

# OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

---

## ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

---

---

УДК 538.9; 620

PACS 81.05.Dz; 81.15.-z; 85.60.Dw

### **КВАНТОВА ЕФЕКТИВНІСТЬ, ОПТИЧНІ І РЕКОМБІНАЦІЙНІ ВТРАТИ В ТОНКОПЛІВКОВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВІ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$**

*В. Я. Литвиненко, Л. А. Косяченко, О. Л. Маслянчук*

Чернівецький національний університет, 58012 Чернівці, Україна, E-mail: wisher\_89@mail.ru

### **КВАНТОВА ЕФЕКТИВНІСТЬ, ОПТИЧНІ І РЕКОМБІНАЦІЙНІ ВТРАТИ В ТОНКОПЛІВКОВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВІ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$**

*В. Я. Литвиненко, Л. А. Косяченко, О. Л. Маслянчук*

**Анотація.** Проведено теоретичний аналіз оптичних та рекомбінаційних втрат в тонкоплівкових сонячних елементах на основі  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  з шириною забороненої зони 1,36-1,38 еВ. Виходячи з оптичних констант матеріалів, знайдені оптичні втрати, обумовлені відбиванням на межах поділу і поглинанням в шарах ZnO і CdS. Для розрахунку рекомбінаційних втрат розглянуто спектральний розподіл квантової ефективності  $\text{CdS}/\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  гетероструктури. Із зіставлення результатів розрахунку з експериментом визначено реальні параметри сонячного елемента і втрати, зумовлені рекомбінацією носіїв заряду на фронтальній і тильній поверхнях поглинаючого шару, в його нейтральній частині та області просторового заряду p-n гетеропереходу.

**Ключові слова:**  $\text{CuInSe}_2$  сонячні елементи, фотоелектричні характеристики.

## QUANTUM EFFICIENCY, OPTICAL AND RECOMBINATION LOSSES IN THIN-FILM SOLAR CELLS BASED ON $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

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

**Abstract.** A theoretical analysis of the optical and recombination losses in thin film solar cells based on  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  with band gap 1,36-1,38 eV are carried out. Based on the optical constants of the materials, the optical losses due to reflection at the interfaces and absorption in the layers of ZnO and CdS have been found. To calculate the recombination losses the spectral distribution of the quantum efficiency of  $\text{CdS}/\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  heterostructure is considered. From a comparison of calculated and experimental results, the real parameters of the solar cell and the losses due to the recombination of charge carriers at the front and back surfaces of the absorbing layer, in its neutral part and in the space charge region of p-n heterojunction have been determined.

**Keywords:**  $\text{CuInSe}_2$  solar cells, photoelectrical characteristics of solar cells.

## КВАНТОВАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ, ОПТИЧЕСКИЕ И РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПОТЕРИ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВЕ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

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

**Аннотация.** Проведен теоретический анализ оптических и рекомбинационных потерь в тонкопленочном солнечном элементе на основе  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  с шириной запрещенной зоны 1,36-1,38 эВ. Исходя из оптических констант материалов, найдены оптические потери, обусловленные отражением на границах раздела и поглощением в слоях ZnO и CdS. Для расчета рекомбинационных потерь рассмотрено спектральное распределение квантовой эффективности  $\text{CdS}/\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  гетероструктуры. Из сопоставления результатов расчета с экспериментом определены реальные параметры солнечного элемента и потери, обусловленные рекомбинацией носителей заряда на фронтальной и тыльной поверхностях поглощающего слоя, в его нейтральной части и области пространственного заряда p-n гетероперехода.

**Ключевые слова:**  $\text{CuInSe}_2$  солнечные элементы, фотоэлектрические характеристики.

### Вступ

Упродовж останнього десятиліття стрімко розвивається тонкоплівкова фотовольтаїка як альтернатива сонячним батареям на основі моно-і полікристалічних кремнієвих пластин. Найбільш поширеними матеріалами, використовуваними в масовому виробництві тонкоплівкових модулів, є аморфний кремній (a-Si), теллурид кадмію (CdTe) і діселенід міді-індію-галію ( $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ).

Ефективність a-Si модулів у початковий період експлуатації під дією сонячного ви-

промінювання значно зменшується, виходячи на стабілізований рівень 6-8 %. Ефективність CdTe сонячних елементів вища і не схильна до деградації. Ефективність лабораторних зразків CdTe сонячних елементів і модулів великої площі становить відповідно 19,6 і 16,1 % [1].

Напівпровідниковий твердий розчин  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) протягом тривалого часу зберігає стійку позицію серед перспективних матеріалів тонкоплівкової фотовольтаїки. Ефективність CIGS при масовому виробни-

цтві знаходиться в інтервалі 12-15%, а для лабораторних зразків досягнутий рекордний серед тонкоплівкових сонячних елементів рівень 20,8-20,9 % [2]. Однак навіть така ефективність значно нижча теоретичної межі 28-30%, тому дослідження можливостей її підвищення є надзвичайно актуальними як з наукової, так і економічної точок зору.

У даній роботі аналізуються оптичні та рекомбінаційні втрати, що призводять до зниження ефективності сонячного елемента  $\text{CdS}/\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ . Зіставлення результатів розрахунку з вимірними спектрами дозволяє визначити реальні параметри як матеріалів, так і діодної структури, а також з'ясувати деякі можливості їх оптимізації з метою підвищення ефективності роботи пристрою.

Процеси фотоелектричного перетворення в CIGS і CdTe сонячних елементах багато в чому схожі. В обох випадках тонкоплівкова р-п гетероструктура CdS/поглинач є ключовим елементом пристрою. Відмінності між двома пристроями в основному конструктивні, що не має принципового значення з точки зору фізики процесів, що відбуваються. Тому моделі, розроблені для інтерпретації характеристик CdTe сонячних елементів, можуть бути застосовані до CIGS пристрою з деякою корекцією [3,4].

