

Поглощательная способность полупроводников, используемых в производстве солнечных панелей

© Л.А. Косяченко, Е.В. Грушко, Т.И. Микитюк

Черновицкий национальный университет,
58012 Черновцы, Украина

(Получена 1 сентября 2011 г. Принята к печати 26 сентября 2011 г.)

Исследованы зависимости поглощательной способности полупроводников от толщины поглощающего слоя: кристаллического кремния (c -Si), аморфного кремния (a -Si), теллурида кадмия (CdTe), диселенида индия (CuInSe₂, CIS) и диселенида галлия (CuGaSe₂, CGS). Расчеты выполнены с учетом спектрального распределения стандартного солнечного излучения AM1.5 и коэффициентов поглощения материалов. Показано, что в области длин волн $\lambda = \lambda_g = hc/E_g$ практически полное поглощение фотонов в солнечном излучении AM1.5 достигается в c -Si при толщине $d = 7$ – 8 мкм, в a -Si при $d = 30$ – 60 мкм, в CdTe при $d = 20$ – 30 мкм, в CIS и CGS при $d = 3$ – 4 мкм. Полученные результаты отличаются от литературных данных для этих материалов (особенно для c -Si), когда толщина полупроводника, необходимая для полного поглощения солнечного излучения, идентифицируется с эффективной глубиной проникновения света на некоторой длине волны в области фундаментального поглощения полупроводника.

1. Введение

Для эффективной работы полупроводникового солнечного элемента требуется интенсивное поглощение излучения в диапазоне энергий фотонов $h\nu$, приводящих к образованию электронно-дырочных пар, т.е. при $h\nu \geq E_g$, где E_g — ширина запрещенной зоны полупроводника. Оценивая требуемую толщину поглощающего слоя в солнечном элементе, ее часто идентифицируют со значением эффективной глубины проникновения излучения в материал α^{-1} , где α — коэффициент поглощения в области электронных межзонных переходов. При этом не учитывается, что солнечное излучение поглощается в спектральном диапазоне, где значение α изменяется в широких пределах, особенно в непрямозонных полупроводниках, таких, в частности, как кристаллический кремний. Кроме того, не учитывается, что солнечная радиация распределена по спектру сложным образом.

Очевидно, поглощающая способность материала (absorption ability, absorptivity), используемого в солнечных элементах, должна быть описана характеристикой, которая учитывает как спектр поглощения материала, так и спектральное распределение солнечного излучения. Далее приведены результаты расчетов именно такой *интегральной* характеристики для полупроводников, используемых в *массовом* производстве солнечных модулей (панелей, батарей). Кроме кристаллического кремния (c -Si) и гидрогенизированного аморфного кремния (a -Si:H) такими материалами являются также теллурид кадмия (CdTe), диселенид индия (CuInSe₂ — CIS), диселенид галлия (CuGaSe₂ — CGS), а также твердые растворы CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ — CIGS. Расчеты выполнены с использованием кривых поглощения этих материалов (коэффициент поглощения или экстинкции), содержащихся в литературе, и данных Международной организации стандартизации для спектрального распределения

солнечного излучения при стандартных условиях AM1.5 (стандарт ISO 9845-1:1992).

Полученные результаты выявляют важные особенности поглощательной способности солнечного излучения рассматриваемых материалов, в некоторых случаях не согласуются с устоявшимися представлениями об этой характеристике. Оказывается, в частности, что для практически полного поглощения солнечной радиации толщина c -Si должна составлять несколько миллиметров, а не несколько сотен микрон. Во многих статьях также утверждается, что полное поглощение излучения в a -Si:H, как прямозонном полупроводнике, происходит в слое микронной толщины. На самом же деле результаты расчетов показывают, что для этого требуется слой a -Si:H не тоньше, чем 30–60 мкм. Выявлены также существенные различия поглощательной способности солнечного излучения CdTe, CuInSe₂ и CuGaSe₂.

