

Напряжение холостого хода, фактор заполнения и коэффициент полезного действия CdS/CdTe-солнечного элемента

© Л.А. Косяченко[¶], Е.В. Грушко

Черновицкий национальный университет,
58012 Черновцы, Украина

(Получена 19 апреля 2010 г. Принята к печати 26 апреля 2010 г.)

Исследована зависимость напряжения холостого хода, фактора заполнения и коэффициента полезного действия тонкопленочного CdS/CdTe-солнечного элемента от удельного сопротивления ρ и времени жизни носителей заряда τ в поглощающем CdTe-слое. В распространенном случае, когда концентрация компенсированных акцепторов и время жизни электронов в CdTe-слое находятся в пределах соответственно $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $10^{-10} - 10^{-9} \text{ с}$, результаты расчета соответствуют достигнутой эффективности лучших тонкопленочных CdS/CdTe-солнечных элементов. Показано, что, уменьшая ρ и увеличивая τ в поглощающем CdTe-слое, можно заметно повысить напряжение холостого хода, фактор заполнения и коэффициент полезного действия, приблизив их значения к теоретическому пределу для такого типа устройств.

1. Введение

В течение последних 10–15 лет CdS/CdTe-гетероструктура рассматривается одной из самых перспективных для полупроводниковой солнечной энергетики [1–3]. Достигнутый коэффициент полезного действия лабораторных образцов тонкопленочных CdS/CdTe-солнечных элементов на стеклянной подложке с прозрачным проводящим покрытием ITO или (и) SnO₂ составляет 16.5% [4–7], а у модулей большой площади (более 0.5 м²) — около 10% [8,9]. Несмотря на многолетние усилия ученых и технологов, даже рекордная эффективность солнечных элементов такого типа значительно уступает теоретическому пределу 28–30% [10]. Одна из причин такого положения дел состоит, по-видимому, в том, что влияние всех основных параметров используемых материалов и самой CdS/CdTe-диодной структуры на процесс фотоэлектрического преобразования в большинстве опубликованных работ не рассматривается в комплексе.

В работе [11] проанализированы зависимости плотности тока короткого замыкания CdS/CdTe-солнечного элемента J_{sc} от параметров поглощающего CdTe-слоя в их сочетании (толщины слоя, концентрации компенсированных акцепторов, времени жизни электронов, скорости поверхностной рекомбинации). С учетом потерь, обусловленных рекомбинацией на поверхности раздела CdTe с CdS на задней поверхности CdTe-слоя, а также в области пространственного заряда, найдены условия, когда собирание фотогенерированного заряда приближается к полному. Если же использовать параметры реальных тонкопленочных CdS/CdTe-солнечных элементов, то результаты расчета близки к наблюдаемым на опыте значениям J_{sc} .

В настоящей работе анализируется влияние параметров диодной структуры на другие ключевые фотоэлектрические характеристики CdS/CdTe-солнечного

элемента, каковыми являются напряжение холостого хода и фактор заполнения вольт-амперной характеристики при облучении, а с учетом результатов рассмотрения эффективности собирания заряда в работе [11] — на коэффициент полезного действия устройства. Этому анализу предшествует необходимое для последующих расчетов обоснование механизма переноса заряда, ширины обедненного слоя в тонкопленочной CdS/CdTe-гетероструктуре и ее энергетической диаграммы.

2. Вольт-амперная характеристика CdS/CdTe-гетероструктуры

Нахождение напряжения холостого хода и коэффициента полезного действия солнечного элемента предполагает знание его вольт-амперной ($I-V$) характеристики, которую в общем виде можно представить как

$$J(V) = J_d(V) - J_{ph}, \quad (1)$$

где $J_d(V)$ — плотность тока при отсутствии облучения (темнового тока), J_{ph} — плотность тока, возбуждаемого падающим излучением, т. е. плотность фототока. Для так называемого „идеального“ солнечного элемента темновой ток описывается уравнением Шокли:

$$J_d(V) = J_s \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right], \quad (2)$$

где J_s — плотность тока насыщения, равного обратному току через диод и не зависящего от напряжения при $qV \gg kT$ (q — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T — температура).

Реальная $I-V$ -характеристика CdS/CdTe-солнечного элемента отличается от описываемой формулой (2). Во многих случаях прямой ток можно описать выражением, подобным (2), введя показатель экспоненты qV/nkT (вместо qV/kT), где n — так называемый коэффициент „идеальности“, значение которого обычно (но не всегда)

[¶] E-mail: lakos@chv.ukrpack.net

находится в пределах от 1 до 2. В какой-то мере согласовать теорию с экспериментом можно также, добавив к темновому току в уравнении (1) рекомбинационную компоненту $J_0[\exp(qV/2kT) - 1]$, где J_0 — новая независимая от V величина. Наши исследования, однако, показывают, что такие обобщения формул (1) и (2) не охватывают наблюдаемого разнообразия I – V -характеристик CdS/CdTe-гетероструктуры. В реальном случае зависимость прямого тока от напряжения не всегда экспоненциальная, а насыщение обратного тока никогда не наблюдается (последнее вообще не комментируется в публикациях). С другой стороны, экспериментальные I – V -характеристики CdS/CdTe-гетероструктуры, как и их эволюция при изменении температуры, очень хорошо описываются теорией генерации-рекомбинации Саа–Нойса–Шокли [12].