## 2. Основні характеристики $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ сонячного елемента

На рис. 1 схематично показано поперечний переріз типового  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  сонячного елемента, а також використовувані в подальших розрахунках позначення оптичних констант (показників заломлення  $n_i$  і коефіцієнтів екстинкції  $\kappa_i$ ) і коефіцієнтів відбивання ( $R_{ij}$ ) на межах поділу (інтерфейсах). Товщина поглинаючого шару  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , в якому відбувається фотоелектричне перетворення зазвичай становить 2 мкм, а буферного CdS шару (вікна) – близько 50 нм [5]. У гетероструктуру CdS/ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  випромінювання проникає крізь прозорий електропровідний шар ZnO (легований Al) товщиною 100-500 нм. Перед осадженням цього шару

зазвичай наноситься шар нелегованого ZnO з високим питомим опором товщиною  $\sim 50$  нм. У ефективних пристроях на фронтальну поверхню ZnO завжди наноситься просвітлююче покриття  $\text{MgF}_2$  товщиною  $\sim 100$  нм.

Об'єктом дослідження в даній роботі є сонячний елемент із вмістом Ga в поглинаючому шарі  $x = 0,6-0,7$  і шириною забороненої зони  $E_g = 1,36-1,38$  еВ, яка є оптимальною для максимальної ефективності фотоелектричного перетворення.

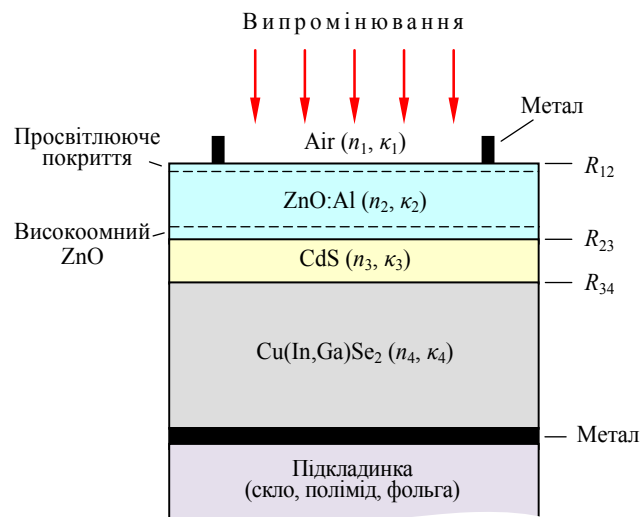


Рис. 1. Поперечний переріз типового  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  сонячного елемента.

При розрахунках квантової ефективності  $\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  сонячного елемента необхідно знати оптичне пропускання структури  $T(\lambda)$ , яке визначається відбиванням від меж поділу повітря/ZnO, ZnO/CdS, CdS/ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  і поглинанням в шарах ZnO і CdS. Для знаходження  $T(\lambda)$  необхідно знати оптичні константи усіх матеріалів  $n_i$  і  $\kappa_i$  і тоді коефіцієнти відбивання від інтерфейсів можуть бути розраховані як

$$R_j = \frac{|n_i^* - n_j^*|^2}{|n_i^* + n_j^*|^2} = \frac{(n_i - n_j)^2 + (\kappa_i - \kappa_j)^2}{(n_i + n_j)^2 + (\kappa_i + \kappa_j)^2}, \quad (1)$$

де  $n_i^*$  і  $n_j^*$  – показники заломлення контактуючих матеріалів, які з урахуванням поглинання в матеріалі містять уявні частини і можуть бути представлені як  $n_i^* = n_i - i\kappa_i$  і  $n_j^* = n_j - i\kappa_j$

(поглинання відчувається, якщо  $k$  перевищує  $\sim 0,1$ , особливо при малих  $n$ ).

На рис. 2 показано спектральні залежності  $n$  і  $\kappa$  для ZnO, запозичені з робіт [5] і [6], для CdS – з [7] і для Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> – з роботи [8].

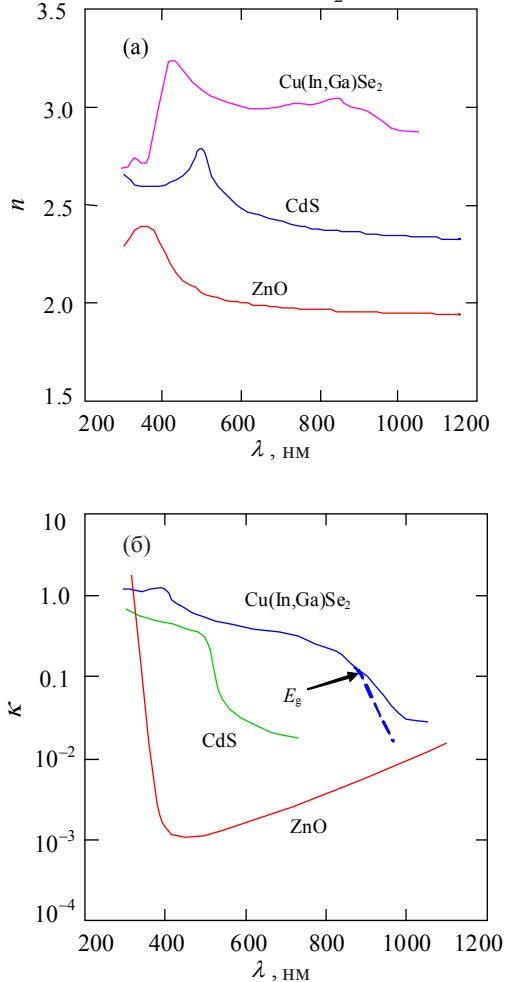


Рис. 2. Спектральні залежності показників заломлення (а) і коефіцієнтів екстинкції (б) ZnO, CdS, и CuIn<sub>0,39</sub>Ga<sub>0,61</sub>Se<sub>2</sub>.

