

Влияние толщины поглощающего слоя на эффективность солнечного элемента CdS/CdTe

© Л.А. Косяченко[¶], А.И. Савчук, Е.В. Грушко

Черновицкий национальный университет,
58012 Черновцы, Украина

(Получена 16 сентября 2008 г. Принята к печати 8 декабря 2008 г.)

На основании уравнения непрерывности рассмотрено пространственное распределение фотогенерированных избыточных электронов в нейтральной области слоя CdTe гетероструктуры CdS/CdTe с учетом рекомбинации на задней поверхности слоя. Показано, что благодаря диффузии избыточные электроны заходят в глубь слоя CdTe на расстояния, намного превышающие эффективную глубину проникновения солнечного излучения. Результаты расчета тока короткого замыкания показывают, что при типичных для тонкопленочного солнечного элемента CdS/CdTe значениях времени жизни электронов 10^{-10} – 10^{-9} с рекомбинационные потери не существенны, если толщина слоя CdTe составляет 3–4 мкм, но резко усиливаются, если толщина слоя оказывается меньше 1–1.5 мкм. Для устранения рекомбинационных потерь в более эффективных солнечных элементах, когда время жизни электронов $\geq 10^{-8}$ с, поглощающий слой CdTe должен быть значительно толще.

PACS: 73.40.Lq, 73.50.Pz, 84.60.Jt

1. Введение

Разработки тонкопленочных солнечных элементов с p – n -гетероструктурой CdS/CdTe вышли на стадию внедрения в массовое производство [1]. В США, Германии, Испании уже построены солнечные электростанции мощностью от нескольких мегаватт до нескольких десятков мегаватт [2]. Вкладываются значительные средства в строительство новых заводов, что позволит расширить объемы производства солнечных модулей (панелей) CdS/CdTe. Это происходит несмотря на то, что коэффициент полезного действия (эффективность) модулей, составляющих солнечную электростанцию, не превышает 10%, в то время как на лабораторных образцах солнечных элементов достигнута эффективность 16–17%, а ее теоретический предел составляет 28–30% [1,3]. В этих условиях проблема повышения эффективности солнечных элементов CdS/CdTe остается особенно актуальной, и во многих лабораториях мира предпринимаются попытки решать проблему, варьируя технологические условия изготовления устройств.

Тонкопленочная технология солнечных элементов привлекательна несравнимо меньшей толщиной поглощающего слоя по сравнению с устройствами на основе монокристаллических пластин кремния или полупроводников III–V. Толщина поглощающего слоя CdTe в солнечном модуле обычно составляет 3–5 мкм [4]. При этом руководствуются критерием, что для практически полного поглощения излучения такой толщины слоя CdTe вполне достаточно: эффективная глубина проникновения излучения равна α^{-1} , а в CdTe коэффициент поглощения α быстро достигает значения 10^4 см^{-1} , как только энергия фотона превысит ширину запрещенной зоны. С целью экономии материала и сокращения време-

ни его осаждения исследуются возможности утончения слоя CdTe вплоть до 1 мкм и даже меньше [4]. Однако при этом не учитывается, что заметная часть излучения поглощается за пределами области пространственного заряда, где неравновесные носители электрическим полем не разделяются, а диффундируют и при тонком слое CdTe могут достичь его задней поверхности, прорекомбинировать там, не внося вклада в фототок.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования влияния толщины поглощающего слоя в гетероструктуре CdS/CdTe на плотность тока короткого замыкания — один из ключевых параметров солнечного элемента, который отражает эффективность собирания фотогенерированного заряда. Результаты расчета проведены с учетом дрейфовой и диффузионной компонент фототока, а также рекомбинации на задней поверхности слоя CdTe. Показано, что при типичных параметрах тонкопленочной структуры CdS/CdTe и времени жизни неосновных носителей $\tau_n = 10^{-9}$ с для полного собирания заряда толщина поглощающего слоя 3–4 мкм является вполне достаточной. Однако повышение эффективности солнечного элемента CdS/CdTe, что является насущной задачей сегодняшнего дня [1,4], предполагает обязательное увеличение τ_n , а это влечет за собой требование заметно утолщить слой CdTe.