2. Результаты расчетов и их обсуждение

Поставив целью рассмотрение поглощательной способности *материала*, отвлечемся от других оптических эффектов, играющих тоже важную роль при работе солнечного элемента. Прежде чем излучение достигнет поглощающего слоя (absorber layer), в котором происходит фотоэлектрическое преобразование, часть излучения отражается от лицевой поверхности солнечного элемента. В тонкопленочных солнечных элементах происходит также отражение от поверхностей раздела между прозрачной подложкой, прозрачным проводящим слоем, фотоэлектрически не активным полупроводниковым слоем и другими слоями. Кроме того, заметная часть излучения поглощается в фотоэлектрически не активных слоях. В солнечных элементах с утоньшенными слоями кристаллического и поликристаллического кремния применяется множество методов создания рельефа (тек-

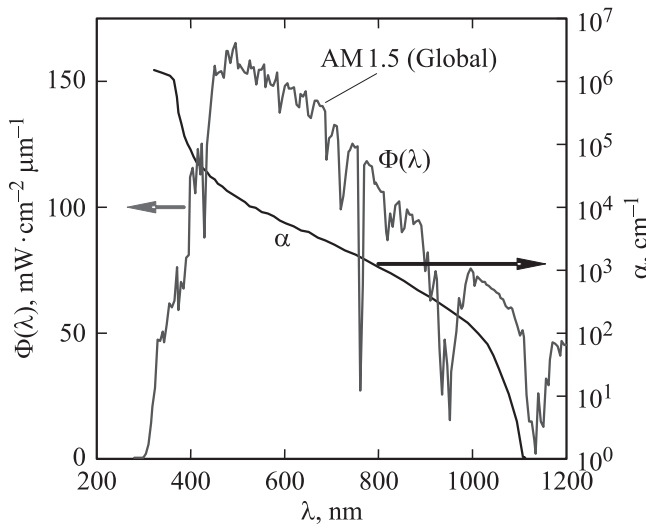


Рис. 1. Спектральная плотность мощности солнечного излучения Φ при стандартных условиях AM1.5 и кривая поглощения $\alpha(\lambda)$ кристаллического кремния (*c*-Si).

стирования) на поверхностях поглощающего слоя, что удлиняет путь лучей (light trapping), а значит, приводит к увеличению доли поглощенного излучения.

Имея в виду поглощающую способность материала, будем рассматривать поглощение солнечного излучения, пересекающего фронтальную плоскую поверхность интересующего нас фотоэлектрически активного слоя. В этом случае при нормальном падении лучей на поглощающий слой, исходя из закона Бугера–Ламберта, выражение для поглощательной способности может быть представлено в виде

$$A_{\Phi}(d) = \frac{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_i + \alpha_{i-1}}{2} d\right) \right] \Delta\lambda_i}{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2} \Delta\lambda_i}, \quad (1)$$

где Φ_i — спектральная плотность мощности излучения на длине волн λ_i при стандартных условиях AM1.5, показанная на рис. 1, $\Delta\lambda_i$ — интервал между соседними длинами волн в таблице ISO 9845-1:1992 [1], α_i — коэффициент поглощения на длине волн λ_i [2]. Суммирование в формуле (1) производится от $\lambda \approx 300$ нм до $\lambda = \lambda_g = hc/E_g$, поскольку при наземных условиях излучение Солнца на длинах волн короче 300 нм практически отсутствует, а при $\lambda > \lambda_g$ излучение, приводящее к генерации электронно-дырочных пар, не поглощается. Следует отметить, что излучение Солнца представлено в таблице ISO 9845-1:1992 довольно подробно, а именно — через 0.5 нм в интервале 300–400 нм и через 1 нм в интервале 400–1500 нм. Тем не менее в формуле (1) использованы средние значения Φ и α в интервалах $\Delta\lambda_i$.