Привертає увагу той факт, що коефіцієнт екстинкції Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> при  $h\nu < E_g$  слабо змінюється в межах 0,03-0,05, тобто коефіцієнт поглинання  $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda = (3-5)\times 10^3 \text{ см}^{-1}$ . При таких  $\alpha$  ефективність сонячного елемента повинна бути достатньо високою, чого насправді немає: при  $h\nu < E_g$  ( $\lambda > 900 \text{ нм}$ ) ефективність досить стрімко знижується (рис. 5). Така особливість пояснюється наявністю так званих «хвостів» густини станів у забороненій зоні напівпровідника при сильному легуванні або/і розупорядкованості кристалічної ґратки. У цьому випадку дискретні домішкові рівні розширю-

ються, перетворюючись у домішкові зони, які, врешті-решт, зливаються із зоною провідності (валентною зоною).

У напівпровіднику з хвостами густини станів при  $h\nu < E_g$  коефіцієнт поглинання експоненційно спадає при зменшенні енергії фотона  $\alpha(h\nu) \propto \exp[-(E_g - h\nu)/E_0]$ , де  $E_0$  – спектрально незалежна величина. Хоча поглинання фотонів з енергією  $h\nu < E_g$  відбувається, електрони і дірки, що виникають при цьому в межах хвостів густини станів мають низьку рухливість, що робить практично неможливим збирання фотогенерованих носіїв заряду. Для збудження фотоструму електрон повинен отримати енергію, яка дорівнює або більша  $E_g$ . При  $h\nu < E_g$  це відбувається через те, що дефіцит енергії  $E_g - h\nu$  покривається фононами (багатофононні процеси). Ймовірність таких переходів експоненційно спадає при зменшенні  $h\nu$ , визначаючи спектральну криву фотоструму, але з різкішою залежністю від  $h\nu$  порівняно з густиною станів і кривою поглинання [9]. Виходячи з цього, в подальших розрахунках використовується крива  $\kappa(\lambda)$ , корегована в області  $h\nu < E_g$ , як показано на рис. 2б штриховою лінією.

У спектральному діапазоні  $h\nu \geq E_g$  коефіцієнт поглинання CIGS слідує закону для дозволених переходів в прямозонному напівпровіднику:

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

Корекція кривої  $\kappa(\lambda)$  не виключає можливість правильного визначення ширини забороненої зони, порівнюючи результати вимірювань з формулою (2), як це показано на рис. 3.

На залежності  $\alpha(\lambda)$ , побудованій в координатах  $(\alpha \times h\nu)^2$  від  $h\nu$ , спостерігається прямолінійна ділянка, що відтинає на осі енергії фотонів значення ширини забороненої зони 1,38 eV, чому в CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> відповідає значення  $x = 0,66$  [8]. Цій енергії відповідає довжина хвилі 898 нм, на яку вказує стрілка на рис. 2б. Як видно, інтервал довжин хвиль, використовуваний для визначення  $E_g$ , припадає на ділянку кривої, яка не корегована.

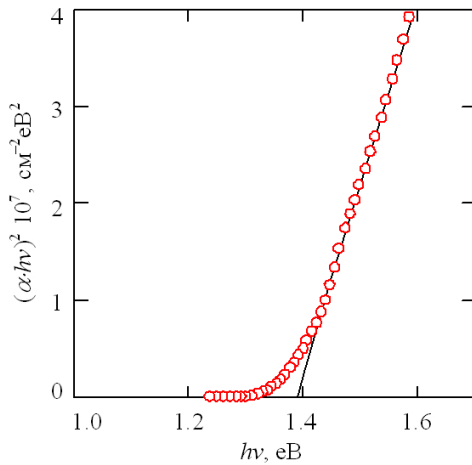


Рис. 3. Залежність коефіцієнта поглинання CIGS сонячного елемента від енергії фотона.

### 3. Оптичне пропускання ZnO і CdS шарів

Коефіцієнти відбивання від інтерфейсів повітря/ZnO ( $R_{12}$ ), ZnO/CdS ( $R_{23}$ ) і CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> ( $R_{34}$ ) можна розрахувати за формулою (1), а поглинання в шарах ZnO і CdS представити у вигляді  $\exp(-\alpha_2 d_2)$  і  $\exp(-\alpha_3 d_3)$ , де  $\alpha_2$  і  $\alpha_3$ ,  $d_2$  і  $d_3$  – коефіцієнти по-поглинання і товщини шарів ZnO і CdS відповідно.

Таким чином, оптичне пропускання цих шарів можна записати у вигляді:

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

Коефіцієнт  $T_{\text{grid}}$  у рівнянні (3) враховує наявність металевого сітчастого контакту на передній поверхні ZnO (рис. 1), який затінює 4-5% фронтальної поверхні, тобто величина  $T_{\text{grid}}$  може бути прийнята 0,96 [5].

Оскільки коефіцієнт відбивання від ZnO перевищує ~ 10%, на його фронтальну поверхню наносять просвітлююче (анти-відбиваюче) покриття, для чого використовується MgF<sub>2</sub> з показником заломлення  $n_a$ , близьким до оптимального значення  $(n_2)^{1/2}$ , де  $n_2$  – показник заломлення ZnO. Вираз для коефіцієнта відбивання матеріалу з анти-відбиваючим покриттям має вигляд [10]:

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

де  $r_f = (n_a - n_1)/(n_a + n_1)$  і  $r_b = (n_2 - n_a)/(n_2 + n_a)$  – амплітудні значення коефіцієнтів відбивання від передньої і задньої поверхні анти-відбиваючого шару,

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

Таким чином, при наявності просвітлюючого покриття у виразі (3) коефіцієнт відбивання  $R_{12}$  необхідно замінити коефіцієнтом  $R_{\text{arc}}$ :

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

На рис. 4 показані спектри пропускання шарів ZnO і CdS, розраховані за формулами (3) і (6). Як видно, просвітлююче покриття з MgF<sub>2</sub> значно покращує пропускання за винятком його короткохвильової області  $\lambda < 400$  нм, де просвітлююче покриття дає слабкий ефект, оскільки інтенсивність сонячного випромінювання в цій області спектра різко спадає при зменшенні довжини хвилі.