2. Пространственное распределение фотогенерированных электронов в слое CdTe

На рис. 1 показана энергетическая диаграмма гетероструктуры CdS/CdTe, объясняющая выбранные обозначения, систему отсчета координаты x и энергии.

Хорошо известно, что слой CdS в тонкопленочной гетероструктуре CdS/CdTe является фотоэлект-

[¶] E-mail: lakos@chv.ukrpack.net
Fax: +38 0372 584078

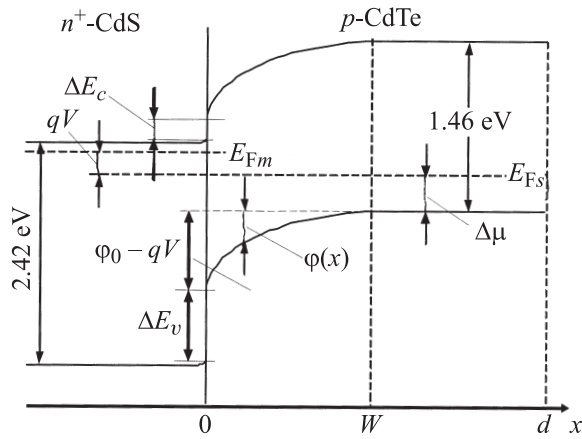


Рис. 1. Энергетическая диаграмма гетероструктуры CdS/CdTe. E_{Fm} , E_{Fs} — уровни Ферми в металле и полупроводнике, ΔE_c , ΔE_v — разрывы зоны проводимости и валентной зоны.

рически неактивным и фактически служит проводящим „окном“ для введения излучения в поглощающий слой CdTe. Имея ширину запрещенной зоны $E_g = 2.42$ эВ, слой CdS поглощает излучение с длинами волн меньше 500–520 нм, что приводит к нежелательному уменьшению фототока. Поэтому толщину слоя CdS выбирают как можно меньшую (80–100 нм). В многочисленных работах, где обсуждается энергетическая диаграмма тонкопленочной гетероструктуры CdS/CdTe, искривление зон, а значит, и обедненный слой в CdS, изображают едва заметным или вообще не изображают [5–8]. Считается, что обедненный слой сосредоточен в слое p-CdTe, а это означает, то в гетероструктуре CdS/CdTe ситуация аналогична резкому асимметричному p–n-переходу или диоду Шоттки. Таким образом, для ширины области пространственного заряда в тонкопленочной гетероструктуре CdS/CdTe можно записать [3]

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(\varphi_0 - qV)}{q^2(N_a - N_d)}}, \quad (1)$$

где q — заряд электрона, ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника, $\varphi_0 = qV_{bi}$ — высота потенциального барьера со стороны полупроводника (V_{bi} — диффузионный (built-in) потенциал), V — приложенное напряжение, $(N_a - N_d)$ — концентрация некомпенсированных акцепторов в слое CdTe.

Фотоэлектрическая эффективность диода Шоттки включает дрейфовую и диффузионную составляющие, обусловленные фотогенерацией электронно-дырочных пар в области пространственного заряда и нейтральной области соответственно. Рассмотрим пространственное распределение избыточных электронов $\Delta n(x)$ в нейтральной области диодной структуры, описываемое уравнением непрерывности с соответствующими граничными условиями (рис. 1). Благодаря действию электрического поля на границе области пространственного

заряда с нейтральной областью ($x = W$) избыточную концентрацию электронов можно положить равной нулю, т. е.

$$\Delta n = 0 \quad \text{при} \quad x = W. \quad (2)$$

На задней поверхности слоя CdTe, при $x = d$ (d — толщина слоя CdTe), поверхностная рекомбинация „уравновешивается“ притоком электронов, т. е.

$$S_b \Delta n = -D_n \frac{d\Delta n}{dx} \quad \text{при} \quad x = d, \quad (3)$$

где S_b — скорость поверхностной рекомбинации, D_n — коэффициент диффузии электронов, связанный с их подвижностью μ_n соотношением Эйнштейна $qD_n/kT = \mu_n$, T — температура, k — постоянная Больцмана.