Кривые поглощения гидрогенизированного аморфного кремния *a*-Si:H, теллурида кадмия CdTe, диселенида индия CuInSe₂ (CIS) и диселенида галлия CuGaSe₂ (CGS), заимствованные из работ [2–8], показаны на рис. 2. Кривые

поглощения $\alpha(\lambda)$ (коэффициента экстинкции $\kappa(\lambda)$) для *a*-Si:H в различных литературных источниках заметно отличаются. На рис. 2 приведены зависимости $\alpha(\lambda)$ для „крайних“ случаев. Необходимая для расчетов ширина запрещенной зоны E_g кристаллического кремния принята равной 1.12 эВ (300 К), а соответствующая граничная длина волны $\lambda_g = hc/E_g = 1106$ нм. Значения E_g для *a*-Si:H, CdTe, CuInSe₂ и CuGaSe₂ приняты равными 1.7, 1.48, 1.0 и 1.68 эВ, что соответствует $\lambda_g = 729, 837, 1240$ и 737 нм [9,10].

На рис. 3 показана зависимость поглощательной способности солнечного излучения A_{Φ} в области $\lambda \geq \lambda_g$ от толщины кристаллического кремния d , рассчитанная по формуле (1) с использованием данных о спектральном распределении солнечного излучения и коэффициента поглощения, приведенных на рис. 2. Обращает на себя внимание тот факт, что полное поглощение излучения наблюдается при толщине слоя *c*-Si больше 6–7 мм. В многочисленных работах при обсуждении вопросов использования *c*-Si в солнечных элементах предполагается, что полное поглощение происходит при толщине слоя меньше 0.4–0.5 мм.

Следует отметить, что представленные на рис. 3 результаты вполне применимы не только к монокристаллическому, но и к поликристаллическому и ленточному кремнию (*mc*-Si и *ribbon* Si), которые применяются в производстве солнечных модулей. Действительно, тщательные исследования, проведенные в работе [11], показали, что кривые поглощения для монокристаллического и ленточного кремния практически неразличимы в широком спектральном диапазоне.

На рис. 3 показано, как возрастает мощность поглощенного солнечного излучения (энергия в единицу

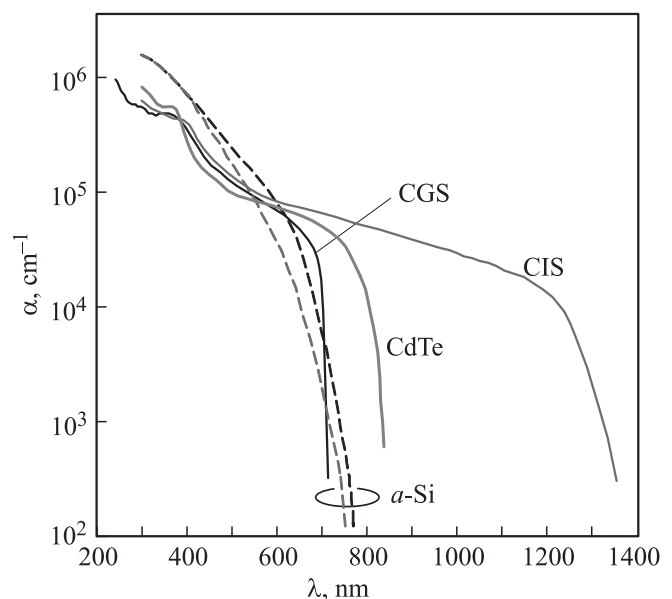


Рис. 2. Кривые поглощения гидрогенизированного аморфного кремния (*a*-Si:H), теллурида кадмия (CdTe), диселенида индия (CIS) и диселенида галлия (CGS) [2-8].

времени на единицу площади) при увеличении толщины слоя c -Si. При этом не учитывается, что одна электронно-дырочная пара возникает при $h\nu \geq E_g$ независимо от энергии поглощенного фотона в пределах от 1.12 эВ до ~ 4.1 эВ (в этом интервале при поглощении фотона с любой энергией рождается одна электронно-дырочная пара). По этой причине количество электронно-дырочных пар, а значит, и ток короткого замыкания, формируемый в солнечном элементе, оказывается *не пропорциональным* мощности солнечного излучения. Такая неоднозначность между поглощенной энергией и создаваемым фототоком осложняется еще тем, что при малых d поглощаются преимущественно высокоэнергетические фотоны с большим коэффициентом поглощения α , а низкоэнергетические фотоны с малым α постепенно вовлекаются в процесс поглощения при увеличении d . Очевидно, что в контексте рассматриваемого вопроса корректнее оперировать не мощностью солнечного излучения, а *потоком фотонов* в солнечном излучении.

