

Преобразование солнечной энергии с использованием комбинации фотоэлектрических преобразователей с базовыми слоями CdTe и CuInSe₂

© Г.С. Хрипунов[¶], Е.И. Сокол, Ю.И. Якименко*, А.В. Мериуц, А.В. Иващук*, Т.Н. Шелест

Национальный технический университет Украины «Харьковский политехнический институт»,
61002 Харьков, Украина

* Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт».

НИИ Прикладной электроники,
03056 Киев, Украина

(Получена 23 января 2014 г. Принята к печати 11 марта 2014 г.)

Экспериментально доказана возможность совместного использования двухсторонне чувствительных пленочных солнечных элементов на основе CdTe и фронтальных солнечных элементов с базовым слоем CuInSe₂ в тандемных структурах. Установлено, что для использования в тандемной структуре оптимальная толщина базового слоя двусторонне чувствительных солнечных элементов на основе теллурида кадмия составляет 1 мкм. Выигрыш в коэффициенте полезного действия исследованных тандемных структур по сравнению с коэффициентом полезного действия отдельного солнечного элемента на основе CuInSe₂ составляет 1.8% при последовательном и 1.3% при параллельном соединении солнечных элементов.

1. Введение

Пленочные солнечные элементы (СЭ) на основе CdTe являются одними из наиболее перспективных СЭ для широкомасштабного наземного применения [1]. Такие базовые слои имеют максимальный теоретический коэффициент полезного действия (кпд) в наземных условиях среди однопереходных СЭ — свыше 29%. Это обусловлено оптимальной для фотоэлектрического преобразования солнечного излучения в наземных условиях шириной запрещенной зоны теллурида кадмия — 1.46 эВ [2].

Одним из современных направлений повышения эффективности фотоэлектрического преобразования является создание тандемных приборных структур [3,4]. В таких приборных структурах используются несколько фотоэлектрически активных базовых слоев с различной шириной запрещенной зоны (E_g). При этом в конструкции СЭ с большим значением E_g базового слоя необходимо использовать прозрачные верхние электроды, что позволяет не поглощенным в нем фотонам поступать к поверхности следующего СЭ тандемного фотоэлектрического преобразователя [5]. В конструкции тандемных фотоэлектрических преобразователей перспективно использовать пленочные СЭ с базовыми слоями CdTe и CuInSe₂. Сочетание энергетической структуры этих базовых слоев ($E_g = 1.46$ и 1.10 эВ в CdTe и CuInSe₂ соответственно) позволяет эффективно преобразовывать солнечное излучение как в наземных, так и в заатмосферных условиях. Пленочные СЭ на основе CdS/CdTe в тандемных фотоэлектрических преобразователях не используются, поскольку до последнего времени не разработаны прозрачные верхние электроды к слоям теллурида кадмия p -типа проводимости. Использование „гребенчатых“ электродов из-за достаточно высокого удельного сопротивления легированных слоев CdTe

ограничивает кпд таких СЭ на уровне < 1%. Кроме того, в современных конструкциях СЭ толщина базового слоя составляет от 4 до 10 мкм, что приводит к существенному поглощению фотонов с энергией меньше ширины запрещенной зоны. Таким образом, разработка пленочных СЭ на основе теллурида кадмия с минимизированной толщиной базового слоя и прозрачным верхним электродом является актуальной задачей создания экономичных и эффективных тандемных фотоэлектрических преобразователей с базовыми слоями CdTe и CuInSe₂.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Влияние толщины слоя CdTe на эффективность пленочных солнечных элементов glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/Au и glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/ITO

Выбор толщины базового слоя теллурида кадмия основан на необходимости удовлетворить двум противоположным критериям: во-первых, толщина этого слоя должна обеспечить эффективное поглощение фотонов с энергией больше, чем его ширина запрещенной зоны; во-вторых, этот базовый слой должен пропускать как можно большее количество фотонов с энергией меньше ширины запрещенной зоны.