Нет необходимости решать уравнение непрерывности с такими граничными условиями, так как его точное решение приведено в [3]:

$$\begin{aligned} \Delta n(x) = & \tilde{T}(\lambda)N(\lambda) \frac{\alpha\tau_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \exp[-\alpha W] \\ & \times \left\{ \cosh X - \exp[-\alpha(x - W)] \right. \\ & \left. - \frac{(S_b L_n / D_n) [\cosh A - \exp[-\alpha(d - W)]] + \sinh A + \alpha L_n \exp[-\alpha(d - W)]}{(S_b L_n / D_n) \sinh X + \cosh A} \sinh X \right\}, \quad (4) \end{aligned}$$

где $X = (x - W)/L_n$, $A = (d - W)/L_n$, $\tilde{T}(\lambda)$ — оптическое пропускание стеклянной пластины с нанесенным прозрачным проводящим окислом ИТО ($\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$) и слоем CdS, учитывающее отражение от фронтальной поверхности солнечного элемента и поглощение слоями CdS и ИТО, $N(\lambda)$ — число фотонов, падающих на единичную площадку солнечного элемента в единицу времени (плотность потока фотонов), $L_n = (\tau_n D_n)^{1/2}$ — диффузионная длина электронов, τ_n — время жизни электронов.

На рис. 2 приведены зависимости $\Delta n(x)$, рассчитанные по формуле (4) при различной толщине поглощающего слоя d и времени жизни электронов $\tau_n = 10^{-9}$ (а) и 10^{-8} с (b). Расчеты проведены при $S_b = 7 \cdot 10^7$ см/с, $\mu_n = 500$ см²/(В·с), типичном значении концентрации некомпенсированных акцепторов $N_a - N_d = 10^{16}$ см⁻³ и коэффициенте поглощения $\alpha = 10^4$ см⁻¹ [9]. Абсолютные значения $\Delta n(x)$ зависят от длины волны излучения из-за спектральной зависимости как потока солнечного излучения, так и коэффициента поглощения материала. Чтобы уйти от такой многозначности $\Delta n(x)$, по оси ординат отложена величина $\Delta n(x)/N(\lambda)$, пропорциональная избыточной концентрации электронов при единичной спектральной плотности потока фотонов.

Как видно из рис. 2, а, при $\tau_n = 10^{-9}$ с даже при толщине слоя CdTe 10 мкм рекомбинация на задней его поверхности приводит к заметному уменьшению концентрации электронов. При уменьшении толщины слоя эффект заметно усиливается, так что при $d = 1-2$ мкм