Количество фотонов в спектральном интервале $\Delta\lambda_i$ получим, разделив мощность излучения в этом интервале $(1/2)(\Phi_i + \Phi_{i-1})\Delta\lambda_i$ на энергию фотонов $h\nu_i$. В результате выражение для *поглощательной способности потока фотонов* в солнечном излучении приобретает вид

$$A_{h\nu}(d) = \frac{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2h\nu_i} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_i + \alpha_{i-1}}{2} d\right) \right] \Delta\lambda_i}{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2h\nu_i} \Delta\lambda_i}. \quad (2)$$

Результаты расчета зависимости поглощательной способности потока фотонов $A_{h\nu}$ в солнечном излучении AM1.5 от толщины слоя кристаллического кремния приведены на рис. 3. Как ожидалось, при малых d доля поглощенных *фотонов* в солнечном излучении $A_{h\nu}$ меньше, чем доля поглощенной *мощности излучения* A_Φ . Это объяснимо, так как вероятность поглощения высокоэнергетических фотонов в тонком слое больше, чем низкоэнергетических фотонов, а на единицу мощности излучения приходится меньше высокоэнергетических фотонов. При увеличении d кривые $A_\Phi(d)$ и $A_{h\nu}(d)$ сближаются, а в области, близкой к полному поглощению, совпадают, так как при этом происходит полное поглощение как всей энергии излучения, так и всех фотонов.

Из данных, приведенных на рис. 3, следует, что поглощательная способность потока фотонов $A_{h\nu}(d)$ в солнечном излучении практически равна 1 при толщине c -Si, равной 7–8 мм (а не 6–7 мм, как для мощности излучения). На практике стремятся максимально приблизиться к полному поглощению излучения фотоэлектрически активным слоем, но чаще всего (как и в случае c -Si) условие полного поглощения не выполняется. Для определенности поглощательную способность материала в солнечном элементе будем далее характеризовать толщиной, при которой $A_{h\nu}(d) = 95\%$. Из рис. 3 следует,

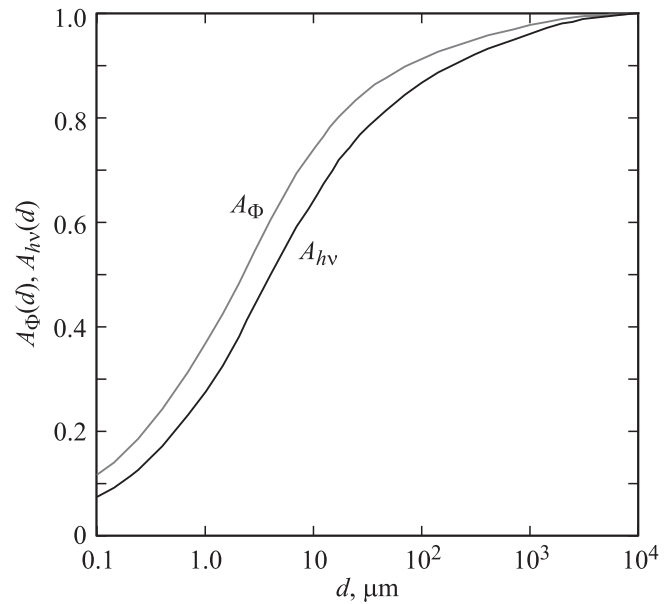


Рис. 3. Поглощательная способность мощности солнечного излучения A_Φ и поток фотонов $A_{h\nu}$ в солнечном излучении AM1.5 в спектральной области $h\nu \geq E_g$ в зависимости от толщины слоя кристаллического кремния d .

что 95% фотонов в спектральной области $h\nu \geq E_g$ солнечного излучения поглощаются в слое c -Si толщиной, близкой к 600 мкм.