Согласно этой теории, зависимость $U \propto \exp(qV/nkT)$ при $n \approx 2$ имеет место только в случае, если генерационно-рекомбинационный уровень расположен вблизи середины запрещенной зоны. Если же этот уровень удален от середины запрещенной зоны, коэффициент n становится близким к 1, но только при низких смещениях. При повышении напряжения I – V -характеристика переходит в зависимость, когда $n \approx 2$, а при еще больших напряжениях зависимость I от V становится еще слабее [12,13]. При больших прямых токах необходимо также учитывать падение напряжения на последовательном сопротивлении объемной части CdTe слоя R_s , заменив напряжение V в полученных формулах суммой $V + IR_s$. Обратная ветвь I – V -характеристики также хорошо описывается в рамках модели Саа–Нойса–Шокли.

Согласно теории Саа–Нойса–Шокли, скорость генерации-рекомбинации определяется выражением [12]

$$U(x, V) = \frac{n(x, V)p(x, V) - n_i^2}{\tau_{p0}[n(x, V) + n_1] + \tau_{n0}[p(x, V) + p_1]}, \quad (3)$$

где $n(x, V)$ и $p(x, V)$ — концентрация носителей в зоне проводимости и валентной зоне, n_0 и p_0 — их равновесные значения, τ_{n0} и τ_{p0} — эффективные времена жизни электронов и дырок в обедненном слое соответственно. Величины n_1 и p_1 определяются энергетическим расстоянием E_i рекомбинационного уровня от потолка валентной зоны, а именно $p_1 = N_v \exp(-E_i/kT)$ и $n_1 = N_c \exp[-(E_i - E_g)/kT]$, где $N_c = 2(m_n kT/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ и $N_v = 2(m_p kT/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ — эффективные плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне, m_n и m_p — эффективные массы электронов и дырок соответственно.

Плотность рекомбинационного тока при прямом смещении и генерационного — при обратном находится интегрированием $U(x, T)$ по всему обедненному слою:

$$J_{gr} = q \int_0^w U(x, V) dx, \quad (4)$$

причем в выбранной системе отсчета выражения для концентрации электронов и дырок $n(x, V)$ и $p(x, V)$ имеют вид [13]:

$$p(x, V) = N_c \exp\left[-\frac{\Delta\mu + \varphi(x, V)}{kT}\right], \quad (5)$$

$$n(x, V) = N_v \exp\left[-\frac{E_g - \Delta\mu - \varphi(x, V) - qV}{kT}\right], \quad (6)$$

где $\Delta\mu$ — энергетическое расстояние уровня Ферми от потолка валентной зоны в нейтральной части слоя CdTe, $\varphi(x, V)$ — потенциальная энергия дырки в обедненном слое (см. разд. 3).

3. Ширина области пространственного заряда в тонкопленочной CdS/CdTe-гетероструктуре

Важнейшим параметром солнечного элемента, в значительной степени определяющим его электрические и фотоэлектрические характеристики, является ширина области пространственного заряда W , фигурирующая в уравнении (4). Считается, что в эффективном CdS/CdTe-солнечном элементе слой n -CdS ($n = 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$) не участвует в фотоэлектрическом преобразовании, а служит лишь „окном“, через которое излучение вводится в поглощающий слой, внося при этом некоторые потери из-за поглощения в спектральной области $\lambda < 500 - 520 \text{ нм}$. При обсуждении энергетической диаграммы тонкопленочного CdS/CdTe-солнечного элемента искривление зон в CdS возле поверхности раздела CdS–CdTe изображается едва заметным или же вообще не изображается (см., например, [2,14,15]). Тем не менее, анализируя условия высокой эффективности CdS/CdTe-гетероструктуры, приходится допускать концентрацию некомпенсированных акцепторов в CdTe-слое равной $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и даже выше. Может показаться, что в этом случае обедненные слои в CdS и CdTe оказываются сравнимыми по ширине и обычно используемая модель резко асимметричного p – n -гетероперехода становится неприемлемой. Сомнения снимаются, если учесть, что концентрация электронов в зоне проводимости n , определяющая удельное сопротивление слоя CdS, и концентрация некомпенсированных доноров $N_d - N_a$, определяющая ширину области пространственного заряда в нем, совпадают, если только электропроводность материала определяется донором, создающим мелкий уровень с энергией ионизации, меньшей средней тепловой энергии kT (когда можно считать, что атомы примеси полностью ионизованы).

На самом деле слой CdS содержит значительное число примесей (дефектов) донорного и акцепторного типа, вносящих в запрещенную зону энергетические уровни как мелкие, так и глубокие. Этому материалу, как и другим полупроводниковым соединениям элементов II и VI групп Периодической системы, свойствен эффект

самокомпенсации (self-compensation) [16], т.е. CdS всегда является полупроводником, в большей или меньшей степени компенсированным. В этом случае, как известно, уровень Ферми „захватывается“ (pinning effect) уровнем, степень компенсации которого N_a/N_d не очень сильно отличается от 1/2 (если уровень достаточно глубокий, при $N_a/N_d = 1/2$ уровень Ферми совпадает с ним) [7]. Как следует из статистики электронов и дырок в компенсированном полупроводнике, может оказаться, что значение $N_d - N_a$ в CdS может сильно отличаться от концентрации электронов в зоне проводимости n . Если, например, энергия ионизации и концентрация донорной примеси достаточно велики, а концентрация компенсирующей акцепторной примеси в 2 раза меньше, то уровень Ферми будет, очевидно, совпадать с акцепторным уровнем при изменении температуры в широких пределах. При этом концентрация электронов в зоне проводимости, а значит, и удельное сопротивление материала может при неизменной степени компенсации изменяться на многие порядки в зависимости от энергии ионизации компенсированной примеси. Таким образом, в слое CdS концентрация некомпенсированных доноров $N_d - N_a$ может значительно превышать концентрацию электронов в зоне проводимости n , а приравнивая $N_d - N_a$ и n , можно допустить серьезную ошибку. Благодаря значительному количеству примесей и дефектов концентрация некомпенсированных доноров в CdS-слое может быть намного больше, чем концентрация электронов в зоне проводимости, а обедненный слой CdS/CdTe диодной структуры оказывается сосредоточенным практически в CdTe даже в случае относительно высокоомного CdS-слоя (рис. 1) [2,14,15]. Ход потенциальной энергии $\varphi(x, V)$ и выражение для ширины обедненного слоя в n -CdS/ p -CdTe-гетероструктуре можно представить, как и в диоде Шоттки или в резко асимметричном p - n -переходе, в виде [10]:

$$\varphi(x, V) = (\varphi_0 - qV) \left(1 - \frac{x}{W}\right)^2, \quad (7)$$

$$W = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0(\varphi_0 - qV)}{q^2(N_a - N_d)}}, \quad (8)$$

