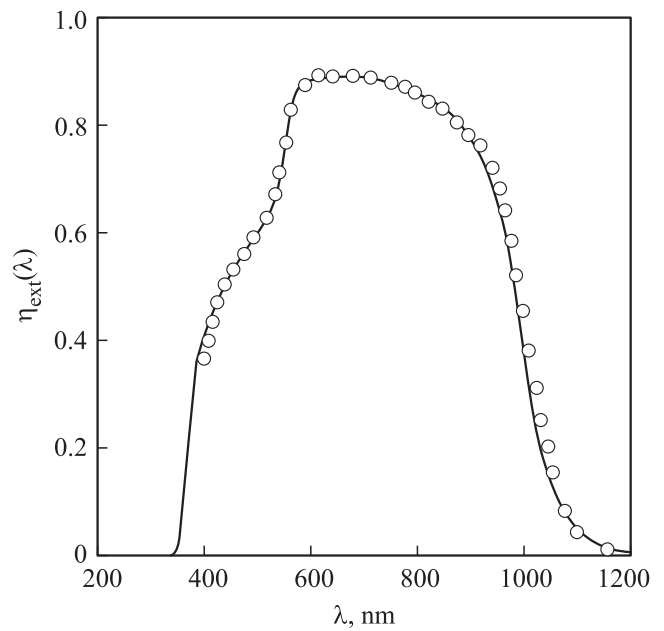
Скорость рекомбинации на фронтальной поверхности поглощающего слоя  $S_f$  влияет на квантовую эффективность в широком спектральном диапазоне, исключая самую длинноволновую область спектра  $\lambda > 800$  нм, и тем сильнее, чем шире ОПЗ. Рекомбинация на тыльной поверхности поглотителя, как показывают дальнейшие расчеты, при толщине 2 мкм никак себя не проявляет, т. е. этот вид потерь может быть проигнорирован благодаря высокой поглощающей способности материала.

При расчетах необходимо также учитывать толщину слоя CdS, влияние которого сводится к понижению квантовой эффективности при энергии фотонов больше ширины запрещенной зоны CdS (2.42 эВ), т. е. в спектральной области  $\lambda < 520-530$  нм.

Из вышеизложенного следует, что основные параметры поглощающего слоя  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  влияют на квантовую эффективность солнечного элемента по-разному. Это облегчает подбор параметров используемых материалов для достижения наилучшего согласия результатов расчета с экспериментом и практически исключает получение одинаковой спектральной кривой при различной комбинации параметров.

Таким образом, используемая теоретическая модель во всех деталях описывает спектральное распределение квантовой эффективности солнечного элемента на основе  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . Естественно возникает вопрос, как это возможно без учета поликристаллической структуры материала, рекомбинации на межзеренных границах и других факторов.

Возможное объяснение применимости обсуждаемой модели к исследуемым солнечным элементам состоит в том, что в ходе роста и послеростовой обработки в слое  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  происходит рекристаллизация материала, рост зерен и их сращивание (коалесценция). Не менее важным является и то, что в слое  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  формируется структура в виде упорядоченных столбиков (колонн), ориентированных перпендикулярно электродам (обзор [5] и ссылки в нем). Можно предположить, что в слое с колончатой структурой перенос заряда происходит без пересечения межзеренных границ. Рассеяние и рекомбинация на боковых поверхностях колонн тоже не оказывают существенного влияния в связи с



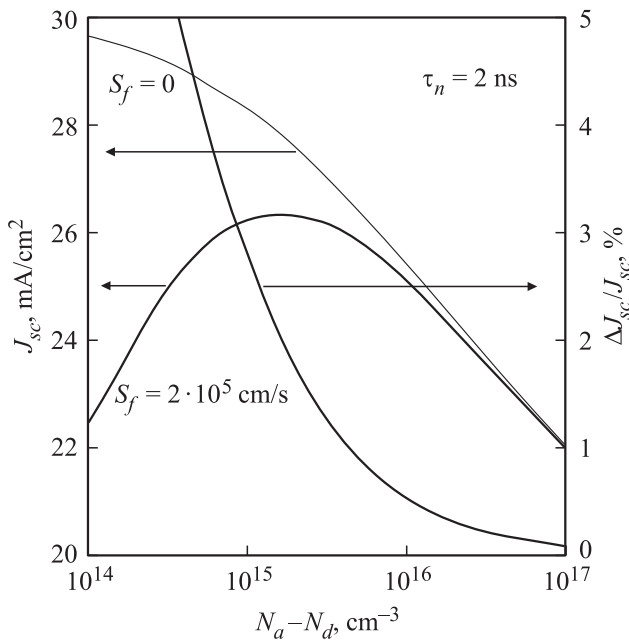
**Рис. 5.** Сопоставление экспериментального спектрального распределения квантовой эффективности  $\eta_{\text{ext}}$  солнечного элемента на основе  $\text{CuIn}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{Se}_2$  (точки) с расчетом (сплошная линия) при  $N_a - N_d = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $\tau_n = 2 \text{ нс}$ ,  $S_f = 2 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $\mu_n = 20 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , толщине слоя CdS 40 нм.