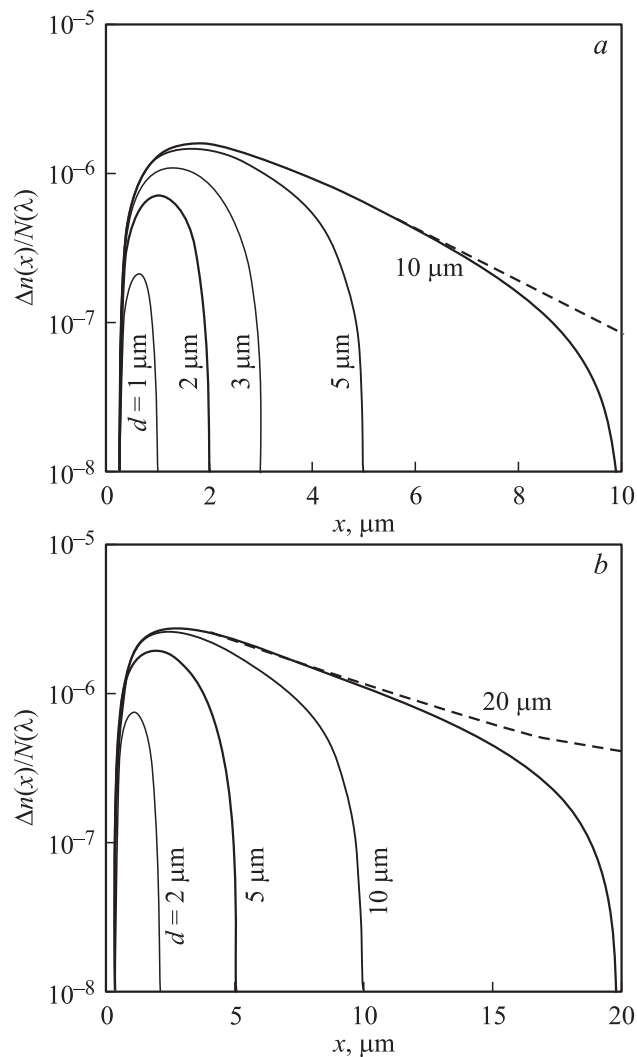


Рис. 2. Пространственное распределение избыточных фото-возбужденных электронов в поглощающем слое CdTe при различной его толщине d — расчет при $\tau_n = 10^{-9}$ с (а) и 10^{-8} с (б). Штриховые кривые — распределение фото-возбужденных электронов при скорости рекомбинации на задней поверхности слоя CdTe $S_b \rightarrow 0$.

поверхностная рекомбинация „убивает“ большую часть фотогенерированных электронов.

Таким образом, фотогенерированные электроны подвержены поверхностной рекомбинации далеко за пределами эффективной глубины проникновения излучения $\alpha^{-1} = 10^{-4}$ см \equiv 1 мкм, и тем более в коротковолновой области спектра, где коэффициент поглощения значительно превышает 10^{-4} см. Этот эффект усиливается при увеличении времени жизни электронов, так как при этом неравновесные электроны дальше диффундируют в глубь слоя CdTe. Как видно из рис. 2, б, при $\tau_n = 10^{-8}$ с рекомбинация на задней поверхности слоя CdTe приводит к значительному уменьшению концентрации электронов теперь уже при толщине слоя 20 мкм. Видно, что при $\tau_n = 10^{-8}$ с и $d = 20$ мкм избыточная

концентрация электронов уменьшается в 2 раза от своего максимального значения на расстоянии ~ 8 мкм, т.е. почти на порядок больше, чем эффективная глубина проникновения излучения с $\alpha = 10^4$ см $^{-1}$.

3. Влияние толщины слоя CdTe на плотность тока короткого замыкания

Количественную характеристику потерь, обусловленных рекомбинацией на задней поверхности слоя CdTe, можно получить, рассчитав плотность тока короткого замыкания J_{sc} с учетом как дрейфовой, так и диффузионной компоненты при различных значениях τ_n и d , а также с учетом спектрального распределения солнечного излучения.

Рассчитаем J_{sc} для полного (а не для прямого) солнечного излучения AM1.5, используя стандарт Международной организации стандартизации ISO 9845-1:1992 для спектральной плотности потока (мощности) излучения $\Phi(\lambda)$, выраженной в мВт·см $^{-2}$ ·мкм $^{-1}$ (рис. 3) [10]. Необходимая для расчета спектральная плотность потока фотонов $N(\lambda)$, очевидно, равна $\Phi(\lambda)/h\nu$, где $h\nu$ — энергия фотонов излучения с длиной волны λ , и тогда для плотности тока короткого замыкания можно записать:

$$J_{sc} = q \sum_i \eta(\lambda_i) \frac{\tilde{T}(\lambda_i)\Phi(\lambda_i)}{h\nu_i} \Delta\lambda_i, \quad (5)$$