где ε — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника, ε_0 — электрическая постоянная, φ_0 — высота барьера в равновесии со стороны полупроводника ($\varphi_0 = aV_{bi}$, где V_{bi} — диффузионный потенциал), $N_a - N_d$ — концентрация некомпенсированных акцепторов в слое CdTe.

4. Ток неосновных носителей в CdS/CdTe-гетероструктуре

Надбарьерное прохождение носителей заряда в рассматриваемой гетероструктуре ограничено довольно высокими барьерами как для дырок, так и для электронов

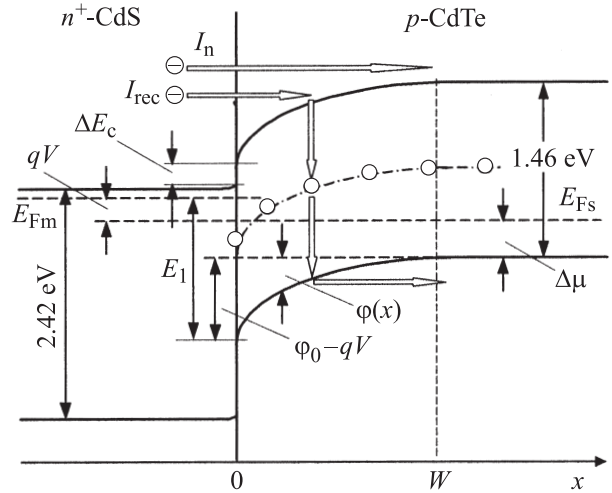


Рис. 1. Энергетическая диаграмма CdS/CdTe-гетероперехода при прямом смещении. Показаны переходы электронов, соответствующие рекомбинационному I_{rec} и надбарьерному I_n токам.

(рис. 1). Действительно, в равновесии ($V = 0$) высота барьера для перехода дырок из CdTe в CdS равна $E_{gCdS} - \Delta\mu_{CdS} - \Delta\mu$, где $\Delta\mu_{CdS}$ — как и раньше, расстояние уровня Ферми от дна зоны проводимости в CdS, $\Delta\mu$ — расстояние уровня Ферми от валентной зоны в глубине CdTe-слоя, равное $kT \ln(N_v/p)$, p — концентрация дырок, зависящая от удельного сопротивления CdTe. Энергетический барьер, препятствующий переходу электронов из CdS в CdTe, заметно ниже, но тоже достаточно высокий и при $V = 0$ равен $E_g - \Delta\mu$ (E_g — ширина запрещенной зоны CdTe).

Поэтому при низких прямых смещениях доминирующим механизмом переноса заряда является рекомбинация в обедненном слое (ток I_{rec} на рис. 1). Однако при приближении qV к φ_0 надбарьерный ток становится, в конце концов, сравнимым с рекомбинационным и затем превышает его благодаря более резкой зависимости от напряжения.

Поскольку в CdS/CdTe-гетероструктуре барьер для дырок намного выше, чем для электронов, в надбарьерном токе преобладает электронная компонента. Очевидно, что прохождение электронного тока аналогично тому, как это происходит в p - n -переходе, и для плотности надбарьерного (диффузионного) электронного тока можно записать [10]

$$J_n = q \frac{n_p L_n}{\tau_n} \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right], \quad (9)$$

где n_p — концентрация электронов объемной части p -слоя, равная $N_c \exp[-(E_g - \Delta\mu)/kT]$, τ_n — время жизни электронов, $L_n = \sqrt{\tau_n D_n}$ — их диффузионная длина, D_n — коэффициент диффузии электронов, связанный с их подвижностью μ_n соотношением Эйнштейна $qD_n/kT = \mu_n$.

5. Сопоставление с экспериментальными данными

Подложкой в исследованных солнечных элементах служили стеклянные пластины с полупрозрачным проводящим слоем $\text{SnO}_2+\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO). Слой CdS толщиной 0.1 мкм наносился методом химического осаждения из раствора (chemical bath deposition), а слой CdTe (4–5 мкм) — сублимацией в закрытом объеме (close-space sublimation). Омический контакт с CdTe создавался термическим напылением Ni в вакууме (10^{-6} Торр) при температуре подложки 150–200°C после предварительной обработки поверхности CdTe ионами аргона с энергией ~ 500 эВ. В условиях солнечного облучения AM1.5 плотность тока короткого замыкания была близкой к 18 мА/см², напряжение холостого хода составляло ~ 0.85 В, коэффициент полезного действия — около 7%¹.

На рис. 2 представлена вольт-амперная характеристика тонкопленочной CdS/CdTe-гетероструктуры, которая отражает довольно общие ее черты. На прямой ветви имеется протяженный участок (в пределах 6 порядков), где выполняется зависимость $I \propto \exp(qV/nkT)$ при $n = 1.92$. В области больших плотностей тока $J > 1$ мА/см² наблюдается отклонение от экспоненциальной зависимости, которое, что следует особо подчеркнуть, обусловлено не падением напряжения на сопротивлении нейтральной части CdTe-слоя R_s , а особенностями рекомбинационных процессов в области пространственного заряда [18,19]. При дальнейшем увеличении напряжения (> 1 В) наблюдается более резкое возрастание тока.

