ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ТОНКОПЛІВКОВОГО ТЕЛУРИДУ КАДМІЮ В СОНЯЧНІЙ ЕНЕРГЕТИЦІ

Л.А. КОСЯЧЕНКО, Є.В. ГРУШКО

УДК 538.9; 620 ©2012 Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича (Вул. Коцюбинського, 2, Чернівці 58012; e-mail: lakos@chv.ukrpack.net)

Проведено порівняльний анадіз застосування в енергетиці напівпровідникових сонячних елементів на основі монокристалічного, полікристалічного й аморфного кремнію (Si), а також тонкоплівкового діселеніду міді–індію–галію ($CuIn_xGa_{1-x}Se_2$, CIGS) і телуриду кадмію (CdTe). Показано, що переваги тонкоплівкової технології й самого CdTe, як прямозонного напівпровідника, відкривають перспективу широкомасштабного виробництва конкурентоспроможних CdTe сонячних модулів (батарей). Обговорено фізико-технічні проблеми збільшення коефіцієнта корисної дії гетероструктурних сонячних елементів CdS/CdTe, який при масовому виробництві значно поступається теоретично можливому значенню. Розрахунок спектрального розподілу фотоелектричної ефективності й струму короткого замикання проведено на основі рівняння неперервності з урахуванням дрейфової й дифузійної компонент фотоструму, а також рекомбінаційних втрат на передній і тильній поверхнях поглинаючого шару CdTe. Залежності напруги розімкненого кола й фактора заповнення вольт-амперної характеристики від параметрів діодної структури знайдено, виходячи не із зазвичай застосовуваних напівемпіричних формул, а генераційно-рекомбінаційного механізму Саа-Нойса-Шоклі, доповненого дифузійним електронним струмом при високих напругах. Виходячи з відомих оптичних констант застосовуваних матеріалів, проведено розрахунки оптичних втрат, зумовлених відбиванням від меж поділу та поглинанням у шарі CdS і напівпрозорому провідному шарі. Показано, що для типової тонкоплівкової структури CdS/CdTe сонячного елемента оптичні втрати є значними.

3MICT

- 1. Вступ
- 2. Кремнієві сонячні елементи
- 3. Тонкоплівкові сонячні елементи
- 4. Ефективність фотоелектричного перетворення в сонячному елементі на основі CdTe
 - 4.1. Спектральний розподіл ефективності та струм короткого замикання
 - 4.2. Струм короткого замикання
 - 4.3. Перенесення заряду, напруга розімкненого кола й коефіцієнт корисної дії
 - 4.4. Оптичні втрати у CdS/CdTe сонячному елементі
- ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. Огляди 2012. Т. 7, №1

- 4.4.1. Втрати, зумовлені відбиттям
- 4.4.2. Абсорбційні втрати
- 4.4.3. Вплив оптичних втрат на струм короткого замикання

5. Висновки

1. Вступ

Забезпечення енергією – одна з найгостріших проблем, що стоять перед людством у XXI столітті. Без енергії неможливо долати найважливіші проблеми сьогодення. Індустріальний світ немислимий і без подальшого неперервного зростання споживаної енергії.

За даними Міністерства енергетики США (US Department of Energy) світові генеруючі потужності наразі близькі до 18 ТВт, що еквівалентно споживанню на рік енергії $\sim 5 \cdot 10^{20}$ Дж аб
о $\sim 100~{\rm TBt}\cdot {\rm год}$ [1]. Основним джерелом енергії навіть у високорозвинених країнах є викопне паливо — вугілля, нафта й природний газ. Однак ресурси викопного палива обмежені, а його видобування й споживання незворотно впливає на екологічні умови із загрозою катастрофічних змін клімату на Землі. Використовуються й інші джерела енергії. Розширення мережі ядерних електростанцій принципово дозволило б повністю забезпечити енергетичні потреби людства. Потужність існуючих ядерних реакторів (близько 450 у світі) становить 370 ГВт. Проте збільшення їх потужності до 18 ТВт, тобто майже в 50 разів, є доволі проблематичним. Ресурси гідроелектричної, геотермальної, вітрової енергії, як і енергії з біопалива, також обмежені. У той самий час потужність сонячного опромінення поверхні земної кулі переважає існуючі світові генеруючі потужності більше ніж у 1000 разів. Залишається лише освоїти в екологічно чистий спосіб це загальнодоступне, безпечне й невичерпне джерело енергії.