Для определения оптимальной толщины поглощающего слоя CdTe была изготовлена серия пленок теллурида кадмия разной толщины (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.5, 2, 2.5 мкм), нанесенных на стеклянную подложку. Эти пленки были подвергнуты „хлоридной“ обработке [6], после чего были измерены спектры пропускания и отражения.

Интенсивность поглощенного в базовом слое излучения при данной длине волны $I_A(\lambda)$ можно определить с помощью экспериментальных спектров пропускания,

[¶] E-mail: khrip@ukr.net

Таблица 1. Влияние толщины слоя теллурида кадмия на выходные параметры и световые диодные характеристики СЭ glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/(Au)(ITO)

Параметр		d_{CdTe} , мкм				
		4	3	2.5	1	0.8
		тыльный контакт Cu/Au		тыльный контакт Cu/ITO		
Выходные параметры	V_{oc} , мВ	773	683	710	666	607
	J_{sc} , мА/см ²	20.1	20.8	19.4	19.6	19.1
	FF , отн. ед.	0.66	0.48	0.75	0.60	0.51
	η , %	10.3	6.8	10.3	7.8	5.9
Диодные характеристики	R_0 , Ом · см ²	2.7	5.8	0.55	3.8	< 0.1
	R_{sh} , Ом · см ²	820	330	910	290	190
	J_0 , А/см ²	$5.7 \cdot 10^{-8}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$8.4 \cdot 10^{-10}$	$9.5 \cdot 10^{-8}$	$5.6 \cdot 10^{-5}$
	A , отн. ед.	2.36	3.79	1.63	2.14	4.19
	J_{ph} , мА/см ²	20.2	21.2	19.4	19.8	19.2

$T(\lambda)$, и отражения, $R(\lambda)$, в соответствии с законом сохранения энергии:

$$I_A(\lambda) = I_0(\lambda)[1 - R(\lambda) - T(\lambda)], \quad (1)$$

где $I_0(\lambda)$ — интенсивность падающего излучения на длине волны λ . При этом в выражении (1) спектр пропускания экспоненциально зависит от толщины поглощающего слоя d , $T(\lambda) \propto \exp[-k(\lambda)d]$ [7], где $k(\lambda)$ — коэффициент поглощения фотонов.

С использованием экспериментальных зависимостей $R(\lambda)$ и $T(\lambda)$, полученных при имитации солнечного излучения, падающего в районе экватора AM1 (1000 Вт/м²) и солнечного излучения, которое соответствует сред-

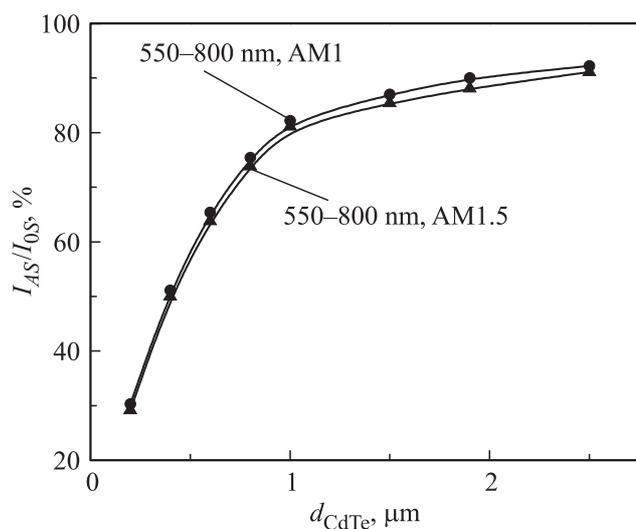


Рис. 1. Зависимость относительного интегрального поглощения света от толщины базового слоя теллурида кадмия для наземного солнечного излучения в районе экватора, AM1, и солнечного излучения, которое соответствует средним широтам, AM1.5.