Обратный ток демонстрирует *сублинейную* зависимость от напряжения на уровне довольно низкой величины $J = 10^{-9} - 10^{-8}$ А/см², что свидетельствует о довольно высоком качестве CdS/CdTe-гетероструктуры и отсутствии сколько-нибудь заметного ее шунтирования. В соответствии с изложенным плотность темнового тока в CdS/CdTe-гетероструктуре (выражение (1)) следует представить суммой генерационно-рекомбинационной и надбарьерной компонент, определяемых выражениями (4) и (9):

$$J_d(V) = J_{gr}(V) + J_n(V). \quad (10)$$

На рис. 2, *a* и *b* произведено сопоставление экспериментальной $I-V$ -характеристики (кружки) с рассчитанной в соответствии с вышеизложенной теорией (сплошные линии). При расчете времена жизни носителей в области пространственного заряда $\tau_{n0} = \tau_{p0} = \tau$ были приняты равными $1.2 \cdot 10^{-10}$ с (величина τ определяет абсолютную величину тока, но не влияет на форму кривой), удельное сопротивление $\rho = 0.05$ Ом·см (это

¹ Мы ставили целью выяснить причины наблюдаемой довольно низкой фотоэлектрической эффективности CdS/CdTe-гетероструктуры, а не продемонстрировать высокоэффективный солнечный элемент.

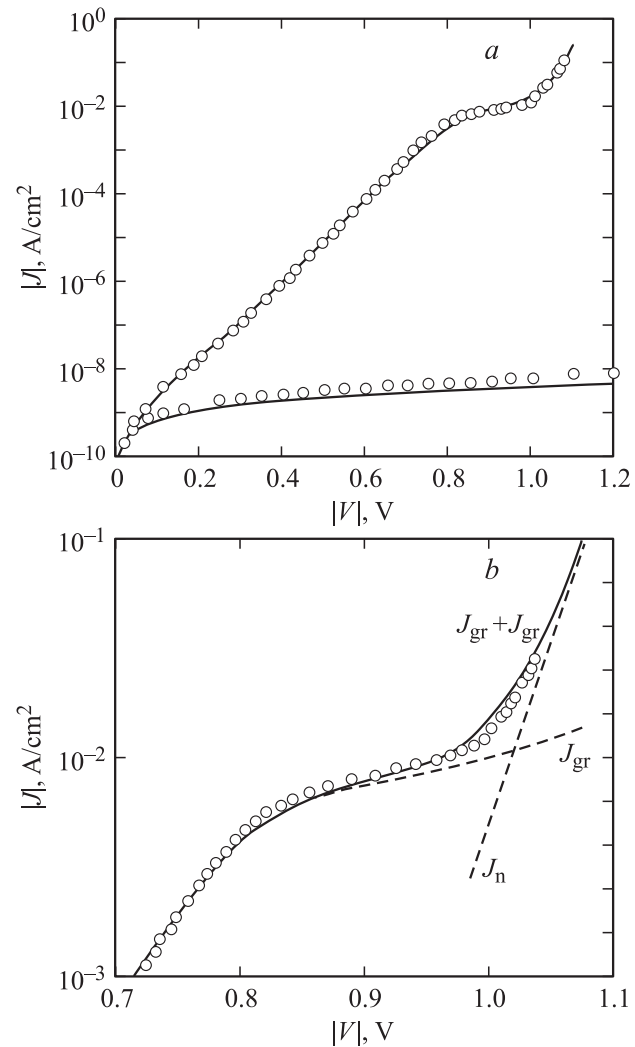


Рис. 2. *a* — вольт-амперная характеристика исследуемого CdS/CdTe-тонкопленочного солнечного элемента. Кружки — эксперимент, сплошная линия — результаты расчета по формуле (10) с учетом (4)–(9). *b* — сопоставление расчетной и экспериментальной зависимости в области больших прямых токов (J_{gr} и J_n — соответственно рекомбинационная и надбарьерная компоненты).

дает $\Delta\mu = 0.031$ эВ), энергия ионизации генерационно-рекомбинационного центра $E_t = 0.73$ эВ (величина E_t определяет коэффициент выпрямления), высота барьера ϕ_0 и концентрация некомпенсированных акцепторов $N_a - N_d$ были приняты равными 1.13 эВ и 10^{17} см⁻³ соответственно. Как видно из рис. 2, $I-V$ -характеристика, рассчитанная по формуле (10) с учетом (4)–(9), очень хорошо согласуется с результатами измерений как прямого, так и обратного токов.

Теория Саа–Нойса–Шокли описывает все разнообразие $I-V$ -характеристик CdS/CdTe-гетероструктуры, наблюдаемых на опыте. В качестве примера на рис. 3 приведены рассчитанные прямые $I-V$ -характеристики при различных значениях параметров CdTe-слоя.