Чаще всего на тыльную поверхность поглощающего слоя кремния в солнечном элементе наносится сплошной металлический электрод, в результате чего излучение, особенно его длинноволновая часть с небольшим коэффициентом поглощения, отражается от тыльной поверхности. При коэффициенте отражения 100% поглощательная способность оказывается такой, как при удвоенной толщине поглощающего слоя. Поэтому величину $A_{h\nu}(d)$ в таком солнечном элементе можно найти, удвоив толщину d в выражении (2). Результаты расчета показывают, что для обеспечения 95% поглощения в солнечном элементе с зеркальной тыльной поверхностью толщина слоя кремния должна быть равной 300 мкм (а не 600 мкм). Практически важный результат, следующий из формулы (2), состоит также в том, что при $d = 300$ мкм отсутствие зеркальной тыльной поверхности приводит к уменьшению $A_{h\nu}(d)$, а значит, и плотности тока короткого замыкания примерно на 3%, а утоньшение толщины слоя вдвое — всего на $\sim 2\%$.

Большинство компаний-производителей кремниевых солнечных модулей сошлись на компромиссной толщине поглощающего слоя 150–250 мкм [12,13], поглощающего, согласно данным на рис. 3, примерно 94% солнечного излучения при зеркальном отражении от тыльной поверхности и $\sim 93\%$ без него. Как уже отмечалось, дефицит поглощения в материале компенсируют, создавая специальный профиль (текстуру) на его поверхностях. За счет этого положительный эффект, конечно, дости-

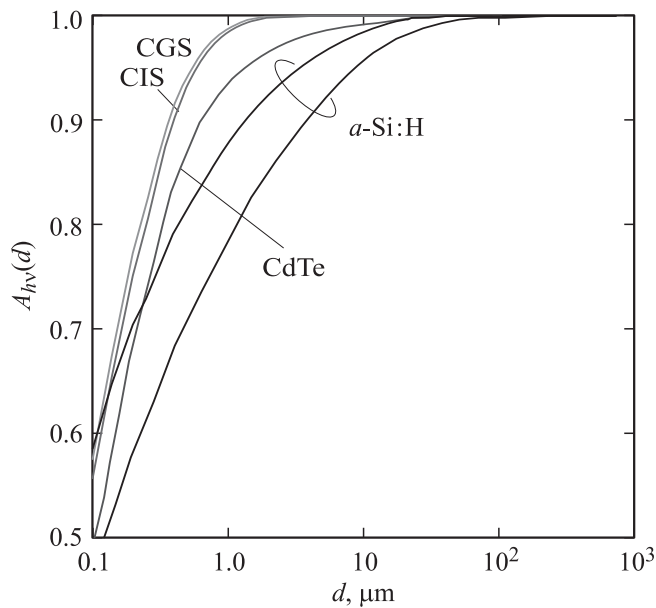


Рис. 4. Поглощательная способность потока фотонов A_{hv} в солнечном излучении AM1.5 в спектральной области $hv \geq E_g$ в зависимости от толщины поглощающего слоя d , рассчитанная для аморфного кремния ($a\text{-Si:H}$), теллурида кадмия (CdTe), диселенида индия (CIS) и диселенида галлия (CGS).

гается, но даже теоретически ток короткого замыкания, как видно из рис. 3, не может быть увеличен больше чем на 6–7%. Подчеркнем, что это имеет место при $d = 150\text{--}250$ мкм, но при утоньшении поглощающего слоя выигрыш значительно возрастает. В связи с этим уместно отметить, что нанесение на фронтальную поверхность кремниевой пластины антиотражающих покрытий приводит к значительно большему эффекту. Ведь при нормальном падении лучей от поверхности кремния без антиотражающего покрытия отражается более 30% излучения при любой толщине поглощающего слоя.

На рис. 4 показаны зависимости поглощающей способности потока фотонов $A_{hv}(d)$ в солнечном излучении AM1.5 от толщины слоя *прямозонных* полупроводников $a\text{-Si:H}$, CdTe, CIS и CGS, рассчитанные по формуле (2) с использованием кривых поглощения, приведенных на рис. 2. Как ожидалось, поглощающая способность *прямозонных* полупроводников намного выше по сравнению с кристаллическим кремнием. Однако приведенные на рис. 4 кривые $A_{hv}(d)$ значительно различаются между собой. Это не согласуется с утверждениями во многих изданиях (обычно во введении к статьям), что для полного поглощения излучения *прямозонным* полупроводником достаточно слоя микронной толщины.