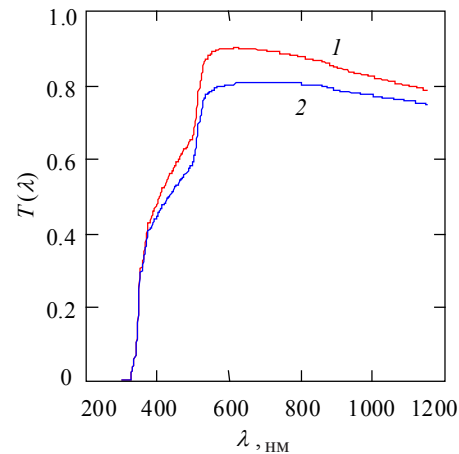


Рис. 4. Оптичне пропускання шарів ZnO і CdS без просвітлюючого покриття на поверхні ZnO (крива 2) і з покриттям (крива 1).

Кількісну характеристику впливу пропускання шарів ZnO і CdS можна отримати, розрахувавши густину фотоструму, збуджуваного сонячним випромінюванням AM1.5:



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

де  $q$  – заряд електрона,  $\Phi_i$  – спектральна густина потужності випромінювання на довжині хвилі  $\lambda_i$  при стандартних умовах АМ1.5,  $a_i$  і  $h\nu_i$  – коефіцієнт поглинання і енергія фотона на довжині хвилі  $\lambda_i$ ,  $\Delta\lambda_i$  – інтервал між сусідніми довжинами хвиль в таблиці Міжнародного інституту стандартів ISO 9845-1:1992 [11]. Сумування у формулі (7) проводиться від  $\lambda \approx 300$  нм до  $\lambda = \lambda_g = hc/E_g = 898$  нм.

Розрахунки за формулою (7) з використанням (6) для  $T(\lambda)$  показують, що анти-відбиваюче покриття приводить до підвищення густини фотоструму після проходження випромінювання через шари ZnO і CdS з 24,8 до 27,4 мА/см<sup>2</sup>, тобто оптичні втрати знижуються на 7,7% (тут, як і далі, відносна зміна втрат в процентах наводиться щодо густини фотоструму при  $T(\lambda) = 1$ , тобто  $J_0 = 33,7$  мА/см<sup>2</sup>). При наявності просвітлюючого покриття оптичні втрати на межах поділу повітря/ZnO, ZnO/CdS і CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> становлять 1,4, 1,0 і 1,1 %, а втрати, обумовлені поглинанням в шарах ZnO і CdS, – 1,9 і 7,7 % відповідно. Зменшення втрат при відбиванні від меж поділу не видається можливим, а втрати, зумовлені поглинанням, можна зменшити, потоншуючи шар CdS до 20-30 нм.

Далі наводиться коротке викладення теорії квантової ефективності гетероструктури n-CdS/p-Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, що необхідно для визначення рекомбінаційних втрат, реальних параметрів структури та з'ясування можливості зменшення втрат.

#### 4. Квантова ефективність гетероструктури CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

Вважається загальноприйнятим, що структура CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> є асиметричним p-n гетеропереходом, в якому збіднений шар (область просторового заряду) знаходиться практично в p-Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> шарі і тільки в цьому шарі відбувається фотоелектричне перетворення [5]. Розподіл потенціалу та електрично-

го поля в асиметричному p-n переході таке ж, як в діоді Шоттки, тому при розгляді процесів в CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> сонячному елементі можна використовувати модель, розроблену для діода Шоттки [12].

У дрейфовій компоненті квантової ефективності необхідно врахувати рекомбінацію на передній поверхні поглинаючого шару. Розв'язок рівняння неперервності в цьому випадку є громіздким, але його можна звести до простішого виразу, не вносячи помітних похибок [12,13]:

$$\eta_{\text{drift}} = \frac{1 + (S_f / D_p) [\alpha + (2/W)(\phi_0 - qV) / kT]^{-1}}{1 + (S_f / D_p) [(2/W)(\phi_0 - qV) / kT]^{-1} - \exp(-\alpha W)}, \quad (8)$$

де  $S_f$  – швидкість рекомбінації на передній поверхні поглинаючого шару,  $V$  – діюча напруга,  $j_{bi}$  – висота бар'єра на контакті, пов'язана з дифузійним потенціалом  $V_{bi}$  співвідношенням  $j_{bi} = qV_{bi}$ ,  $D_p$  – коефіцієнт дифузії дірок, пов'язаний з їх рухливістю співвідношенням  $qD_p/kT = \mu_p$ ,  $W$  – ширина ОПЗ, яка для частково компенсованого напівпровідника з глибокими рівнями у забороненій зоні визначається виразом [14]:

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

де  $\varepsilon$  – відносна діелектрична проникність матеріалу,  $\varepsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму,  $N_a - N_d$  – концентрація некомпенсованих акцепторів у поглиначі.

Дифузійну компоненту квантового виходу  $h_{\text{dif}}$  з урахуванням рекомбінації на задній поверхні поглинаючого шару можна подати у вигляді [14]:

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

де  $D_n$  і  $L_n$  – коефіцієнт і довжина дифузії електронів,  $S_b$  – швидкість рекомбінації на тильній поверхні поглинаючого шару,  $d$  – його товщина.

Внутрішня квантова ефективність  $\eta_{int}$  є сумою обох компонент:

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

а вираз для зовнішньої квантової ефективності  $\eta_{ext}$  можна записати у вигляді:

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

де  $T(\lambda)$  – оптичне пропускання ZnO і CdS шарів.

Вираз для внутрішнього квантового виходу (11) припускає повне поглинання випромінювання в шарі  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ , що при його товщині  $d = 2$  мкм цілком допустимо, враховуючи високу поглинальну здатність цього напівпровідника.

### 5. Зіставлення розрахунків квантової ефективності з вимірами

На рис. 3 показано порівняння спектра квантової ефективності сонячного елемента CdS/CuIn<sub>0.39</sub>Ga<sub>0.61</sub>Se<sub>2</sub>, взятого з довідника з фотовольтаїки [5], з результатами розрахунку за формулами (6), (8) – (12). Як видно, при параметрах, зазначених у підпису до рисунка, забезпечується добре узгодження теорії з експериментом.