ним широтам AM1.5 (800 Вт/м²) в диапазоне фото-чувствительности СЭ на основе CdTe (длина волны $\lambda = 550\text{--}800$ нм) было рассчитано относительное интегральное поглощение света. Коротковолновая граница диапазона соответствует краю полосы поглощения CdS, который при освещении приборной структуры СЭ находится на фронтальной поверхности слоя CdTe. С использованием выражения (1) интегральное поглощение I_{AS} было вычислено как площадь под кривой $I_A(\lambda)$ в интервале длин волн 550–800 нм и нормировано на интегральную интенсивность падающего солнечного излучения I_{0S} , вычисленную как площадь под кривой $I_0(\lambda)$ в том же интервале длин волн. Результат представлен на рис. 1, из которого видно, что оптимальная толщина базового слоя пленочных СЭ на основе CdS/CdTe для использования в тандемной структуре должна быть близкой к 1 мкм. Действительно, при увеличении толщины слоя CdTe от 1 до 2.5 мкм поглощение света увеличивается всего на 10% и выходит на насыщение, которое обусловлено отражением от пленки.

Для определения влияния толщины слоя CdTe на эффективность СЭ были изготовлены серии образцов glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/Au и glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/ITO. Режимы формирования приборных структур описаны в [6]. Толщина слоя теллурида кадмия (d_{CdTe}) уменьшалась от стандартной, равной 4 мкм, до 0.8 мкм. Световые вольт-амперные характеристики $J(V)$ этих СЭ приведены на рис. 2. В табл. 1 приведены выходные параметры — напряжение холостого хода V_{oc} , ток короткого замыкания J_{sc} , фактор заполнения световой вольт-амперной характеристики (ВАХ) FF , коэффициент полезного действия η , и световые диодные характеристики — последовательное сопротивление R_0 , шунтирующее сопротивление R_{sh} , диодный ток насыщения J_0 , коэффициент идеальности диода A , фототок J_{ph} .

Анализ световых диодных характеристик СЭ, приведенных в табл. 1, показывает, что уменьшение толщины

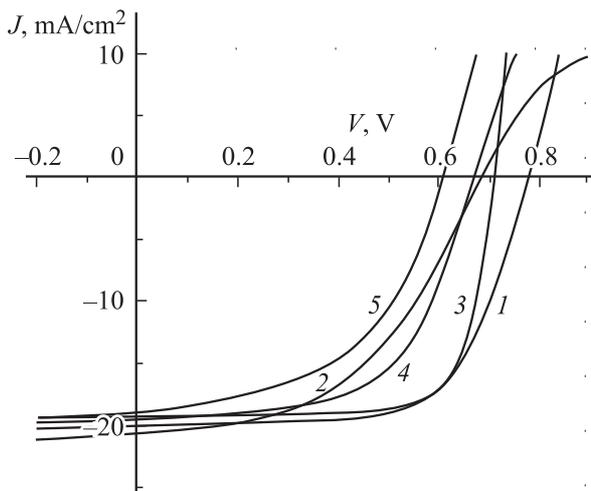


Рис. 2. Влияние толщины слоя теллурида кадмия на световые ВАХ СЭ glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/Au (1-2) и glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/ITO (3-5). d_{CdTe} , мкм: 1 — 4, 2 — 3, 3 — 2.5, 4 — 1, 5 — 0.8.

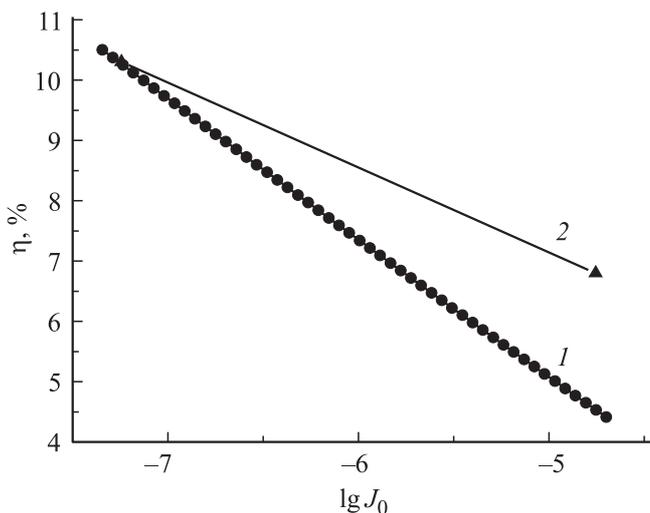


Рис. 3. Моделирование влияния изменения J_0 на КПД СЭ glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/Au при уменьшении d_{CdTe} от 4 до 3 мкм: теоретический (1) и экспериментальный КПД (2).