Перетворення сонячної енергії в *menлову* здавна знаходить практичне застосування. У найпростішому сонячному водонагрівачі плоский або трубчастий



Рис. 1. Розподіл потужностей фотовольтаїчних джерел енергії у світі в 2008 році

"котел" зі зачерненою поверхнею поміщено в термоізольований ящик, засклений з одного боку для доступу сонячних променів і нагрівання води в котлі (70–80 °C). У вдосконаленому водонагрівачі (геліоколекторі) випромінювання концентрується на поверхні котла за допомогою відбивачів круглої або лінійної конфігурації, що дозволяє значно підвищити температуру води (до 300–400 °C) і використовувати її, наприклад, для забезпечення гарячою водою і опалення приміщень.

Знайшли практичне застосування різноманітні способи перетворення енергії сонячного випромінювання в *електричну*. Поширені, зокрема, сонячні енергії в електричну здійснюється за класичним циклом "паровий котел – турбіна – електрогенератор". Тоді за допомогою потужних геліоконцентраторів із системою автоматичного стеження за рухом Сонця нагрівається вода або інша рідина з низькою температурою кипіння, а утворена високотемпературна пара забезпечує роботу турбіни. Ще привабливішими є напівпровідникові сонячні елементи, в яких здійснюється *пряме* перетворення сонячної енергії в електричну. Це так звана фотовольтаїка.

2. Кремнієві сонячні елементи

Упродовж десятиріч у напівпровідниковій сонячній енергетиці домінують сонячні модулі (батареї) на основі кремнію – монокристалічного (c-Si), полікристалічного (c-Si), стрічкового (ribbon-Si) і аморфного (a-Si) (рис. 1) [2].

Останніми роками кремнієва фотовольтаїка демонструє найвищі темпи зростання в усій світовій енергетиці. За даними Європейської промислової асоціації фотовольтаїки (European Photovoltaic Industry Association EPIA) у 2009 році, незважаючи на світову кризу, потужності інстальованих сонячних модулів у світі зросли на 7,2, а їх сумарна потужність досягла ~ 23 ГВт, що приблизно у 5 разів більше порівняно з 2005 роком [3, 4]. У 2010 році сумарна потужність сонячних модулів зросла до ~ 40 ГВт, а в 2011 році – до \sim 70 ГВт. Не нижчі темпи зростання фотовольтаїчної енергетики очікуються й на наступні 4-5 років. У 2014 році буде інстальовано модулів потужністю близько 14 ГВт за песимістичним прогнозом і 30 ГВт – за оптимістичним. Все ж, незважаючи на доволі високе щорічне зростання обсягів виробництва, внесок напівпровідникових сонячних батарей у світову енергетичну систему незначний (дещо перевищує 0,3%), а перспективи настільки бажаного швидкого розвитку фотовольтаїки не такі вже й втішні. Частка кремнієвих сонячних фотоелектричних електростанцій у генеруючі потужності в світі досягне $\sim 1\%$ тільки в 2018–2020 роках і, можливо, близько 10% - в 2045-2050 роках [3, 5]. Отже, вирішення енергетичних проблем шляхом розвитку кремнієвої фотовольтаїки видається занадто затяжним.

Причина повільного зростання потужностей традиційних кремнієвих сонячних модулів — значна матеріалоємність, трудомісткість і енергоємність виробництва, і, як наслідок – низька продуктивність і висока вартість модулів з прийнятним при масовому виробництві коефіцієнтом фотоелектричного перетворення (14-17 і 12-15% відповідно у випадку моно- і полікристалічного матеріалу¹) [6, 7]. Проблема має фундаментальний характер і полягає в тому, що кремній є непрямозонним напівпровідником, тому для повного поглинання випромінювання необхідна його значна товщина (0,5 мм і більше), а для збирання заряду, фотогенерованого при такій товщині поглинаючого шару, потрібна значна дифузійна довжина неосновних носіїв заряду (тривалий час життя), а отже - висока якість матеріалу.