действием сильного электрического поля в барьерной области. Действительно, ширина ОПЗ в исследуемом солнечном элементе  $< 0.5$  мкм, а напряженность электрического поля при высоте барьера  $\phi_{bi} \approx 1$  эВ превышает  $10^4 \text{ В/см}$ . При таких условиях длина дрейфа носителей заряда с подвижностью  $20-30 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  и временем жизни  $10^{-9} \text{ с}$  составляет несколько мкм, что значительно больше, чем ширина ОПЗ, а это делает рекомбинацию маловероятной. За пределами ОПЗ, где формируется диффузионная компонента фототока, электрическое поле не действует, но благодаря высокой поглощающей способности  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  подавляющая часть солнечного излучения поглощается в ОПЗ. Расчет показывает, что при параметрах, указанных в подписи к рис. 5, вклад диффузионной компоненты в ток короткого замыкания не превышает  $\sim 4\%$ .

## 6. Рекомбинационные потери в исследуемых солнечных элементах

Рекомбинация фотогенерированных носителей заряда, приводящих к снижению фототока, является важным аспектом механизма фотоэлектрического преобразования в солнечном элементе.

Рассмотрим влияние рекомбинационных потерь и возможность повышения эффективности солнечного элемента на основе  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  на современном уровне технологии при варьировании параметров материала



**Рис. 6.** Зависимости плотности тока короткого замыкания  $J_{sc}$  от концентрации нескомпенсированных акцепторов  $N_a - N_d$  с учетом ( $S_f = 2 \cdot 10^5$  см/с) и без учета ( $S_f = 0$ ) рекомбинации на фронтальной поверхности поглощающего слоя, а также их относительной разности  $\Delta J_{sc}/J_{sc}$ .

поглотителя и диодной структуры. О влиянии рекомбинационных потерь будем судить по величине плотности фототока, возбуждаемого солнечным излучением АМ 1.5:

$$J = q \sum_i \frac{\Phi_i(\lambda)}{h\nu_i} T(\lambda) \eta_{\text{int}}(\lambda) \Delta\lambda_i, \quad (14)$$

где  $\eta_{\text{int}}$  и  $T(\lambda)$  — рассмотренные выше внутренний квантовый выход гетероструктуры и оптическое пропускание слоев ZnO и CdS.

Внутренний квантовый выход рассчитывался в разд. 4 при нулевом напряжении смещения, поскольку это было необходимо для сопоставления спектров, измеренных тоже при  $V = 0$ . Однако рекомбинационные потери необходимо рассчитывать в рабочем режиме солнечного элемента, когда в ОПЗ действует напряжение  $V_m$ , величина которого обеспечивает максимальную вырабатываемую электрическую мощность. Из литературы следует, что в солнечном элементе на основе Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>  $V_m$  связано с напряжением холостого хода  $V_{oc}$  соотношением  $V_m = (0.82 \pm 0.03)V_{oc}$  [5]. Для исследуемого солнечного элемента  $V_{oc} = 0.76$  В, поэтому в дальнейших расчетах напряжение будет принято равным 0.63 В.

Начнем с потерь на фронтальной поверхности поглотителя.