Как видно из рис. 4, практически полное поглощение солнечного излучения в гидрогенизированном аморфном кремнии $a\text{-Si:H}$ происходит при толщине слоя 30–60 мкм (если использовать две кривые поглощения $\alpha(\lambda)$ для $a\text{-Si:H}$, приведенные на рис. 2), 95% фотонов поглощаются в слое толщиной 2–6 мкм, а в случае

100-процентного отражения от тыльной поверхности поглощающего слоя при толщине слоя 2–3 мкм.

В CdTe полное поглощение фотонов наблюдается при толщине слоя 30–40 мкм, а 95% фотонов — при толщине ~ 1.3 мкм, которая уменьшается до 0.6–0.7 мкм при использовании зеркального отражения от тыльной поверхности слоя. Таким образом, CdTe превосходит $a\text{-Si:H}$ по поглощательной способности солнечного излучения.

Поглощательная способность диселенидов индия и галлия (CIS и CGS) еще выше. Практически полное поглощение фотонов в AM1.5-излучении происходит в слое CIS и CGS толщиной 3–4 мкм (а не десятки микрон, как в слое $a\text{-Si:H}$ и CdTe), а 95% фотонов поглощается в слое толщиной всего 0.4–0.5 мкм (!). Еще меньшая толщина слоя этих полупроводников необходима для 95-процентного поглощения при зеркальной тыльной поверхности.

Таким образом, среди рассматриваемых материалов CIS и CGS обладают рекордно высокой поглощательной способностью солнечного излучения. Как видно из рис. 4, зависимости A_{hv} от d для CIS и CGS настолько близки (несмотря на значительное различие ширины запрещенной зоны этих полупроводников), что рассматривать поглощательную способность твердого раствора $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ при различных значениях x нет необходимости.

Результаты проведенных расчетов все же показывают, что, несмотря на различие *прямозонных* полупроводников $a\text{-Si:H}$, CdTe, CIS и CGS, близкое к полному поглощение фотонов в солнечном излучении, происходит при толщине материала несколько микрон или меньшей, что на 2 порядка тоньше по сравнению с *непрямозонным* полупроводником, каковым является кристаллический или поликристаллический кремний. Это является несомненным достоинством *прямозонных* полупроводников, прежде всего благодаря тому, что при столь значительном утоньшении поглощающего слоя расход фотоэлектрически активного материала при массовом производстве солнечных модулей слоя становится несравнимо меньшим.

Высокая поглощательная способность *прямозонных* полупроводников влечет за собой и другие важные преимущества при использовании в солнечных элементах. Так как *прямозонный* полупроводник поглощает солнечную радиацию в слое значительно тоньше, чем толщина кремниевой пластины, требования к химической чистоте и кристаллическому совершенству материала существенно понижаются. В самом деле, для сбора (collection) фотогенерированных носителей заряда необходимо, чтобы длина диффузии неосновных носителей заряда L превышала толщину поглощающего слоя d . В случае *c-Si* или *mc-Si* фотогенерированные носители заряда должны собираться при толщине поглощающего слоя на 2 порядка большей, чем в случае $a\text{-Si:H}$, CdTe, CIS и CGS. Из этого следует, что в

солнечном элементе на основе прямозонного полупроводника величина L может быть примерно на 2 порядка меньше, т.е. время жизни носителей τ может быть на 4(!) порядка меньше ($L \propto \tau^{1/2}$), а это возможно при большей концентрации неконтролируемых примесей и дефектов в используемом материале. Таким образом, производство тонкопленочных солнечных модулей на основе прямозонных полупроводников не требует дорогостоящей очистки и выращивания слитков с высоким кристаллическим совершенством, что необходимо при производстве модулей на основе кристаллического и поликристаллического кремния.