¹ Упродовж останніх років виробництва ведеться розробка конкурентоспроможних кремнієвих сонячних елементів з ефективністю фотоелектричного перетворення ~ 22%, а модулів ~ 20%. Ефективність окремих лабораторних зразків одноперехідних кремнієвих сонячних елементів може бути ще вищою (наприклад, 28%).

Оцінюючи необхідну товщину напівпровідника в сонячному елементі, зазвичай, орієнтуються на ефективній глибині проникнення випромінювання в матеріал α^{-1} в області фундаментального поглинання (α – коефіцієнт поглинання). Однак величина коефіцієнта поглинання α змінюється в доволі широких межах, особливо в непрямозонному напівпровіднику, а сонячне випромінювання складно розподілено по спектру (рис. 2,*a*). Тому поглинальну здатність матеріалу (absorptivity), застосовувану в сонячному елементі, слід характеризувати *інтегральною* характеристикою, яка враховує спектр поглинання матеріалу й спектральний розподіл сонячного випромінювання.

Інтегральну поглинальну здатність випромінювання (що вже проникло в матеріал) для планарної структури з плоскими поверхнями можна продати як

$$A(d) = \frac{\sum_{i} \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_i + \alpha_{i-1}}{2}d\right) \right] \Delta \lambda_i}{\sum_{i} \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2} \Delta \lambda_i}, \qquad (1)$$

де Φ_i – спектральна густина потужності сонячного випромінювання на довжині хвилі λ_i за стандартних умов AM1.5, що показано на рис. 2, a, $\Delta \lambda_i$ – інтервал між сусідніми довжинами хвиль у таблиці ISO 9845-1 Міжнародної організації стандартизації [8], α_i – коефіцієнт поглинання на довжині хвилі λ_i . Підсумовування у формулі (1) проводиться від $\lambda \approx$ 300 нм до $\lambda = \lambda_g = hc/E_g$ (при довжинах хвиль λ , коротших за 300 нм, випромінювання Сонця за наземних умов практично відсутнє, а при $\lambda > \lambda_g$ випромінювання не поглинається).

На рис. 2,6 наведено розраховані за формулою (1) залежності поглинальної здатності сонячного випромінювання A(d) монокристалічним кремнієм залежно від товщини поглинаючого шару d (для порівняння наведено також аналогічну криву для CdTe).

Як видно з рис. 2,6, повне поглинання випромінювання в області фундаментального поглинання Si $(h\nu \ge E_g)$ відбувається, коли d перевищує кілька міліметрів (у випадку CdTe, коли d наближається до ~10 мкм). У кремнію 95% випромінювання поглинається при товщині ~ 300 мкм, а в CdTe – при ~ 1 мкм, тобто при товщині на 2 порядки меншій. Більшого поглинання можна досягти, використавши ще й відбивання світла від тильної поверхні сонячного елемента, яка, як правило, повністю покрита металом. Якщо в ідеальному випадку коефіцієнт відбиття світла від тильної поверхні сонячного відтла від тильної поверхні сонячного дага від тильної поверхні світла від тильної поверхні світла від тильної поверхні світла від тильної поверхні рабиття світла від тильної поверхні дорівнює одиниці, поглинальна здатність пластини, зрозуміло, буде такою, наче її товщина стала вдвічі більшою. Тоді 95% випромінюван

ня поглинеться при товщині пластини не 300, а 150 мкм.

Зрозуміло, що доводиться відмовитися від використання в сонячних елементах пластин кремнію товщиною кілька міліметрів, так щоб поглинання сонячного випромінювання було повним. Більшість компаній з виробництва кремнієвих модулів зійшлися на компромісній товщині 150–200 мкм, коли поглинається приблизно 93–94%, а при дзеркальній тильній поверхні близько 95–96% сонячного випромінювання з енергією фотонів $h\nu \geq E_g$ [6, 7].² Брак поглинання матеріалом при його потоншенні компенсують створенням спеціального профілю на поверхнях кремнію (текстуруванням) та іншими способами. Звичайно наноситься також антивідбиваюче покриття, щоб послабити значне відбивання від фронтальної поверхні (близько 30%).