При заданной скорости рекомбинации на фронтальной поверхности поглощающего слоя  $S_f$  (в нашем случае  $S_f = 2 \cdot 10^5$  см/с, как указано в подписи к рис. 5) рекомбинационные потери существенно зависят от напряженности электрического поля, а значит, ширины

ОПЗ, которая определяется величиной  $N_a - N_d$ . Согласно теории, время жизни носителей заряда не влияет на поверхностную рекомбинацию (формула (3)), поэтому для нахождения рекомбинационных потерь достаточно рассчитать плотность тока короткого замыкания  $J_{sc}$  при  $S_f = 2 \cdot 10^5$  см/с и  $S_f = 0$  для времени жизни электронов, например,  $\tau_n = 2$  нс. Результаты такого расчета приведены на рис. 6.

Как видно, при  $N_a - N_d > 3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> поверхностная рекомбинация практически не проявляется, но при понижении  $N_a - N_d$  кривые, рассчитанные при  $S_f = 2 \cdot 10^5$  см/с и  $S_f = 0$ , заметно расходятся. На рис. 6 показана также зависимость относительного изменения тока  $\Delta J_{sc}/J_{sc}$ . Из приведенных данных следует, что потери, обусловленные рекомбинацией на фронтальной поверхности в исследуемом солнечном элементе, составляет 1.8% (0.6 мА/см<sup>2</sup>). Столь слабый эффект (в CdS/CdTe эти потери в несколько раз больше) объясняется низкой скоростью рекомбинации на интерфейсе CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> ( $2 \cdot 10^5$  см/с), что можно объяснить псевдоэпитаксиальным характером роста пленки CdS на слое Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> и взаимным проникновением атомов двух материалов [5].

Количественную информацию о рекомбинационных потерях в ОПЗ можно получить, используя известную формулу Гехта для эффективности сбора заряда [21]:

$$\eta_{\text{H}}(z) = \frac{\lambda_n}{W} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{z}{\lambda_n}\right) \right] + \frac{\lambda_p}{W} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{W-z}{\lambda_p}\right) \right]. \quad (15)$$

В формуле (15)  $z$  — координата возникновения электронно-дырочной пары, отсчитываемая от интерфейса CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>,  $\lambda_n$  и  $\lambda_p$  — длины дрейфа электронов и дырок в ОПЗ:

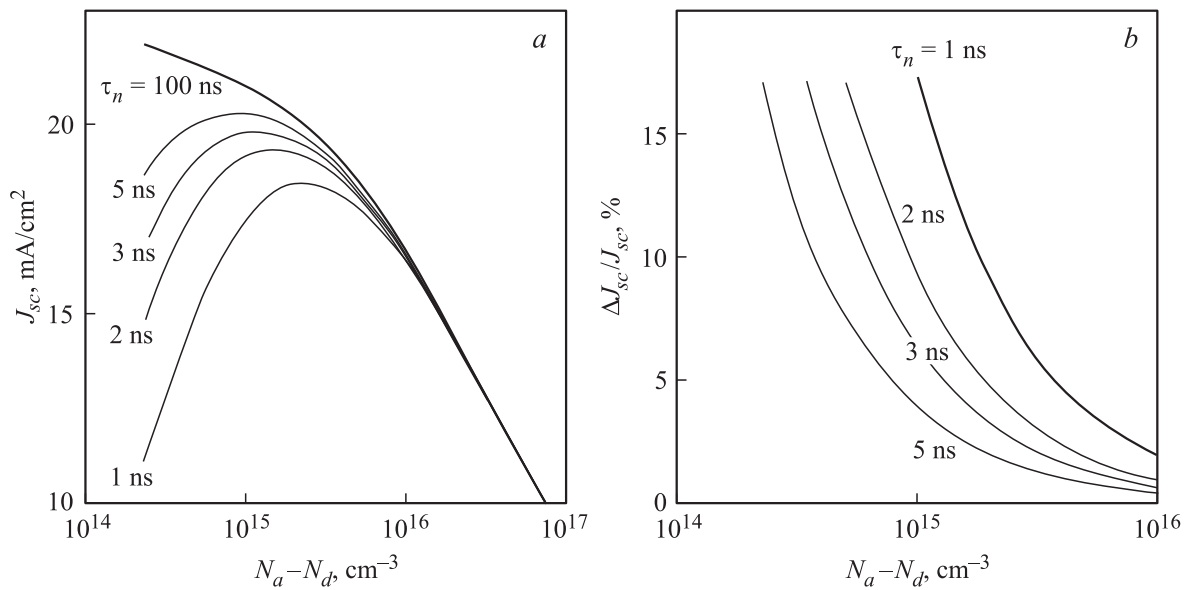
$$\lambda_n = \mu_n F \tau_{n0}, \quad (16)$$

$$\lambda_p = \mu_p F \tau_{p0}, \quad (17)$$

$F$  — напряженность электрического поля,  $\tau_{n0}$  и  $\tau_{p0}$  — времена жизни соответственно электронов и дырок в ОПЗ.