При розрахунках параметри поглинаючого шару варіювалися в межах даних, наведених в літературі. При кімнатній температурі значення рухливості дірок найчастіше вказуються в діапазоні 1-30 см<sup>2</sup>/(В×с), а електронів – 1-100 см<sup>2</sup>/(В×с) [5,15-17]. На відміну від цього, в роботі [18] було встановлено, що рухливості електронів і дірок в  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  можуть бути значно нижчими за 1 см<sup>2</sup>/(В×с) (аж до 0,1 і навіть 0,02 см<sup>2</sup>/(В×с)). Як уже обговорювалося вище, такі низькі значення рухливості, мабуть, відносяться до переносу заряду в домішкочній зоні, що злилася з зоною провідності (валентною зоною).

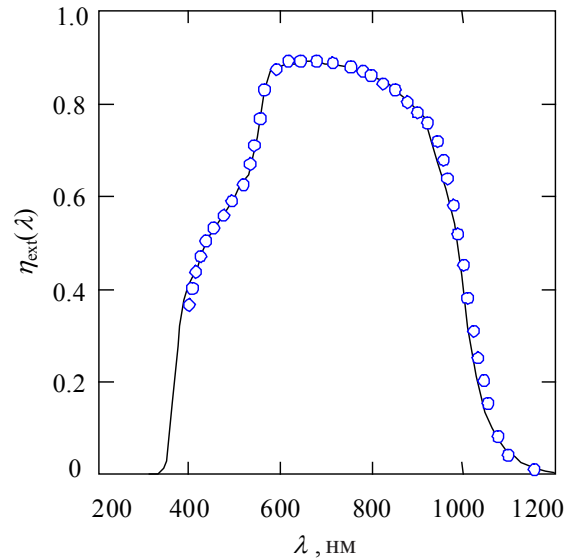


Рис. 5. Зіставлення спектрального розподілу квантової ефективності сонячного елемента на основі  $\text{CuIn}_{0.39}\text{Ga}_{0.61}\text{Se}_2$ , виміряного (кружечки) і розрахованого (суцільна лінія) при  $N_a - N_d = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $\tau_n = 2 \text{ нс}$ ,  $S_f = 2 \times 10^5 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$ ,  $\mu_n = 20 \text{ см}^2/(\text{В} \times \text{с})$  і товщині CdS плівки 40 нм.

Час життя неосновних носіїв заряду (електронів) визначає довжину дифузії  $L_n = (t_n D_n)^{1/2}$ . Як повідомлялося ще в 1996 році [19], час життя електронів в шарах  $\text{CuInSe}_2$  і  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  знаходиться в діапазоні від десятків пікосекунд до декількох наносекунд, що згодом неодноразово підтверджувалося [17,20].

Ще одним важливим параметром поглинаючого шару є концентрація некомпенсованих акцепторів  $N_a - N_d$ , яка відповідно до формули (9) визначає ширину області просторового заряду (ОПЗ). При високих значеннях  $N_a - N_d$  ширина ОПЗ становить невелику частку товщини поглинача. При зменшенні  $N_a - N_d$  ефективність сонячного елемента збільшується, оскільки все більша частка випромінювання поглинається в ОПЗ. Однак таке збільшення відбувається до певної межі, оскільки при розширенні ОПЗ електричне поле послаблюється і рекомбінація інтенсифікується. В кінцевому рахунку, зростання квантової ефективності при розширенні ОПЗ змінюється її зниженням.

Швидкість рекомбінації на фронтальній поверхні  $S_f$  поглинаючого шару  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  впливає на квантову ефективність в короткохвильовій області спектра  $\lambda < 800 \text{ нм}$ .

Рекомбінація на тильній поверхні поглинача при товщині 2 мкм ніяк себе не проявляє, завдяки високій поглинаючій здатності матеріалу.

При розрахунках необхідно також врахувати товщину шару CdS, вплив якого зводиться до пониження квантової ефективності при енергії фотонів більшій за ширину забороненої зони CdS (2.42 eV), тобто в спектральній області  $\lambda < 520\text{-}530$  нм.

З вищевикладеного випливає, що основні параметри поглинаючого шару  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  впливають на квантову ефективність сонячного елемента *по-різному*. Це полегшує підбір параметрів використовуваних матеріалів і діодної структури для найкращого узгодження результатів розрахунку з експериментом і практично виключає отримання однакової спектральної кривої при різній комбінації параметрів.

Таким чином, використовувана теоретична модель в усіх деталях описує спектральний розподіл квантової ефективності  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  сонячного елемента. Природно виникає питання, як це можливо без урахування полікристалічної структури матеріалу, рекомбінації на міжзернових границях та інших факторів. Пояснення застосовності обговорюваної моделі до досліджуваних сонячних елементів полягає в тому, що в ході росту і післяростової обробки в шарі  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  відбувається рекристалізація матеріалу, зростання розмірів зерен і їх зрощування (коалесценція). Не менш важливим є й те, що в шарі  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  формується структура у вигляді упорядкованих стовпців (колон), орієнтованих перпендикулярно до електродів [5].

## 6. Рекомбінаційні втрати в досліджуваних сонячних елементах

Розглянемо вплив рекомбінаційних втрат і можливості підвищення ефективності  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  сонячного елемента при варіюванні параметрів матеріалу поглинача і діодної структури. Про вплив рекомбінаційних втрат будемо судити по величині густини фотоструму, збуджуваного сонячним випромінюванням АМ1.5:

$$J = q \sum_i \frac{\Phi_i(\lambda)}{h\nu_i} T(\lambda) \eta_{\text{int}}(\lambda) \Delta\lambda_i. \quad (13)$$

Внутрішній квантовий вихід  $\eta_{\text{int}}$  розраховувався в п. 4 при нульовій напрузі, оскільки це було необхідно для зіставлення зі спектрами, виміряних теж при  $V = 0$ . Однак рекомбінаційні втрати краще розраховувати в робочому режимі сонячного елемента, коли в ОПЗ діє напруга  $V_m$ , при якій забезпечується максимальна вироблювана електрична потужність. З літератури випливає, що в  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  сонячному елементі  $V_m$  пов'язана з напругою холостого ходу  $V_{\text{oc}}$  співвідношенням  $V_m = (0,82 \pm 0,03) V_{\text{oc}}$  [5]. Для досліджуваного сонячного елемента  $V_{\text{oc}} = 0,76$  В, тому в подальших розрахунках буде прийнято  $V_m = 0,63$  В.