Виготовлення кремнієвого сонячного елемента включає також цілу низку інших технологічних операцій: хімічне травлення пластин для усунення порушеного при різці й шліфуванні шару; високотемпературна дифузія для створення p-*n*-переходу; непроста процедура нанесення омічних контактів до p- і n-областей, які забезпечують мінімум оптичних, електричних і рекомбінаційних втрат тощо [9]. Слід зазначити, що попередні витрати на очистку вихідного кремнію, виготовлення злитків, їхнє розрізування на пластини можуть становити 40–50% вартості сонячного модуля. Усе це ускладнює технологію, а отже – знижує продуктивність виробництва і підвищує вартість продукції.

Упродовж десятиліть ведеться інтенсивний пошук здешевлення технології виготовлення кремнієвих сонячних елементів. Ще у 80-х роках XX ст. було розроблено технологію виробництва полікристалічного кремнію (с-Si) [7]. Крім нижчої вартості технологічного процесу, безперечною перевагою с-Si є раціональніше використання матеріалу завдяки прямокутній формі злитка (у монокристалічному злитку циліндричної форми застосовуються так звані "псевдо-квадратні" пластини із закругленими кутами). Однак полікристалічному кремнію властива дефектність, зумовлена наявністю міжзернових границь і значною концентрацією дислокацій, що приводить до зменшення часу життя носіїв заряду і, врешті-решт – до зменшення ефективності сонячного елемента. У результаті вартість одиниці вироблюваної електричної потужності ("питома" вар-

² Подальше потоншення кремнію стримується також критеріями конструктивної міцності пластини.



Рис. 2. Спектральна густина потужності повного сонячного випромінювання Φ за умов AM1.5 на ділянці $hv > E_g$ для кремнію (показано також криві поглинання Si i CdTe) (a). Залежність поглинаючої здатності A сонячного випромінювання на ділянці $hv > E_g$ від товщини поглинаючого шару d для кристалічного кремнію i CdTe (б). Пунктиром показано поглинальну здатність кремнієвої пластини при 100%-му відбиванні від її тильної поверхні

тість) для с-Si і с-Si модулів практично однакова.

Запропоновано також низку методів вирощування полікристалічного кремнію у формі тонких пластин або стрічок (ribbon-Si)]. Переваги *стрічкового кремнію* очевидні – виключається розрізування злитка на тонкі пластини, завдяки чому витрати матеріалу стають приблизно вдвічі меншими. Однак залишається необхідність високої якості матеріалу з товщиною поглинаючого шару 150– 200 мкм. Деякі технології виготовлення стрічкового кремнію запроваджено у виробництво, однак їх внесок у сонячну енергетику незначний (рис. 1), а вартість, як і інших розглянутих типів кремнієвих сонячних модулів, залишається достатньо високою.

У багатьох компаніях ведеться також розробка сонячних елементів з концентраторами випромінювання за допомогою лінз або/та дзеркал. Головним виграшем, що досягається завдяки залученню концентраторів, є економія матеріалу. Це, однак, не занадто здешевлює вартість пристрою, оскільки ціла низка інших факторів приводить до їх подорожчання. Для концентрації випромінювання необхідна оптична фокусуюча система. До додаткових витрат приводить необхідність підтримання сонячного елемента у фокусі за допомогою апаратних засобів під час переміщення Сонця по небосхилу. При значному зростанні інтенсивності опромінення ефективність фотоелектричного перетворення зменшується, тому вимоги до якості сонячного елемента, що застосовується, підвищуються. Оскільки фотострум у сонячному елементі з концентрацією випромінювання значно збільшується, стрімко зростають електричні втрати, зумовлені спадом напруги на послідовно ввімкнених опорах об'ємної частини діодної структури та контактів. Крім того, для відведення тепла, що виділяється в результаті опромінення, необхідно застосовувати мідні радіатори. Слід також мати на увазі, що в сонячному елементі з концентратором використовується лише прямий пучок сонячного випромінювання, а від дифузної (розсіяної) компоненти доводиться відмовитися, втрачаючи при цьому приблизно 15% ефективності пристрою. Сьогодні ефективність сонячних батарей з концентраторами дещо вища порівняно зі звичайними модулями, й ця тенденція буде посилюватись при застосуванні ефективніших сонячних елементів без концентраторів. У 2009 році потужність випущених у світі сонячних батарей з концентрацією випромінювання не перевищувала 20-30 МВт, що менше $\sim 0.1\%$ потужності всіх кремнієвих модулів [5].