где $\eta(\lambda_i)$ — фотоэлектрическая квантовая эффективность на длине волны λ_i , $\Delta\lambda_i$ — интервал между соседними длинами волн λ_i (энергии фотонов $h\nu_i$) в таблице ISO, а суммирование производится во всем спектральном диапазоне $\lambda < \lambda_g = hc/E_g$. Для $\tilde{T}(\lambda)$ при

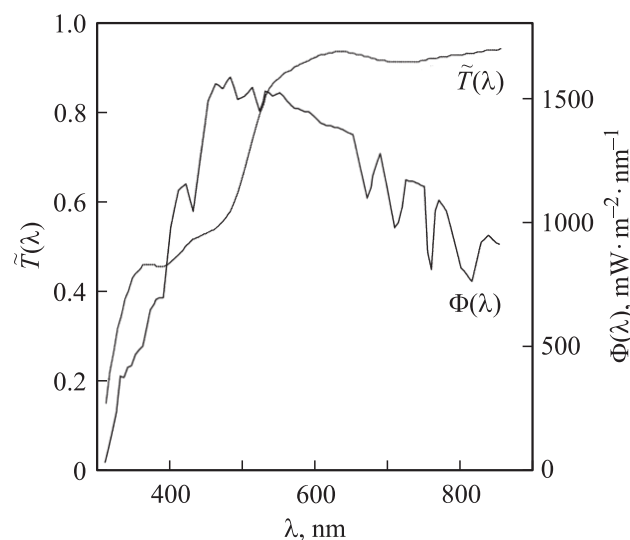


Рис. 3. Спектральная плотность потока полного солнечного излучения $\Phi(\lambda)$ в условиях AM1.5 и пропускание $\tilde{T}(\lambda)$ стеклянной пластины с нанесенными слоями TiO и CdS.

расчетах мы использовали результаты измерений оптического пропускания стеклянной пластины с нанесенным прозрачным проводящим окислом ITO и слоем CdS (рис. 3).

В соответствии с вышеизложенным квантовая эффективность η , фигурирующая в (5), состоит из дрейфовой (η_{drift}) и диффузионной (η_{dif}) компонент:

$$\eta = \eta_{\text{drift}} + \eta_{\text{dif}}. \quad (6)$$

Рассматривая дрейфовую компоненту эффективности, необходимо учитывать потери, обусловленные рекомбинацией на границе раздела CdS–CdTe, а также в области пространственного заряда. Однако при $N_a - N_d \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и времени жизни носителей больше 10^{-10} с потерями в области пространственного заряда можно пренебречь, и тогда [11]

$$\eta_{\text{drift}} = \frac{1 + \frac{S_f}{D_n} \left(\alpha + \frac{2}{W} \frac{\varphi_0 - qV}{kT} \right)^{-1}}{1 + \frac{S_f}{D_n} \left(\frac{2}{W} \frac{\varphi_0 - qV}{kT} \right)^{-1}} \exp(-\alpha W), \quad (7)$$

где S_f — скорость рекомбинации на передней поверхности слоя CdTe (границе раздела CdS–CdTe).

Диффузионная компонента квантовой эффективности η_{dif} может быть найдена из (4) как $qd\Delta n/dx$ при $x = W$ [3]:

$$\eta_{\text{dif}} = \frac{\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \exp(-\alpha W) \times \left\{ \alpha L_n - \frac{(S_b L_n / D_n) \{ \cosh A - \exp[-\alpha(d - W)] \} + \sinh A + \alpha L_n \exp[-\alpha(d - W)]}{(S_b L_n / D_n) \sinh A + \cosh A} \right\}, \quad (8)$$

где $A = (d - W)/L_n$.