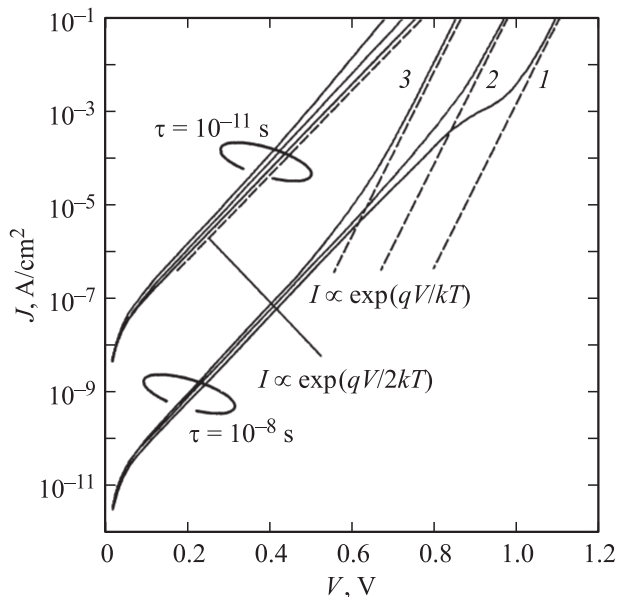


Рис. 3. Рассчитанные прямые вольт-амперные характеристики CdS/CdTe-гетероструктуры при временах жизни носителей 10^{-8} и 10^{-11} с и удельном сопротивлении CdTe-слоя, Ом·см: 1 — 0.1, 2 — 10, 3 — 10^3 (концентрация дырок равна соответственно 10^{18} , 10^{16} и 10^{14} см $^{-3}$).

Время жизни носителей при расчетах принято равным 10^{-11} и 10^{-8} с, что характерно, по-видимому, для не очень совершенных и достаточно совершенных слоев CdTe. Как видно, в случае $\tau = 10^{-11}$ с, когда доминирует рекомбинационный механизм переноса заряда, прямой ток экспоненциально возрастает с напряжением в пределах более 6 порядков. При уменьшении удельного сопротивления материала ρ от 10^3 до 10^{-1} Ом·см коэффициент „идеальности“ n , фигурирующий в обычно используемой полуэмпирической формуле, уменьшается от 1.92 до 1.74. В случае же $\tau = 10^{-9}$ с рекомбинационный ток преобладает только при напряжениях, меньших 0.5–0.6 В и $\rho = 10^{-1}$ – 10^3 Ом·см ($n = 1.8$ – 1.9).

При малом удельном сопротивлении $\rho = 10^{-1}$ – 10 Ом·см в области напряжений, где преобладает рекомбинационный механизм переноса заряда, ток следует зависимости $I \propto \exp(qV/nkT)$ при $n \approx 1.9$ в пределах около 9 порядков. Однако при плотностях тока, больших 0.1 мА/см 2 , экспоненциальная зависимость $I(V)$ нарушается и наблюдаются особенности, подобные представленным на рис. 2. Следует подчеркнуть, что такие особенности приходится на интервал токов, представляющий наибольший практический интерес, поскольку плотность тока короткого замыкания CdS/CdTe-солнечного элемента должна превышать хотя бы 15–20 мА/см 2 .

Если удельное сопротивление CdTe-слоя составляет 10^2 – 10^3 Ом·см, при плотностях тока 15–20 мА/см 2 преобладает надбарьерное прохождение электронов, так как ϕ_0 уменьшается из-за увеличения $\Delta\mu$. Таким обра-

зом, допущение об определяющей роли рекомбинационного тока, исходя из упрощенной модели, в которой не учитываются оговоренные выше особенности вольт-амперной характеристики, может привести к существенным неточностям при анализе параметров материала, обеспечивающих максимально возможные значения напряжения холостого хода и фактора заполнения [20,21].

6. Результаты расчета напряжения холостого хода, фактора заполнения и коэффициента полезного действия

Рассмотрим эффективность фотоэлектрического преобразования излучения, игнорируя оптические потери, обусловленные отражениями от границ раздела, и поглощение в прозрачном слое и пленке CdS.

Для нахождения напряжения холостого хода V_{oc} и фактора заполнения CdS/CdTe-солнечного элемента необходимо знать ток короткого замыкания J_{sc} , который определяется суммой двух компонент: 1) фототоком, формируемым в результате фотогенерации электронно-дырочных пар в области пространственного заряда (ОПЗ), и 2) нейтральной части p -CdTe-слоя (соответственно дрейфовая и диффузионная компоненты J_{sc}). Может показаться, что для лучшего собирания заряда желательно, чтобы все излучение поглощалось в ОПЗ, для чего его ширина W должна быть больше глубины проникновения излучения в слой CdTe. На самом деле это не всегда так, поскольку при расширении ОПЗ уменьшается напряженность электрического поля, а это приводит к увеличению скорости рекомбинации на поверхности раздела CdTe с CdS, и одновременно уменьшается диффузионная компонента фототока. По этой причине эффективность собирания заряда увеличивается при расширении узкой ОПЗ только до определенных пределов. В реальных тонкопленочных CdS/CdTe-солнечных элементах время жизни неосновных носителей τ_n находится в пределах 10^{10} – 10^{-9} с [21]. Как показано в работе [11], при таких значениях τ_n максимальное значение J_{sc} составляет 26–27 мА/см 2 , но только если концентрация некомпенсированных акцепторов в CdTe-слое находится в пределах 10^{15} – 10^{16} см $^{-3}$. Учитывая это, в представленных далее расчетах плотность тока короткого замыкания принята равной 26 мА/см 2 .

На рис. 4 приведены „световые“ вольт-амперные характеристики CdS/CdTe-гетероструктуры, рассчитанные по формуле (10) с использованием (4)–(9) при времени жизни носителей 10^{-9} с и при различном удельном сопротивлении поглощающего p -CdTe-слоя.