При заданій швидкості рекомбінації на фронтальній поверхні поглинаючого шару  $S_f$  ( $S_f = 2 \times 10^5$  см/с, як показано в підпису до рис. 5), рекомбінаційні втрати істотно залежать від напруженості електричного поля, а значить ширини ОПЗ, яка визначається величиною  $N_a - N_d$ . Згідно з теорією час життя носіїв заряду не впливає на поверхневу рекомбінацію, тому для знаходження рекомбінаційних втрат достатньо розрахувати густину фотоструму при  $S_f = 2 \times 10^5$  см/с і  $S_f = 0$  для одного часу життя електронів, наприклад  $\tau_n = 2$  нс. Результати такого розрахунку наведені на рис. 6.

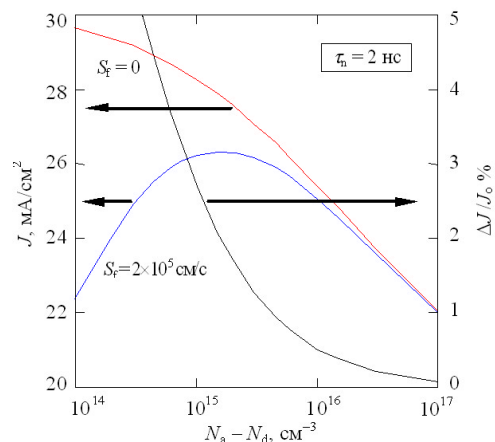


Рис. 6. Залежності густини фотоструму  $J$  від концентрації некомпенсованих акцепторів  $N_a - N_d$  з урахуванням і без урахування рекомбінації на фронтальній поверхні поглинаючого шару ( $S_f = 2 \times 10^5$  см/с і  $S_f = 0$  відповідно), а також їх різниці, вираженій у відсотках ( $\Delta J/J$ ).



Як видно, при  $N_a - N_d > 3 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  поверхнева рекомбінація практично не проявляється, але при пониженні  $N_a - N_d$  криві, розраховані при  $S_f = 2 \times 10^5 \text{ см/с}$  і  $S_f = 0$ , розходяться. На рис. 6 показана також залежність зміни струму, вираженого в процентах відносно  $J_0 = 33,7 \text{ мА/см}^2$ . З наведених даних випливає, що втрати, зумовлені рекомбінацією на фронтальній поверхні в досліджуваному сонячному елементі, становлять 1,8 % (0,6 мА/см<sup>2</sup>). Настільки слабкий ефект пояснюється низькою швидкістю рекомбінації на інтерфейсі CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> ( $2 \times 10^5 \text{ см/с}$ ), що можна аргументувати псевдо-епітаксціальним характером росту плівки CdS на шарі Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> і взаємним проникненням атомів двох матеріалів [5].

Кількісну інформацію про рекомбінаційні втрати в ОПЗ можна отримати, використовуючи відому формулу Гехта для ефективності збирання заряду [21]:

$$\eta_H(x) = \frac{\lambda_n}{W} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{x}{\lambda_n}\right) \right] + \frac{\lambda_p}{W} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{W-x}{\lambda_p}\right) \right]. \quad (14)$$

У формулі (14)  $x$  – координата виникнення електронно-діркової пари, яка відраховується від CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> інтерфейсу,  $\lambda_n$  і  $\lambda_p$  – довжини дрейфу електронів і дірок в ОПЗ:

$$\lambda_n = \mu_n F \tau_{no}, \quad (15)$$

$$\lambda_p = \mu_p F \tau_{po}, \quad (16)$$

$F$  – напруженість електричного поля;  $\tau_{no}$  і  $\tau_{po}$  – ефективні часи життя відповідно електронів і дірок в ОПЗ.

Часи життя носіїв заряду в ОПЗ близькі за величиною до часу життя неосновних носіїв в сильно легovanому напівпровіднику [22], яким і є поглинач Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Тому  $\tau_{no}$  і  $\tau_{po}$  (порівняні за порядком величини) при розрахунках можна, не допускаючи значної похибки, прийняти такими, що дорівнюють часу життя електронів  $\tau_n$  в нейтральній частині шару Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>.

В CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> гетероструктурі електричне поле неоднорідне, але врахування

неоднорідності спрощується, оскільки напруженість поля  $F$  лінійно зменшується з координатою. У цьому випадку  $F$  у виразах (15) і (16) можна замінити середніми значеннями на ділянках  $(0, x)$  і  $(x, W)$  відповідно для електронів і дірок:  $F(0, x) = [(j_0 - qV)/qW]$  і  $F(x, W) = [(j_0 - qV)/qW](1 - x/W)$  [23].