На рис. 4 приведены зависимости плотности тока короткого замыкания от толщины слоя CdTe, рассчитанные по формуле (5) с использованием выражений (6)–(8) при различных временах жизни электронов (было принято $S_f = 7 \cdot 10^7 \text{ см/с}$).

Для устранения влияния рекомбинации на задней поверхности слоя CdTe при времени жизни электронов $\tau_n = 10^{-9}$ с, как видно из рис. 4, толщина слоя $d = 3\text{--}4$ мкм оказывается вполне достаточной, и тогда плотность тока короткого замыкания J_{sc} близка к 21 мА/см^2 . Если же $\tau_n = 10^{-10}$ с, рекомбинационные потери практически устраняются при $d = 1\text{--}1.5$ мкм, но при этом J_{sc} становится меньшим примерно на 2 мА/см^2 (ведь диффузионная длина электронов уменьшилась примерно в 3 раза!). Таким образом, при $\tau_n = 10^{-10}\text{--}10^{-9}$ с ток короткого замыкания резко уменьшается, если толщина слоя CdTe становится меньше $1\text{--}1.5$ мкм.

Заметное увеличение тока короткого замыкания наблюдается при увеличении времени жизни электронов τ_n , что, по-видимому, возможно при улучшении качества слоя CdTe (в монокристалле CdTe τ_n может составлять несколько микросекунд [12]). Если бы τ_n удалось

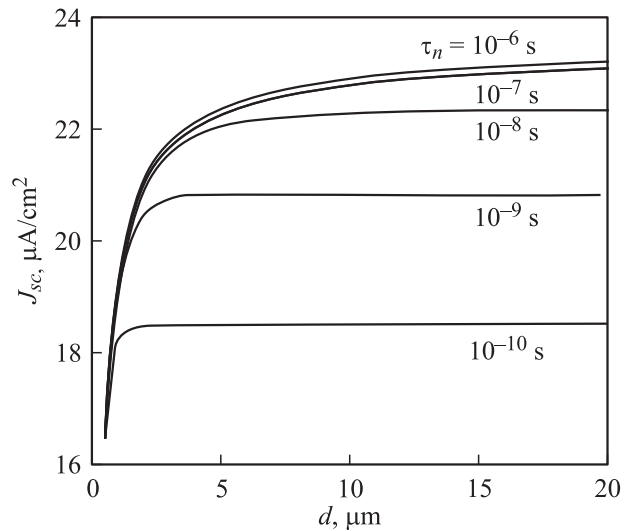


Рис. 4. Зависимости плотности тока короткого замыкания J_{sc} от толщины слоя CdTe d при различном времени жизни электронов τ_n .

увеличить до 10^{-8} с, то желаемого результата можно было бы достичь, только увеличив толщину слоя CdTe до $6\text{--}8$ мкм, и тогда J_{sc} несколько превысит 22 мА/см^2 . Дополнительное увеличение плотности тока короткого замыкания примерно на 1 мА возможно при дальнейшем увеличении τ_n до 10^{-7} с и далее до 10^{-6} с; при этом для эффективного сбора заряда толщину поглощающего слоя пришлось бы увеличить до ~ 20 мкм. Однако технология тонкопленочных солнечных элементов CdS/CdTe, используемая в настоящее время, вряд ли позволит увеличить время жизни электронов в слое CdTe до $10^{-7}\text{--}10^{-6}$ с.

Следует заметить, что плотность тока короткого замыкания J_{sc} зависит от пропускания стеклянной пластины $\tilde{T}(\lambda)$ с нанесенным прозрачным проводящим окислом SnO₂:F и слоем CdS. Если бы было $\tilde{T}(\lambda) = 1$, величины J_{sc} на рис. 4 возросли бы примерно на 4 мА/см^2 , однако сформулированные выше требования к параметрам поглощающего CdTe слоя остаются справедливыми.