Высота барьера со стороны полупроводника в равновесии $\phi_0 = qV_{bi}$, необходимая для расчетов, найдена как разность энергий E_1 и $\Delta\mu$, показанных на рис. 1. Энергия E_1 равна ширине запрещенной зоны CdTe за вычетом двух величин: разрыва зоны проводимости ΔE_c на границе раздела CdS–CdTe и расстояния уровня Ферми от дна

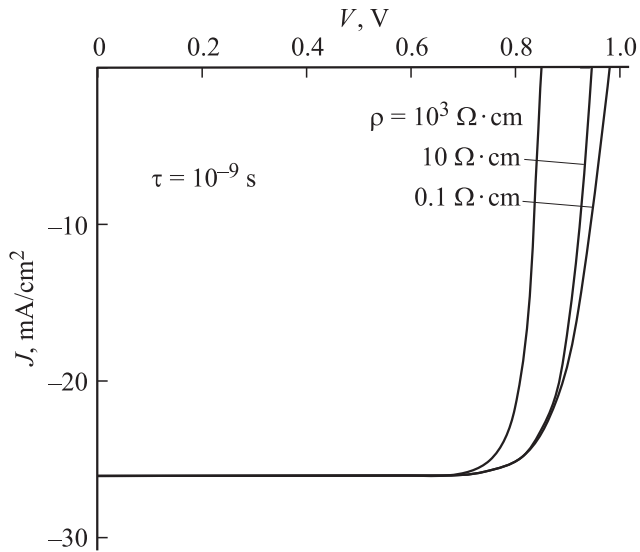


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика CdS/CdTe-гетероструктуры в условиях солнечного облучения AM1.5 ($J_{sc} = 26 \text{ мА/см}^2$), рассчитанная при времени жизни носителей 10^{-9} с и различном удельном сопротивлении поглощающего p-CdTe-слоя.

зоны проводимости CdS $\Delta\mu_{CdS} = kT \ln(N_c/n)$, что при $n = 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и 300 К дает $\Delta\mu_{CdS} = 0.08 - 0.14 \text{ эВ}$ (мы пренебрегаем изгибом зон в CdS).

Величина $\Delta\mu$, т.е. энергетическое расстояние уровня Ферми от дна зоны проводимости в нейтральной части слоя CdTe, определяется его удельным сопротивлением ρ , а величина ΔE_c равна разности электронного сродства CdS и CdTe, χ_{CdS} и χ_{CdTe} соответственно. Информация о значениях χ_{CdS} и χ_{CdTe} в литературе весьма разноречива, однако для CdS чаще называются значения в пределах 4.2–4.5 эВ [22,23], а интервал значений электронного сродства CdTe в последние годы сузился до 4.2–4.3 эВ [14,24]. Беря средние значения χ_{CdS} и χ_{CdTe} , получаем электронное сродство CdS на 0.1 эВ большим по сравнению с CdTe ($\Delta E_c = 0.1 \text{ эВ}$), а $\Delta E_c + \Delta\mu_{CdS} \approx 0.2 \text{ эВ}$. Следовательно, необходимую для расчетов высоту барьера со стороны полупроводника $\phi_0 = qV_{bi} = E_{gCdTe} - (\Delta E_c + \Delta\mu_{CdS} + \Delta\mu)$ можно принять равной 1.23 эВ. Заметим, что отклонение от найденного значения ϕ_0 на $\pm 0.1 \text{ эВ}$ (разумеется, ϕ_0 не может быть меньше напряжения холостого хода) не приводит к ощутимым изменениям представленных далее результатов расчета напряжения холостого хода и фактора заполнения. Заметим также, что при расчетах падение напряжения на объемной части CdTe-слоя не учитывалось, поскольку при $\rho \leq 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ оно пренебрежимо мало ($< 0.01 \text{ В}$) [16].

Проанализируем зависимости напряжения холостого хода, фактора заполнения и коэффициента полезного действия CdS/CdTe-солнечного элемента от времени жизни носителей и удельного сопротивления CdTe-поглощающего слоя. На рис. 5, а приведены зависимости