Времена жизни носителей заряда в ОПЗ близки по величине к времени жизни неосновных носителей в сильно легированном полупроводнике [22], каковым и является поглотитель в солнечном элементе Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Поэтому  $\tau_{n0}$  и  $\tau_{p0}$ , сравнимые по порядку величины, при расчетах можно, не допуская значительной погрешности, принять равными времени жизни электронов в нейтральной части слоя Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>  $\tau_n$ .

В гетероструктуре CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> электрическое поле неоднородно, но учет неоднородности упрощается, поскольку напряженность поля  $F$  линейно уменьшается с координатой. В этом случае  $F$  в выражениях (16) и (17) можно заменить средними значениями на участках  $(0, z)$  и  $(z, W)$  соответственно для электронов и дырок, т.е.  $F(0, z) = [(q_0 - qV)/qW](2 - z/W)$  и  $F(z, W) = [(q_0 - qV/qW)(1 - z/W)]$  [23].



**Рис. 7.** Зависимости плотности фототока, генерируемого в ОПЗ, от концентрации нескомпенсированных акцепторов в поглотителе  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , рассчитанные при различных временах жизни носителей (*a*), и относительное уменьшение фототока (*b*).

Эффективность собирания заряда в интервале  $dz$  равна  $\eta_n \alpha \exp(-\alpha z) dz$ , и тогда эффективность собирания заряда в ОПЗ на длине волны  $\lambda_i$  определится выражением

$$\eta_n(\lambda_i) = \int_0^w \eta_n(z) \alpha_i \exp(-\alpha_i z) dz. \quad (18)$$

На рис. 7 приведены зависимости плотности фототока  $J_{sc}$ , возбуждаемого излучением АМ1.5, от концентрации нескомпенсированных акцепторов  $N_a - N_d$ , рассчитанные для разных времен жизни носителей заряда с учетом рекомбинационных потерь в ОПЗ:

$$J_{sc} = q \sum_i \frac{\Phi_i(\lambda_i)}{h\nu_i} T(\lambda_i) \eta_n(\lambda_i) \Delta\lambda_i. \quad (19)$$

Как и ожидалось, при уменьшении концентрации нескомпенсированных акцепторов  $N_a - N_d$  начиная с самого высокого значения  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  фототок возрастает, но постепенно его рост замедляется из-за интенсификации рекомбинации в ОПЗ, и затем зависимость проходит через максимум (рис. 7, *a*).

При увеличении времени жизни носителей ток возрастает, максимум смещается в сторону меньших  $N_a - N_d$ , а при  $\tau = 100 \text{ нс}$ , когда рекомбинация в ОПЗ практически не происходит, фототок монотонно возрастает. Уменьшение тока, обусловленное рекомбинацией в ОПЗ, очевидно, равно разности тока при заданном времени жизни и током при  $\tau = 100 \text{ нс}$ . Его относительное уменьшение, выраженное в процентах, показано на рис. 7, *b*. Как видно, потери, обусловленные рекомбинацией в ОПЗ при времени жизни носителей  $\tau_n = 2 \text{ нс}$  и концентрации нескомпенсированных

акцепторов  $N_a - N_d = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (характерных для исследуемого солнечного элемента), составляют 1.0% (0.7  $\text{ мА/см}^2$ ).