Ефективність збирання заряду в інтервалі  $dx$  дорівнює  $\eta_H \times \alpha \times \exp(-\alpha x) \times dx$  і тоді ефективність збирання заряду в ОПЗ на довжині хвилі  $\lambda_i$  визначиться виразом:

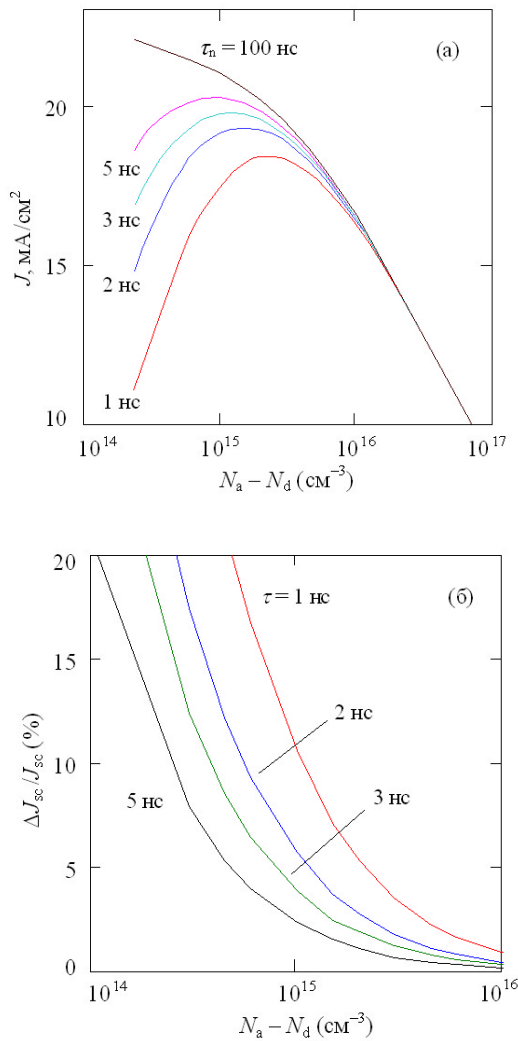
$$\eta_H(\lambda_i) = \int_0^W \eta_H(x) \alpha_i \exp(-\alpha_i \cdot x) dx. \quad (17)$$

На рис. 7 наведені залежності густини фотоструму  $J$ , збуджуваного випромінюванням AM1.5, від концентрації некомпенсованих акцепторів  $N_a - N_d$ , розраховані для різних часів життя носіїв заряду при  $V_m = 0,63 \text{ В}$  з урахуванням рекомбінаційних втрат в ОПЗ:

$$J = q \sum_i \frac{\Phi_i(\lambda_i)}{h\nu_i} T(\lambda_i) \eta_H(\lambda_i) \Delta\lambda_i. \quad (18)$$

Як і очікувалося, при зменшенні концентрації некомпенсованих акцепторів  $N_a - N_d$ , починаючи з найвищого значення  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ , фотострум зростає, але поступово його зростання сповільнюється через інтенсифікацію рекомбінації в ОПЗ і далі залежність від  $N_a - N_d$  проходить через максимум (рис. 7а).

При збільшенні часу життя носіїв заряду струм зростає, максимум зміщується в бік менших  $N_a - N_d$ , а при  $\tau = 100 \text{ нс}$ , коли рекомбінація в ОПЗ практично не відбувається, фотострум зростає монотонно. Зменшення струму, зумовлене рекомбінацією в ОПЗ, очевидно дорівнює різниці струму при заданому часу життя і струму при  $\tau = 100 \text{ нс}$ . Його відносне зменшення, виражене у відсотках, показано на рис. 7б. Як видно, втрати, зумовлені рекомбінацією в ОПЗ, при часі життя носіїв  $\tau = 2 \text{ нс}$  і концентрації некомпенсованих акцепторів  $N_a - N_d = 5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$  становлять 1,0 % (0,7 мА/см<sup>2</sup>).



**Рис. 7.** Залежності густини фотоструму, що генерується в ОПЗ, від концентрації некомпенсованих акцепторів у  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  поглиначі, розраховані при різному часі життя носіїв (а), і відносне зменшення фотоструму, виражене у відсотках (б).

Рекомбінація на тильній поверхні поглинача при його товщині 2 мкм практично не приводить до зниження густини фотоструму. Струми, розраховані за формулою (13) при швидкості поверхневої рекомбінації  $S_b = 10^7$  см/с і  $S_b = 0$ , відрізняються при  $\tau_n = 2$  нс не більше, ніж на 0,1%. Однак рекомбінація в нейтральній частині шару  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (за межами ОПЗ) зумовлює досить великі втрати, зменшуючи фотострум неосновних носіїв, дифундуючих до ОПЗ. Зменшення фотоструму, зумовленого цим видом рекомбінації, дорівнює різниці струму при  $\tau_n = 2$  нс і струму при

часі життя носіїв, коли рекомбінацією можна знехтувати, тобто при  $\tau_n = 100$  нс, як уже відзначалося. Знайдене зменшення густини фотоструму дорівнює 7,6%, що в кілька разів перевищує інші види рекомбінаційних втрат.

Отже, рекомбінаційні втрати на фронтальній поверхні поглинаючого шару, в області просторового заряду і в нейтральній його частині становлять відповідно 1,8, 1,0 і 7,6%. Сумарні рекомбінаційні втрати в досліджуваному  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  сонячному елементі становлять 10,4%, тобто *ефективність збирання заряду* дорівнює 89,6%. Для підвищення цього показника необхідно зменшити рекомбінаційні втрати. Відповідно до формули (8) рекомбінацію на фронтальній поверхні поглинаючого шару можна послабити, використовуючи матеріал з більшою рухливістю дірок. Результати розрахунку показують, що при рухливості дірок на порядок вищій ефективність збирання заряду збільшується на 1,8%. Якщо збільшити на порядок не тільки рухливість дірок, але і електронів, ефективність збирання заряду зростає на 5,7% і, крім того, усунуться 1 % рекомбінаційні втрати в області просторового заряду. При збільшеній дифузійній довжині електронів можна, не збільшуючи рекомбінаційні втрати, розширити область просторового заряду. Якщо зменшити концентрацію некомпенсованих акцепторів на порядок, ефективність збирання заряду при збільшених на порядок рухливостях електронів і дірок дорівнюватиме 99,4%. Звичайно, результати розрахунків будуть правильними, якщо при зменшенні  $N_a - N_d$  ширина ОПЗ не перевищить товщину поглинаючого  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  шару.