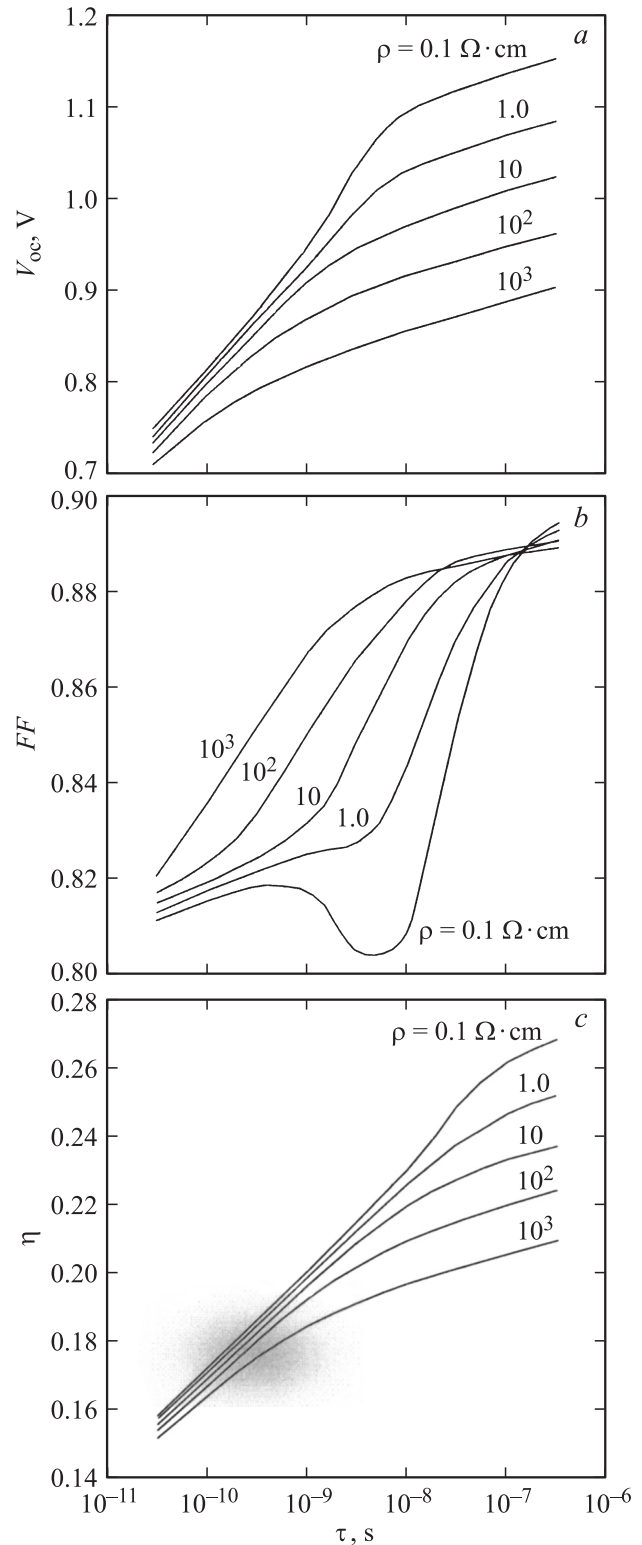


Рис. 5. Зависимости напряжения холостого хода V_{oc} (а), фактора заполнения FF (б) и коэффициента полезного действия η (с) CdS/CdTe-гетероструктуры от времени жизни носителей τ , рассчитанные для тока, найденного по формуле (10) с учетом (4)–(9), при различном удельном сопротивлении ρ слоя CdTe (указано возле кривых в Ом·см). Затенением показаны результаты, достигнутые на лучших образцах тонкопленочных CdS/CdTe-солнечных элементов.

напряжения холостого хода CdS/CdTe-гетероструктуры V_{oc} от времени жизни носителей τ , рассчитанные при различном удельном сопротивлении CdTe-слоя ρ .

При расчетах диапазон изменения времени жизни носителей τ ограничен снизу $3 \cdot 10^{-10}$ с, поскольку при меньших τ диффузионная компонента фототока слишком мала и, кроме того, станут заметными рекомбинационные потери в области пространственного заряда, если концентрация некомпенсированных акцепторов ниже 10^{16} см^{-3} [11]. Верхний предел ρ ($10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) выбран из соображений, оговоренных выше, нижний ($0.1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) соответствует довольно высокой концентрации дырок $p = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (при их подвижности $60 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$).

Как видно из рис. 5, а, напряжение холостого хода V_{oc} значительно возрастает при уменьшении ρ и увеличении τ . При временах жизни $10^{-10} - 10^{-9}$ с значения $V_{oc} = 0.75 - 0.85 \text{ В}$ далеки от максимального возможного значения ($\sim 1.1 \text{ В}$), к которому стремится кривая с $\rho = 0.1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ при $\tau > 10^{-8}$ с. В распространенном случае, когда $\tau = 10^{-9}$ с, напряжение холостого хода V_{oc} увеличивается от 0.8 до 0.9 В при уменьшении удельного сопротивления CdTe от 10^3 до $0.1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Более резкое возрастание V_{oc} при $\rho = 0.1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ по сравнению с большими ρ объясняется тем, что при увеличении ρ величина $\Delta\mu$ возрастает, а барьер для электронов при их прохождении из CdS в CdTe понижается. В результате надбарьерный ток J_n , т.е. второе слагаемое в (10), возрастает и, в конце концов, становится доминирующим. Из полученных результатов следует важный вывод: присутствие рекомбинационного тока приводит к понижению напряжения холостого хода в CdS/CdTe-гетероструктуре.

На рис. 5, б показана зависимость фактора заполнения $FF = P_{max}/(J_{sc}V_{oc})$ от параметров CdS/CdTe-структуры в том же интервале изменения удельного сопротивления CdTe-слоя и времени жизни носителей заряда, что и на предыдущем рисунке (P_{max} — максимальная мощность, найденная из „световой“ вольт-амперной характеристики как произведение J на V). Как видно, в зависимости от удельного сопротивления материала фактор заполнения FF возрастает при увеличении времени жизни носителей от 0.8–0.82 до ~ 0.9 , т.е. относительно слабо. Немонотонное изменение FF в зависимости от τ для случая $\rho = 0.1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ объясняется особенностями J – V -характеристики, представленными на рис. 3 при $\tau_n = 10^{-8}$ с.

Наконец, на рис. 5, в приведены зависимости коэффициента полезного действия $\eta = P_{max}/P_{inc}$ CdS/CdTe-гетероструктуры от времени жизни носителей заряда при различном удельном сопротивлении CdTe-слоя, где P_{inc} — плотность мощности солнечной радиации AM 1.5, приходящаяся на спектральную область $h\nu \geq E_{gCdTe} = 1.46 \text{ эВ}$, равная 96.3 мВ/см^2 [25]. Видно, что величина η заметно возрастает от 15–16 до 21–27% при увеличении времени жизни носителей и удельного сопротивления слоя CdTe в указанных пределах. При

времени жизни носителей $10^{-10} - 10^{-9}$ с коэффициент полезного действия находится в окрестности 17–18.5%, причем понижение удельного сопротивления слоя CdTe позволяет увеличить η всего на 0.5–1.5% (затененная область на рисунке). При увеличении τ на порядок значение η возрастает примерно на 1% при $\rho = 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и на 2.5–3% при $\rho = 0.1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (здесь не учитывается увеличение плотности тока короткого замыкания примерно на 1 мА/см^2). Таким образом, если полагать, что в распространенном случае $\tau = 10^{-10} - 10^{-9}$ с, результаты расчета оказались весьма близкими к эффективности лучших образцов тонкопленочных CdS/CdTe-солнечных элементов (16–17%). Напомним, что при расчетах не учитывались потери на отражение и поглощение слоем CdS.