4. Заключение

Проведенный количественный учет потерь, обусловленных конечной толщиной поглощающего слоя CdTe в гетероструктуре CdS/CdTe, позволяет сформулировать важные с практической точки зрения выводы.

— В распространенном случае, когда время жизни неосновных носителей (электронов) в поглощающем слое CdTe составляет $10^{-10}\text{--}10^{-9}$ с, его толщина $d = 3\text{--}4$ мкм является оптимальной, т. е. проведенные расчеты обосновывают выбор величины d , к которому разработчики тонкопленочных солнечных элементов на основе CdTe пришли главным образом эмпирически.

— Попытки уменьшить толщину слоя CdTe до 1–1.5 мкм с целью экономии материала являются, по-видимому, неоправданными, так как это приводит к существенному уменьшению плотности тока короткого замыкания J_{sc} и в конечном счете к уменьшению эффективности солнечного элемента.

— Если удастся повысить кристаллическое качество поглощающего слоя и тем самым увеличить время жизни электронов хотя бы до 10^{-8} с, величина J_{sc} возрастает на 1–1.5 мА/см², но при условии увеличения толщины слоя CdTe до 6–8 мкм. При еще большем времени жизни электронов дальнейшее увеличение J_{sc} достигается при толщине слоя CdTe не менее 15–20 мкм. Ответ на вопрос, целесообразно ли такое увеличение толщины слоя CdTe при массовом производстве солнечных модулей, можно получить, произведя экономический анализ.

Список литературы

- [1] R.W. Birkmire. *Proc. 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (San Diego, 2008) p. 47.
- [2] http://www.firstsolar.com/large_scale_power_plants.php
- [3] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) [Пер. с англ.: S. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (N.Y., Wiley, 1981)].
- [4] D. Bonnet. In: *Practical Handbook of Photovoltaic: Fundamentals and Applications*, ed. by T. Markvart, L. Castaner (Oxford, Elsevier, 2003) p. 333.
- [5] C. Grasso, K. Ernst, R. Könenkamp, M.C. Lux-Steiner, M. Burgelman I. *Proc. 17th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Munich, 2001) v. 1, p. 211.
- [6] A. Goetzberger, C. Hebling, H.-W. Schock. *Mater. Sci. Engin.*, **R40**, 1 (2003).
- [7] R.W. Birkmire, E. Eser. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **27**, 625 (1997).
- [8] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thissen, Th. Mayer, A. Klein, W. Jaegermann. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **668**, 60 (2001).
- [9] J.R. Sites, Xiaoxiang Liu. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **41/42**, 373 (1996).
- [10] *Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions. Standard of International Organization for Standardization ISO 9845-1:1992.*
- [11] L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, A.I. Savchuk. *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 025 011 (2008).
- [12] M.R. Squillante, L. Cirignano, R. Grazioso. *Nucl. Instrum. Meth.*, **A458**, 288 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of absorbing layer thickness on CdS/CdTe solar cell efficiency

L.A. Kosyachenko, A.I. Savchuk, E.V. Grushko

Chernivtsi National University,
58012 Chernivtsi, Ukraine

Abstract Based on the continuity equation, the spatial distribution of photogenerated excess electrons in the neutral region of the CdTe layer of an CdS/CdTe heterostructure taking into account recombination at the back surface of the layer is considered. It is shown that due to diffusion, excess electrons enter into the CdTe layer within distances much more exceeding the effective penetration depth of a sunlight. The results of the short-circuit current calculation show that for the electron lifetime 10^{-10} – 10^{-9} s, typical for a thin-film CdS/CdTe solar cell, the recombination losses are insignificant if the CdTe layer thickness is 3–4 μm, but sharply increase if the layer thickness is less than 1–1.5 μm. To eliminate recombination losses in more effective solar cells where the electron lifetime is equal to or more than 10^{-8} s the CdTe absorbing layer should be much thicker.