3. Заключение

Проведенные расчеты с использованием достоверных данных о спектральном распределении коэффициента поглощения и стандартного солнечного излучения AM1.5 приводят к результатам, которые в ряде случаев не согласуются с распространенным мнением о поглощательной способности полупроводниковых материалов, используемых в производстве солнечных элементов (модулей). Представляется, что полученные результаты важны с практической точки зрения и должны учитываться при выборе оптимальной толщины поглощающего слоя солнечного элемента.

1) Часто утверждается, что солнечное излучение в спектральной области $h\nu \geq E_g$ практически полностью поглощается в c -Si или mc -Si при одном проходе через слой толщиной несколько сотен микрон. На самом же деле это происходит при толщине слоя, *на порядок большей* (вплоть до 1 см). Расчеты показывают, что 95% излучения поглощается слоем c -Si или mc -Si толщиной около 600 мкм, а при зеркальном отражении от тыльной поверхности слоя — при толщине слоя 300 мкм.

2) Считается, что слой аморфного кремния a -Si:H (как прямозонного полупроводника) микронной толщины вполне достаточный для полного поглощения солнечной радиации в области $h\nu \geq E_g$. Результаты наших расчетов показывают, что слой a -Si:H толщиной 2–6 мкм поглощает только 95%, а для полного поглощения излучения необходима его толщина не менее 30 мкм.

3) Примерно такая же толщина CdTe (20–30 мкм) необходима для полного поглощения солнечной радиации, но 95%-ое поглощение происходит в слое CdTe толщиной около 1.3 мкм. Несмотря на высокие значения коэффициента поглощения в области $h\nu \geq E_g$, использование зеркальной тыльной поверхности позволяет получить 95%-ое поглощение при толщине CdTe слоя всего 0.6–0.7 мкм.

4) CuInSe₂ (CIS) и CuGaSe₂ (CGS) демонстрируют *рекордную* поглощательную способность солнечного излучения среди исследованных прямозонных полупроводников. Для полного поглощения солнечной радиации в области $h\nu \geq E_g$ вполне достаточен слой этих материалов

толщиной 2–3 мкм, а для 95%-го поглощения требуется толщина слоя всего 0.4–0.5 мкм. При зеркальном отражении от тыльной поверхности необходимая толщина становится еще меньше.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины в рамках проекта Ф40.7/014.

Список литературы

- [1] *Standard of International Organization for Standardization ISO 9845-1:1992. Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions.*
- [2] <http://refractiveindex.info/a-Si>
- [3] P.D. Paulson, R.W. Birkmire, W.N. Shafarman. *J. Appl. Phys.*, **94**, 879 (2003).
- [4] S.-H. Han, F.S. Hasoon, A.M. Hermann, D.H. Levi. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 021 904 (2007).
- [5] J.L. Gray, R.J. Schwartz, Y.J. Lee. Annual report, Jan. 1–Dec. 31, 1990. National Renewable Energy Laboratory / TP-413-4835 (1990) p. 1.
- [6] M.I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, N. Yamamoto. *Phys. Rev. B*, **63**, 075 203 (2001).
- [7] S. Theodoropoulou, D. Papadimitriou, K. Anestou, C. Cobet, N. Esser. *Semicond. Sci. Technol.*, **24**, 015 014 (2009).
- [8] S. Deng, E.A. Schiff. In: *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2nd edn, ed. by A. Luque, S. Hegedus (John Wiley & Sons, 2003) p. 505.
- [9] T. Tshifumi, S. Adachi, H. Nakanishi, K. Ohtsuka. *Jpn. Appl. Phys.*, **32**, 3496 (1993).
- [10] H. Kuzmany. *Solid-State Spectroscopy: An Introduction* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N. Y., 1998).
- [11] J.M. Serra, R. Gamboa, A.M. Val. *Mater. Sci. Eng. B*, **36**, 73 (1996).
- [12] J. Szlufcik, S. Sivoththaman, J.F. Nijs, R.P. Mertens, R.V. Overstraeten. In: *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, ed. by T. Markvart, L. Castaner (Elsevier, N. Y., 2003) p. 155.
- [13] F. Ferrazza. In: *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, ed. by T. Markvart, L. Castaner (Elsevier, N. Y., 2003) p. 137.

Редактор Т.А. Полянская