Рекомбинация на тыльной поверхности поглотителя при его толщине 2  $\mu\text{м}$  практически не приводит к понижению плотности фототока. Токи, рассчитанные по формуле (19) при скоростях поверхностной рекомбинации  $S_b = 10^7 \text{ см/с}$  и  $S_b = 0$ , различаются при  $\tau_n = 2 \text{ нс}$  не более чем на 0.1%. Однако рекомбинация в нейтральной части слоя  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (за пределами ОПЗ) обуславливает довольно большие потери, уменьшая фототок неосновных носителей, диффундирующих в ОПЗ. Уменьшение фототока, обусловленного этим видом рекомбинации, равно разности тока при  $\tau_n = 2 \text{ нс}$  и времени жизни носителей, когда рекомбинацией можно пренебречь, т.е. при  $\tau_n = 100 \text{ нс}$ , как уже отмечалось. Найденное уменьшение плотности фототока оказывается равным 7.6%, что в несколько раз превышает другие виды рекомбинационных потерь. Кроме малого времени жизни электронов, столь значительные потери обусловлены малой шириной ОПЗ, которая при  $V = 0.63 \text{ В}$  меньше 0.4  $\mu\text{м}$ , т.е. значительная часть излучения поглощается за пределами ОПЗ.

Итак, рекомбинационные потери на фронтальной поверхности поглощающего слоя, в области пространственного заряда и в нейтральной его части составляют соответственно 1.8, 1.0 и 7.6%, т.е. суммарные рекомбинационные потери в исследуемом солнечном элементе на основе  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  составляют 10.4%. Из этого следует, что эффективность собирания заряда равна 89.6%. Для повышения эффективности собирания заряда необходимо уменьшить эти потери. Согласно формуле (8), рекомбинацию на фронтальной поверхности поглощающего слоя можно ослабить, используя



материал с большей подвижностью дырок. Результаты расчета показывают, что при подвижности дырок на порядок выше эффективность собирания заряда увеличивается на 1.8%. Если увеличить на порядок подвижность не только дырок, но и электронов, что равносильно увеличению их времени жизни, поскольку  $L_n = (D_n \tau_n)^{1/2}$ , эффективность собирания заряда возрастет на 5.7% и, кроме того, устранятся рекомбинационные потери (1%) в области пространственного заряда. При увеличенной диффузионной длине электронов можно, не увеличивая рекомбинационные потери, расширить область пространственного заряда. Если уменьшить концентрацию нескомпенсированных акцепторов на порядок, эффективность собирания заряда при увеличенных на порядок подвижности электронов и дырок станет равной 99.4%.

## 7. Заключение

Основываясь на оптических константах материалов, мы рассчитали оптическое пропускание слоев ZnO и CdS в типичном солнечном элементе на основе Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> с шириной запрещенной зоны поглощающего слоя 1.14–1.16 эВ. Оптические потери, обусловленные отражением на границах раздела и поглощением в слоях ZnO и CdS, составляют соответственно 3.5 и 10.2%. Результаты расчетов показали, что потери, обусловленные отражением на границах раздела, практически сведены к минимуму, а уменьшение потерь при поглощении возможно только при утончении слоев ZnO и CdS.

Показано, что теоретическая модель процессов фотоэлектрического преобразования, разработанная применительно к солнечным элементам CdS/CdTe, описывает во всех деталях спектральное распределение квантовой эффективности солнечного элемента на основе Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Сравнение результатов расчета с измеренными спектрами позволило определить реальные значения основных параметров такого солнечного элемента: концентрацию нескомпенсированных акцепторов ( $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), время жизни носителей заряда в поглощающем слое ( $\tau_n = 2 \text{ нс}$ ), скорость рекомбинации на его фронтальной поверхности ( $2 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ ), толщину слоя CdS (40 нм).

Показано, что рекомбинационные потери на фронтальной поверхности составляют 1.8%, в области пространственного заряда гетероструктуры — 1.9%, в нейтральной части слоя Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> — 8.8% и только на его тыльной поверхности практически равны нулю. Рекомбинационные потери в сумме (12.7%) примерно в полтора раза меньше оптических потерь (17.7%).

Рекомбинационные потери можно уменьшить, используя Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> с большей подвижностью электронов и дырок и понижая концентрацию нескомпенсированных акцепторов, что представляется вполне возможным.