## 7. Висновки

(1) Базуючись на оптичних константах матеріалів, розраховане оптичне пропускання  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  сонячного елемента з шириною забороненої зони поглинаючого шару 1,36-1,38 еВ. (2) Оптичні втрати, обумовлені відбиванням на межах поділу і поглинанням в шарах ZnO і CdS, становлять відповідно 3,5 і 9,6%. Втрати, зумовлені відбиванням на межах поді-

лу, практично зведені до мінімуму, а зменшення втрат при поглинанні можливе при потоншенні шарів ZnO і CdS. (3) Теоретична модель процесів фотоелектричного перетворення, розроблена стосовно до CdS/CdTe сонячних елементів, описує у всіх деталях спектральний розподіл квантової ефективності  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  сонячного елемента. (4) Порівняння результатів розрахунку з вимірними спектрами дозволило визначити реальні значення основних параметрів сонячного елемента: концентрацію некомпенсованих акцепторів ( $5 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), час життя носіїв заряду в поглинаючому шарі ( $\tau_n = 2 \text{ нс}$ ), швидкість рекомбінації на його фронтальній поверхні ( $2 \times 10^5 \text{ см/с}$ ), товщину шару CdS (40 нм). (5) Показано, що рекомбінаційні втрати на фронтальній поверхні становлять 1,8%, в області просторового заряду гетероструктури – 1,0%, в нейтральній частині шару  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  – 8,8% і тільки на його тильній поверхні втрати є практично нульовими. Рекомбінаційні втрати в сумі приблизно в півтора рази менші, ніж оптичні втрати. (6) Рекомбінаційні втрати можна зменшити, використовуючи  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  з більшою рухливістю електронів і дірок і знижуючи концентрацію некомпенсованих акцепторів, що згідно з літературними даними видається цілком можливим.

#### Список використаної літератури

1. M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 42) // Prog. Photovoltaics: Res. and Appl. **21**, pp. 827–837 (2013).
2. P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann, M. Powalla. Compositional investigation of potassium doped  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  solar cells with efficiencies up to 20.8% // Phys. Status Solidi RRL. **8**, pp. 219–222 (2014).
3. L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, X. Mathew. Quantitative assessment of optical losses in thin-film CdS/CdTe solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells **96**, pp. 231–237 (2012).
4. L.A. Kosyachenko, X. Mathew, V.Ya. Roshko, E.V. Grushko. Optical absorptivity and recombination losses: The limitations imposed by the thickness of absorber layer in CdS/CdTe solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. **114**, pp. 179–185 (2013).
5. W.N. Shafarman, S. Siebentritt, L. Stolt.  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  Solar Cells. In: Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, 2nd ed. 2011, John Wiley & Sons, Ltd. West Sussex, UK, pp. 546–599.
6. Zhong-Hong Dai, Rong-Jun Zhang, Jie Shao, Yi-Ming Chen, Yu-Xiang Zheng, Jia-Da Wu, Liang-Yao Chen // J. Korean Phys. Soc. **55**, pp. 1227–1232 (2009).
7. S. Ninomiya, S. Adachi. Optical properties of wurtzite CdS // J. Appl. Phys. **78**, 1183–1190 (1995).
8. P.D. Paulson, R. W. Birkmire, W. N. Shafarman. Optical characterization of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  alloy thin films by spectroscopic ellipsometry // J. Appl. Phys. **94**, 879–888 (2003).
9. V. L. Bonch-Bruevich. Interband optical transitions in disordered semiconductors // Phys. status solidi (b). **42**(1), pp. 35 (1970).
10. M. Born, E. Wolf. Principles of Optics, 7th ed., University Press, Cambridge, (1999) Sec. 1.6.4.
11. Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions. Standard of International Organization for Standardization ISO 9845-1:1992.
12. L. Kosyachenko, T. Toyama. Current-voltage characteristics and quantum efficiency spectra of efficient thin-film CdS/CdTe solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. **120** (part B), pp. 512–520 (2014).
13. L.A. Kosyachenko, A.I. Savchuk, E.V. Grushko. Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on parameters of absorber layer and barrier structure // Thin Solid Films **517**, pp.

- 2386–2391 (2009).
14. S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New Jersey, (2006).
  15. Y. Okuhara, H. Matsubara, C. Numako, M. Takata. Effective doping of Al in ZnO films by multi-target reactive sputtering for near-infrared reflection // *J. Australian Ceramic Soc.* **49**, pp. 15–20 (2013).
  16. Chien-Chen Diao, Hsin-Hui Kuo, Wen-Cheng Tzou, Yen-Lin Chen, Cheng-Fu Yang. Fabrication of CIS Absorber Layers with Different Thicknesses Using A Non-Vacuum Spray Coating Method // *Materials* **7**, pp. 206–217 (2014).
  17. G. Brown, V. Faifer, A. Pudov, S. Anikeev, E. Bykov, M. Contreras, J. Wu. Determination of the minority carrier diffusion length in compositionally graded  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells using electron beam induced current // *Appl. Phys. Lett.* **96**, 022104 (2010) (3 pages).
  18. S.A. Dinca, E.A. Schiff, W.N. Shafarman, B. Egaas, R. Noufi, D. L. Young. Electron drift-mobility measurements in polycrystalline  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  solar cells // *Appl. Phys. Lett.* **100**, 103901 (2012) (3 pages).
  19. K. Puech, S. Zott, K. Leo, M. Ruckh, H.-W. Schock. Determination of minority carrier lifetimes in  $\text{CuInSe}_2$  thin films // *Appl. Phys. Lett.* **69**, pp. 3375–3377 (1996).
  20. I. Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, B.E. McCandless, R. Noufi. Characterization of 19.9%-efficient CIGS absorbers, 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, California, May 11–16, 2008, Paper NREL/CP-520-42539.
  21. K. Hecht, Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in isolierenden. // *Kristallen, Zeits. Phys.* **77**, pp. 235–239 (1932).
  22. C. Sah, R. Noyce, W. Shockley, Carrier generation and recombination in p-n junctions and p-n junction characteristics // *Proceedings of the IRE.* **46**, pp. 1228–1243 (1957).
  23. L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, V.V. Motushchuk, Recombination losses in thin-film CdS/CdTe photovoltaic devices // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* **90**, pp. 2201–2212 (2006).

Стаття надійшла до редакції 03.10.2014 р.