Безперечно, сонячні елементи на кремнієвих пластинах усіх типів збережуть свої позиції на ринку в майбутньому. Адже завжди можна вкласти кошти з

мінімальним ризиком і реалізувати кремнісву технологію на сотнях підприємств у багатьох країнах світу. Однак, внаслідок обмеження обсягів виробництва кремнію необхідної для застосування в сонячних елементах якості, настільки бажаного значного збільшення їхнього внеску у світову енергетичну систему в найближчі роки не очікується.

3. Тонкоплівкові сонячні елементи

Одним з радикальних шляхів зниження вартості сонячних модулів і збільшення обсягів виробництва є перехід до *тонкоплівкової технології*, використання *прямозонних* напівпровідників, осаджених на *дешеву підкладку великої площі* (скло, металеву фольгу, пластик).

Прямозонний напівпровідник здатний поглинути сонячне випромінювання при товщині шару на два порядки меншій від товщини кремнієвої пластини, а перехід на тонкоплівкову технологію дозволяє: 1) обійти дороговартісну очистку матеріалу,³ 2) суттєво знизити температуру технологічного процесу, 3) виготовляти модулі в одному технологічному циклі, а не компонувати їх з окремих сонячних елементів (як при виробництві модулів на кремнієвих пластинах), 4) радикально підвищити рівень автоматизації, наносячи необхідні шари матеріалів на рухому основу (на конвеєрі) тощо. Загальновизнано, що внесок тонкоплівкових технологій у сонячну енергетику буде з року в рік зростати випереджаючими темпами.

Безперечними лідерами у тонкоплівковій технології є сонячні елементи на аморфному кремнію (a-Si), селеніді міді–індію–галію (CuIn_xGa_{1-x}Se₂) і телуриді кадмію (CdTe). Незважаючи на високу вартість, проводяться також розробки високоефективних сонячних елементів на основі GaAs та твердих розчинів AlGaAs, GaInAs, GaInP, GaAsP для спеціальних застосувань, наприклад, у космосі, але не для широкомасштабного впровадження в енергетику [10]).

Аморфний кремній було запропоновано як матеріал для сонячних елементів ще в середині 70-х років XX ст. і став першим матеріалом для виробництва

тонкоплівкових сонячних модулів з усією їх привабливістю щодо збільшення площі й зменшення вартості виробів [11].

Аморфний кремній – некристалічна алотропічна форма кремнію, коли деякі атоми мають ненасичений зв'язок, а це проявляється як дефектність матеріалу та істотно впливає на його властивості. Концентрація дефектів зменшується на декілька порядків завдяки наявності водню, який завжди присутній у значній кількості при отриманні a-Si з силану або при обробці воднем. Гідрогенізований аморфний кремній (a-Si:H), який переважно й застосовується на практиці, має при кімнатних температурах ширину забороненої зони 1,7-1,75 eB, а також набагато вищий, ніж у монокристалічному кремнію коефіцієнт поглинання, й тому для практично повного поглинання світла достатньо шару мікрометричної товщини. a-Si:Н можна наносити на значні площі (1 м² і більші) найчастіше нескладним і дешевим методом плазмохімічного осадження з парової фази на скло, покрите SnO₂ або ZnO (фронтальний електрод), або ж на непрозору підкладку (нержавіючу сталь, полімер) при доволі низьких температурах (не вищих 75 °C). а-Si:Н можна наносити на фольгу, яка перемотується з одного рулону на інший (roll-to-roll technology). Однак, ефективність сонячних елементів на основі a-Si:H у процесі експлуатації значно спадає впродовж перших 500-1000 годин, після чого деградаційний процес сповільнюється. Така деградація, названа ефектом Стаблера-Вронського, зумовлена фотостимульованим утворенням дефектів, що діють як центри рекомбінації [12]. Практично, ефективність а-Si:Н модулів знаходиться в межах від 4 до 8%, що є однією з причин збільшення вартості сонячного елемента. Отже, тільки деякі переваги тонкоплівкової технології на основі а-Si:Н удається реалізувати на практиці.