7. Заключение

Исследовано влияние удельного сопротивления ρ и времени жизни носителей заряда τ в CdS/CdTe-гетероструктуре на напряжение холостого хода V_{oc} , фактор заполнения FF и коэффициент полезного действия η солнечного элемента. Согласно полученным результатам, для значений $\tau = 10^{-10} - 10^{-9}$ с при $\rho = 10^{-1} - 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ коэффициент полезного действия солнечного элемента находится в пределах 17–19%, что соответствует эффективности лучших тонкопленочных CdS/CdTe-солнечных элементов с поглощающим слоем CdTe толщиной 5 мкм. Из полученных результатов следует, совершенствуя слои и тем самым увеличивая время жизни носителей τ , можно заметно повысить V_{oc} , FF и η . При увеличении τ , например, до $\tau = 10^{-8}$ с, значение η при $\rho = 0.1 - 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ возрастает до 20–23%. Дальнейшее продвижение η в направлении теоретического предела возможно при увеличении τ до $10^{-7} - 10^{-6}$ с (25–27% при условии, что $\rho = 0.1 - 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Повышение η до 28–30% возможно только при $\tau \geq 10^{-6}$ с и увеличении толщины поглощающего слоя от 5 до 10–20 мкм и даже больше. При этом плотность тока короткого замыкания возрастает до максимально возможной величины 28–29 мА/см² [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (договор Ф14/259-2007).

Авторы выражают благодарность X. Mathew, Energy Research Center-UMAM, Morelos, Mexico за предоставленные образцы тонкопленочных структур и В.М. Склярчуку за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- [1] T. Surek. J. Cryst. Growth, **275**, 292 (2005).
- [2] A. Goetzberger, C. Hebling, H.-W. Schock. Mater. Sci. Engin. **R40**, 1 (2003).

- [3] N. Romeo, A. Bosio, V. Comevari, A. Podesta. *Sol. Energy*, **77**, 795 (2004).
- [4] J. Britt, C. Ferekides. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2851 (1993).
- [5] T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J. Nakajima, M. Tsuji, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Omura, H. Ohyama, M. Murozono. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 6304 (1997).
- [6] P.V. Meyers, S.P. Albright. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **8**, 161 (2000).
- [7] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. DeHart, D.S. Albin, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon. In: *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Munich, 2001). p. 995.
- [8] A. Hanafusa, T. Aramoto, M. Tsuji. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **67**, 21 (2001).
- [9] D. Bonnet. In: *Practical Handbook of Photovoltaic: Fundamentals and Applications*, ed by T. Makkvart, L. Castaner (Elsevier, 2003).
- [10] S. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. 2nd ed. (N.Y., Wiley, 1981).
- [11] L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, A.L. Savchuk. *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 025 011 (2008).
- [12] C. Sah, R. Нойсе, W. Shockley. *Proc. IRE*, **45**, 1228 (1957).
- [13] Л.А. Косьяченко, И.М. Раренко, З.И. Захарук, В.М. Склярчук, Е.Ф. Склярчук, И.В. Солончук, И.С. Кабанова, Е.Л. Масляничук. *ФТП*, **37**, 238 (2003).
- [14] D. Bonnet. In: *Clean Electricity from Photovoltaic*. ed. by M.D. Atcher, R. Hill (Imperial College Press, 2001) p. 245.
- [15] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thissen. Th. Mayer, A. Klein, W. Jaegermann. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **668**, 601 (2001).
- [16] U.V. Desnica, I.D. Desnica-Frankovic, R. Magerle, A. Burchars, M. Deicher. *J. Cryst. Growth*, **197**, 612 (1999).
- [17] X. Mathew, L.A. Kosyachenko, V.V. Moyushchuk, O.F. Sklyarchuk. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **18** (10), 1021 (2007).
- [18] L.A. Kosyachenko, O.L. Maslyanchuk, V.V. Motuschchuk, V.M. Sklyarchuk. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **82**, 65 (2004).
- [19] L.A. Kosyachenko, V.M. Sklyarchuk, O.F. Sklyarchuk, V.A. Gnatyuk. *Semicond. Sci. Technol.*, **22**, 911 (2007).
- [20] S.H. Demtsu, J.R. Sites. *Proc. IEEE Photovolt. Specialists Conf.*, **31**, 347 (2005).
- [21] J.R. Sites, J. Pan. *Thin Sol. Films*, **515**, 6099 (2007).
- [22] M. Bujatti. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1**, 581 (1868).
- [23] K.W. Mitchell. *Evaluation of the CdS/CdTe Heterojunction Solar Cell* (N.Y., Academic, 1979).
- [24] T. Takebe, J. Saraie, T. Tanaka. *Phys. Status Solidi A*, **47**, 123 (2006).
- [25] Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions. Standard of International Organization for Standardization ISO 9845-1:1992.

Редактор Л.В. Беляков

Open-circuit voltage, fill factor and efficiency of CdS/CdTe solar cell

L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko

Chernivtsi National University,
58012 Chernivtsi, Ukraine

Abstract Dependences of open-circuit voltage, fill factor and efficiency of CdS/CdTe solar cell with resistivity ρ and carrier lifetime τ in the CsTe absorber layer are investigated. In the prevalent case, when the uncompensated acceptor concentration and electron lifetime are $10^{15}-10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and $10^{-10}-10^{-9} \text{ s}$, respectively, the calculation results correspond to the efficiency achieved in the best CdS/CdTe solar cells. It is shown that by decreasing ρ and increasing τ in the absorber layer it is possible to increase considerably the open-circuit voltage, fill factor and efficiency approaching their values to the theoretical limits for such type of the devices.