## Список литературы

- [1] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop. Prog. Photovolt. Res. Appl., **21**, 827 (2013).
- [2] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, M. Powalla. Phys. Status Solidi RRL, **8**, 219 (2014).
- [3] L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, X. Mathew. Solar Energy Mater. and Solar Cells, **96**, 231 (2012).
- [4] L.A. Kosyachenko, X. Mathew, V.Ya. Roshko, E.V. Grushko. Solar Energy Mater. and Solar Cells, **114**, 179 (2013).
- [5] W.N. Shafarman, S. Siebentritt, L. Stolt. In: *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2nd edn. (John Wiley & Sons, Ltd. West Succex, UK, 2011) p. 546.
- [6] Zhong-Hong Dai, Rong-Jun Zhang, Jie Shao, Yi-Ming Chen, Yu-Xiang Zheng, Jia-Da Wu, Liang-Yao Chen. J. Korean Phys. Soc., **55**, 1227 (2009).
- [7] S. Ninomiya, Sadao Adachi. J. Appl. Phys., **78**, 1183 (1995).
- [8] P.D. Paulson, R.W. Birkmire, W.N. Shafarman. J. Appl. Phys., **94**, 879 (2003).
- [9] V.L. Bonch-Bruevich. Phys. Status Solidi B, **42** (1), 35 (1970).
- [10] M. Born, E. Wolf. *Principles of Optics*, 7th edn. (University Press, Cambridge, 1999) Sec. 1.6.4.
- [11] *Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions. Standard of International Organization for Standardization ISO 9845-1* : 1992.
- [12] L. Kosachenko, T. Toyama. Solar Energy Mater. and Solar Cells, **120** (pt B), 512 (2014).
- [13] L. Kosachenko, A.I. Savchuk, E.V. Grushko. Thin Sol. Films, **517**, 2386 (2009).
- [14] S.M. Sze, K.K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd edn (Wiley-Interscience, New Jersey, 2006).
- [15] Y. Okuhara, H. Matsubara, C. Numako, M. Takata. J. Australian Ceramic Society, **49**, 15 (2013).
- [16] Chien-Dhen Diao, Hsin-Hui Kuo, Wen-Cheng Tzou, Yen-Lin Chen, Cheng-Fu Yang. Materials, **7**, 206 (2014).
- [17] G. Brown, V. Faifer, A. Pudov, S. Anikeev, E. Bykov, M. Contreras, J. Wu. Appl. Phys. Lett., **96**, 022 104 (2010).
- [18] S.A. Dinca, E.A. Schiff, W.N. Shafarman, B. Egaas, R. Noufi, D.L. Young. Appl. Phys. Lett., **100**, 103 901 (2012).
- [19] K. Puech, S. Zott, K. Leo, M. Ruckh, H.-W. Schock. Appl. Phys. Lett., **69**, 3375 (1996).
- [20] I. Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, B.E. McCandless, R. Noufi. *The 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (San-Diego, California, 2008) Paper NREL/CP-520-42539.
- [21] K. Hecht. Zeits. Phys., **77**, 235 (1932).
- [22] C. Sah, R. Noyce, W. Shockley. Proc. IRE, **46**, 1228 (1957).
- [23] L.A. Kosachenko, E.V. Grushko, V.V. Motushchuk. Solar Energy Mater. and Solar Cells, **90**, 2201 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

## Quantitative analysis of optical and recombination losses in Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>-based thin-film solar cells

*L.A. Kosyachenko, V.Yu. Lytvynenko, O.L. Maslyanchuk*

Chernivtsi National University,  
58012 Chernivtsi, Ukraine

**Abstract** Theoretical analysis of optical and recombination losses in thin-film solar cells based on Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> with the bandgap 1.36–1.38 eV has been carried out. The optical transmittance of ZnO and CdS layers through which the radiation is introduced into the Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> absorber is determined. Based on the optical constants the optical losses due to reflection at the interfaces (7.5%) and absorption (10.2%) in the ZnO and CdS layers have been found. To calculate the recombination losses, the spectral distribution of the quantum efficiency of the CdS/CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> solar cell is considered. It is shown that taking into account the drift and diffusion components of the photocurrent, recombination at the front and back surfaces of the absorber, the spectrum of quantum efficiency of the studied solar cell can be described in detail analytically. From comparison of calculated and experimental results, the real parameters of the solar cell have been determined. The losses due to recombination of photogenerated charge carriers at the front and back surfaces of the absorber layer (1.8% and < 0.1%, respectively), in its neutral part (7.6%), in the space-charge region of *p-n*-heterojunction (1.0%) have been determined. Correction of Cu(In Ga)Se<sub>2</sub> parameters is proposed to improve the charge collection efficiency of the device.