Тривалий час проводяться інтенсивні дослідження й розробки сонячних елементів на основі *полікристалічного кремнію на скляній підкладці* (crystalline silicon on glass CSG). На сьогоднішній день така тонкоплівкова технологія включає в себе нанесення: 1) на фронтальну поверхню антивідбиваючого покриття, 2) півмікронного шару скла зі специфічною структурою, що забезпечує формування текстурованої межі поділу з кремнієм, 3) *аморфного* кремнію товщиною кілька мікрон. Далі в результаті спеціального відпалу при температурі 400–600 °С аморфний кремній трансформують у кристалічний. Ефективність сонячних елементів на основі полікристалічного кремнію на скляній підладці знаходиться в межах від 5 до 10%,

³ Оскільки прямозонний напівпровідник (яким є CdTe) здатний поглинути сонячне випромінювання при товщині шару на 2 порядки меншій від товщини кремнієвої пластини (див. рис. 1), вимоги до чистоти й кристалічної досконалості поглинаючого шару сонячного елемента значно послаблюються. Адже непотрібно мати довжину дифузії неосновних носіїв більшу за товщину поглинаючого шару (довжина дифузії електронів в тонкоплівковому *p*-CdTe дорівнює 1 мкм при їх часі життя всього 4 · 10⁻¹⁰ с при 300 K).

а при виробництві модулів значної площі становить в середньому 7%.

Діселенід міді-індію CuInSe₂ (CIS) і діселенід міді-індію-галію CuIn_xGa_{1-x}Se₂ (CIGS) тривалий час займають стійку позицію серед перспективних матеріалів для ефективних тонкоплівкових сонячних елементів [13]. Цим матеріалам властива висока поглинальна здатність, а заміщення атомів індію галієм в CuIn_xGa_{1-x}Se₂ дозволяє неперервно змінювати ширину забороненої зони напівпровідника в межах від 1,02 до 1,68 еВ (300 К). Завдяки цьому вдається підібрати параметри матеріалу, оптимальні щодо ефективності фотоелектричного перетворення, яка для сонячних елементів на CuInSe₂ знаходиться в межах 12–15%, а для CuIn_xGa_{1-x}Se₂ досягнуто рекордного значення ефективності серед тонкоплівкових сонячних елементів – 19,9% [14].

Технологія сонячних елементів на основі CIS (CIGS) доволі складна. Серед багатьох методів осадження цих матеріалів найприйнятнішими для виробництва залишаються дві технології: одночасне напилення у вакуумі Сu, In, Ga і Se на підігріту підкладку і нанесення на холодну підкладку Сu, In і Ga з наступним відпалом у парах H₂Se або Se при 400-500 °С (так звана "селенізація"). Бар'єрна структура (гетероперехід) у перших тонкоплівкових сонячних елементах на основі CIS створювалася нанесенням на CuInSe₂ плівки CdS, яка виконувала також функцію фронтального прозорого електрода. Характеристики сонячного елемента поліпшуються, якщо на CuInSe₂ (або $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$) спочатку нанести нелегований шар CdS, а потім шар низькоомного CdS, легованого In або Ga. Внаслідок відносно вузької забороненої зони (2,42 eB) CdS поглинає сонячне випромінювання на ділянці $\lambda < 520$ нм, не даючи жодного внеску у фотоелектричну ефективність. Тому шар CdS спочатку замінювали шаром CdZnTe, що привело до деякого збільшення ефективності пристрою. Подальшого її збільшення вдалося досягти, замінивши легований шар CdS шаром легованого ZnO (прозорішого в усій спектральній області) при одночасному потоншанні шару CdS до ~ 50 нм, а то й 30 нм. Щоб зменшити втрати при відбиванні, на фронтальну поверхню ZnO практикується нанесення антивідбиваючого покриття MgF₂. Металеві контакти у формі вузеньких стрічок (сітки) до фронтального шару фотовольтаїчної структури наносять у два етапи: спочатку тонкий шар Ni (кілька десятків нанометрів), а потім – шар Al товщиною кілька мікрон. Підкладкою для сонячних елементів на основі $CuInSe_2$ і $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ часто служить скло, металева фольга чи полімерна плівка (забезпечується менша вага й гнучкість модулів).