слоя CdTe от 4 до 3 мкм приводит к снижению КПД СЭ за счет уменьшения напряжения холостого хода и фактора заполнения ВАХ FF . Проведенное численное моделирование (см. рис. 3) показало, что определяющее влияние на снижение КПД оказывает рост J_0 . Несмотря на существенные изменения R_{sh} и R_0 (см. табл. 1), моделирование также показало, что они не оказывают значительного влияния на эффективность.

Согласно [8], в пленочных СЭ glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/Au основной механизм деградации КПД связан с диффузией меди в область гетерограницы CdS/CdTe из тыльного электрода Cu/Au. Это вызывает снижение качества сепарирующего барьера за счет роста плотности диодного тока насыщения и снижения шунтиру-

ющего электросопротивления R_{sh} . Следовательно, при уменьшении толщины базового слоя теллурида кадмия может реализовываться аналогичный механизм снижения эффективности солнечного элемента, поскольку при послойном элементном анализе СЭ с толщиной слоя CdTe 3 мкм была зарегистрирована заметная концентрация меди в области гетерограницы CdS/CdTe. Кроме того, при изготовлении этого элемента не было учтено уменьшение толщины базового слоя при проведении операции „хлоридной“ обработки. Вместе с тем можно отметить: большее значение фототока для СЭ с толщиной слоя CdTe 3 мкм говорит о том, что для СЭ традиционной конструкции такая толщина базового слоя является оптимальной.

Поскольку тыльные контакты Cu/Au являются непрозрачными, их заменили контактами Cu/ITO с толщиной слоя меди < 1 нм [6], что позволило получить прозрачный СЭ с двухсторонней чувствительностью. Были изготовлены СЭ glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/ITO с толщинами базового слоя 2.5, 1 и 0.8 мкм. Из анализа диодных и выходных параметров этих СЭ (см. табл. 1) можно сделать следующие выводы. СЭ с толщиной базового слоя 2.5 мкм был практически непрозрачным, но имел диодные характеристики даже лучшие, чем элемент с толщиной базового слоя 4 мкм, за исключением несколько сниженного фототока, что объясняется началом снижения поглощения в соответствии с данными, приведенными на рис. 1. Хорошие диодные характеристики позволили удержать КПД этого элемента на том же уровне, что имеет СЭ с толщиной базового слоя 4 мкм, несмотря на существенное снижение напряжения холостого хода, которое мы связываем с несколько большей высотой барьера, возникающего на тыльном контакте. Таким образом, приборная структура glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/ITO имеет эффективность, аналогичную эффективности традиционной приборной структуры glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/Au. При снижении толщины до 1, а затем до 0.8 мкм эффективность СЭ начинает быстро падать. Как следует из анализа данных в табл. 1 и численного моделирования, основной вклад в снижение КПД вносит рост J_0 , а при переходе к толщине 0.8 мкм существенно влияет также снижение шунтирующего сопротивления. Существенное снижение шунтирующего сопротивления при незначительном уменьшении толщины базового слоя мы связываем с сильным перекрытием областей объемного заряда основного сепарирующего барьера и тыльного контакта. Это перекрытие также сказывается и на величине напряжения холостого хода, приводя к его уменьшению. Влияние перекрытия областей объемного заряда заметно сказывается на КПД уже при снижении толщины до 1 мкм. Вероятнее всего, это перекрытие ответственно за ухудшение всех параметров, когда толщина базового слоя СЭ становится < 2 мкм. Вместе с тем следует отметить, что уменьшение толщины не оказало заметного влияния на величину фототока и тока короткого замыкания. Это связано с тем, что при уменьшении толщины базового слоя уменьшение

поглощения компенсируется за счет уменьшения рекомбинационных потерь.

Отметим, что высокое последовательное сопротивление СЭ с толщиной слоя CdTe 1 мкм по сравнению с СЭ с толщиной слоя 2.5 и 0.8 мкм связано с тем, что тыльный контакт этого элемента имел неоптимальные характеристики. Это обстоятельство потенциально позволяет надеяться, что при совершенствовании (автоматизации) технологии можно получать такие элементы с КПД, близким к 9%, за счет улучшения фактора заполнения ВАХ.

Длина волны края полосы поглощения теллурида кадмия составляет 0.85 мкм, а длина волны края полосы поглощения диселенида меди и индия — 1.30 мкм. Исследования спектра пропускания гетеросистемы glass/ITO (0.5 мкм)/ CdS (0.4 мкм)/ CdTe (1 мкм)/ Cu (~ 1 нм)/ ITO(0.3 мкм) показали, что в интервале длин волн 0.85–1.30 мкм средний коэффициент пропускания составляет 58%. Таким образом, больше половины фотонов в этом спектральном диапазоне будут обеспечивать генерацию носителей заряда во втором солнечном элементе тандемной структуры.

2.2. Характеристики тандемных структур

Была проведена апробация разработанных солнечных элементов glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/ITO в составе тандемных структур, в которых в качестве узкозонного слоя использованы СЭ на основе диселенида меди и индия. Такие солнечные элементы были изготовлены в Швейцарском технологическом институте [9]. СЭ Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ni изготавливались на стеклянных подложках и имели фронтальную конфигурацию. Освещение таких приборных структур осуществляется со стороны гребенчатого контакта Ni. Были проведены исследования световых ВАХ таких приборных структур, когда на освещаемой поверхности располагал-

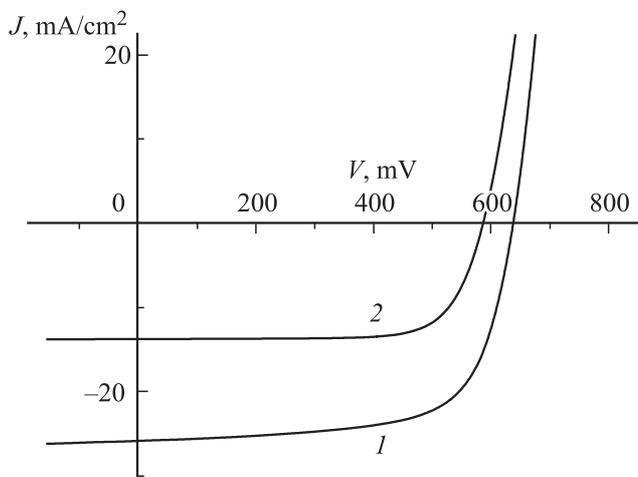


Рис. 4. Световые ВАХ СЭ Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ni (1) и при расположении glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/ITO на его фронтальной поверхности (2).

Таблица 2. Выходные параметры солнечных элементов тандемной структуры

Выходные параметры СЭ	СЭ с базовым слоем CuInSe ₂	СЭ с базовым слоем CdTe	СЭ с базовым слоем CuInSe ₂ , расположенный под СЭ с базовым слоем CdTe
J_{sc} , mA/cm ²	26.1	19.7	13.8
V_{oc} , мВ	640	666	590
FF , отн. ед.	0.68	0.60	0.74
кпд, %	11.3	7.8	6.1

Таблица 3. Модельные выходные параметры тандемной структуры CdTe/CuInSe₂

Выходные параметры	Последовательное соединение	Параллельное соединение
J_{sc} , mA/cm ²	15.3	30.1
V_{oc} , мВ	1256	611
FF , отн. ед.	0.681	0.688
кпд, %	13.1	12.6

ся СЭ glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/ITO с толщиной базового слоя 1 мкм и эффективностью 7.8% (рис. 4).

Выходные параметры характерных образцов СЭ Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ni и тандемной структуры glass/CdS/CdTe/Cu/ITO–Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ni представлены в табл. 2.

Анализ выходных параметров показывает, что поглощение части падающего излучения в СЭ glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/ITO приводит к снижению КПД СЭ Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ni от 11.3 до 6.1% за счет снижения плотности тока короткого замыкания с 26.1 до 13.8 mA/cm². При этом напряжение холостого хода снижается незначительно, а фактор заполнения световой ВАХ увеличивается. Поскольку плотность тока короткого замыкания линейно зависит от интенсивности падающего излучения, а напряжение холостого хода имеет логарифмическую зависимость, полученные результаты хорошо согласуются с приведенной выше спектральной зависимостью коэффициента пропускания СЭ glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/ITO.

Для определения выходных параметров тандемной структуры CdTe/CuInSe₂ было проведено моделирование последовательного и параллельного соединений путем соответствующего сложения световых вольт-амперных характеристик. Полученные выходные параметры (см. табл. 3) показывают, что реальные значения КПД тандемных структур будут несколько ниже, чем КПД, полученный простым сложением. Тем не менее они остаются выше, чем КПД отдельного СЭ на основе CuInSe₂ на 1.8% при последовательном соединении и на 1.3% при параллельном соединении элементов тандемной структуры.

3. Заключение

Таким образом, мы установили, что оптимальная толщина базового слоя в СЭ на основе CdTe для применения их в составе тандемных структур, должна составлять 1 мкм. При меньшей толщине наблюдается резкое уменьшение КПД СЭ, что обусловлено ростом негативного влияния поверхностной рекомбинации на тыльном контакте и уменьшением встроенного поля сепарирующего барьера при его перекрытии с областью обеднения тыльного контакта. Средний коэффициент пропускания СЭ glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/ITO с толщиной базового слоя 1 мкм в спектральном диапазоне 0.85 – 1.30 мкм составил 58%, что позволило получить тандемные структуры glass/ITO/CdS/CdTe/Cu/ITO–Mo/CuInSe₂/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ni, в которых выигрыш в КПД по сравнению с КПД отдельного СЭ на основе CuInSe₂ составляет 1.8% при последовательном и 1.3% при параллельном соединении солнечных элементов.

Список литературы

- [1] J.J. Loferski. *J. Appl. Phys.*, **27**, 777 (1956).
- [2] A. De Vos, J. Parrott, P. Baruch, P. Landsberg. *Proc. 12th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Amsterdam, Netherlands, 1994) p. 1315.
- [3] А. Фаренбрех, Р. Бьюб. *Солнечные элементы. Теория и эксперимент* (М., Мир, 1988).
- [4] Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев. *ФТП*, **38**, 937 (2004).
- [5] A. De Vos. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **13**, 839 (1980).
- [6] G. Khrypunov, A. Meriyts, T. Shelest, N. Deineko, L. Avkentyeva, V. Gorbulik. *Semicond. Phys., Quantum Electron. Optoelectron.*, **14** (3), 308 (2011).
- [7] Т. Мосс, Г. Баррел, П. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника* (М., Мир, 1976).
- [8] D.L. Batzner, A. Romeo, H. Zogg, A.N. Tiwari, R. Wendt. *Proc. 16th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Glasgow, Scotland, 2003) p. 353.
- [9] S. Calnan, H. Uphadyaya, S. Buecheler, G. Khrypunov, A. Chirila, A. Romeo, R. Hashimoto, A.N. Tiwari. *Thin Sol. Films*, **517** (7), 2340 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

Conversion of solar energy by combination solar cells based on CdTe and CuInSe₂

G.S. Khrypunov, E.I. Sokol, Yu.I. Yakimenko*, A.V. Meriyts, A.V. Ivashuk*, T.N. Shelest

National Technical University
«Kharkov Polytechnic Institute»,
61002 Kharkov, Ukraine
* National Technical University
«Kyiv Polytechnic Institute»,
SRI of Applied Electronics,
03056 Kyiv, Ukraine

Abstract Sharing possibility of bifacial film solar cells on the base of CdTe and CuInSe₂ in tandem structures is experimentally proved. It is established that for use in a tandem structure the optimum thickness of the base CdTe layer in bifacial solar cells is 1 μm. The prize of efficiency in investigated tandem structures in comparison with that of one solar cell on the CuInSe₂ makes 1.8% at consecutive connection of solar elements and 1.3% at parallel connection.