У результаті досліджень, спрямованих на зниження вартості сонячних модулів на основі $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$, які спершу були дорожчі у порівнянні з пристроями на аморфному кремнії, у 2006 році в Німеччині, а згодом в Японії було започатковане їх серійне виробництво. Прогнозується зниження "питомої" вартості з 1,5–2 дол. США/Вт при відносно малих річних обсягах виробництва до 0,4–0,6 дол. США/Вт при широкомасштабному виробництві [15]. Варто зауважити, що Іп – дорогий і рідкісний елемент, який широко застосовують в рідкокристалічних моніторах комп'ютерів, екранах телевізорів та дисплеях мобільних телефонів.

Телурид кадмію (CdTe) – напівпровідник з оптимальною для сонячного елемента шириною забороненої зони 1,47–1,48 eB при кімнатній температурі. Як і a-Si, CuInSe₂ і CuIn_xGa_{1-x}Se₂, CdTe – прямозонний напівпровідник, тому товщини шару всього кілька мікрон достатньо для практично повного поглинання фотонів з енергією $hv > E_g$. При підвищенні температури ефективність сонячного елемента на CdTe знижується слабше у порівнянні з кремнієвим, що важливо, враховуючи роботу сонячних модулів за умов потужного опромінення. Важливим є й те, що, порівняно з CIS і CIGS, технологія виготовлення CdTe сонячних модулів простіша.

Сонячні елементи на основі СdТе мають доволі давню історію. Ще в 1956 році Й. Лоферскі теоретично обґрунтував застосування InP, GaAs i CdTe в сонячних елементах як напівпровідників з вищою ефективністю фотоелектричного перетворення, ніж з CdS, Se, AlSb i Si [16]. Однак ефективність лабораторних зразків сонячного елемента з *p*-*n*-переходом на монокристалічному CdTe, уперше створеного в 1959 році, становила всього 2% [17] і лише через 20 років дещо перевищила 7%, а згодом – 10% [18, 19]. Причиною низької ефективності таких пристроїв були технологічні труднощі створення досконалого рп-переходу з тонким фронтальним шаром і значні втрати, зумовлені поверхневою рекомбінацією. Тому подальші зусилля були спрямовані на пошук підходящого гетеропереходу, першим з яких був р-Cu₂Te/n-CdTe перехід з фотоелектричною ефективністю близько 7%, який внаслідок дифузії міді виявився занадто нестабільним [20]. Було досліджено можливості використання інших матеріалів як гетеропартнерів p-CdTe: ITO, In₂O₃, ZnO (матеріалів nтипу провідності з забороненою зоною ширшою порівняно з CdTe), які виконували функцію "вікна",



Рис. 3. Поперечний перетин тонкоплівкового сонячного елемента CdS/CdTe

крізь яке випромінювання вводиться в фотоелектрично активний поглинаючий шар CdTe [21–23].

У 1964 році було описано перші гетеропереходи, отримані напиленням тонкого шару *n*-CdS на поверхню монокристала *p*-CdTe [24]. Першу *тонкоплівкову* структуру CdTe/CdS/SnO₂/скло, що стала прототипом сучасних сонячних елементів, було створено в Ташкентському фізико-технічному інституті групою дослідників на чолі з Е.И. Адіровичем у 1969 році [25]. З роками з'ясувалося, що саме CdS/CdTe гетероструктура має реальну перспективу впровадження в *масове виробництво* сонячних модулів, незважаючи на відносно вузьку заборонену зону CdS як "вікна" сонячного елемента.

На початку XXI ст. вдалося досягти прийнятного для виробництва компромісу між двома головними для сонячного модуля критеріями – достатньою ефективністю фотоелектричного перетворення й дешевизною продукції [26]. Це стало можливим завдяки розробці цілої низки відносно простих і належно контрольованих методів нанесення тонких шарів CdTe і CdS значної площі, які нескладно запровадити в широкомасштабне виробництво: сублімацію в замкнутому об'ємі, хімічне осадження з парової фази, хімічне та електролітичне осадження. Утруднення, зумовлене значною розбіжністю параметрів кристалічних ґраток CdTe i CdS ($\sim 5\%$), значною мірою долається нескладною температурною обробкою вже виготовленої CdTe/CdS структури. Вважається, що при цьому відбувається взаємне заміщення атомів S і Te, утворюється перехідний шар $CdTe_{1-x}S_x$ зі зменшеною густиною станів на межі поділу CdTe з CdS, які можуть згубно впливати на ефективність сонячного елемента. Прості способи виготовлення й формування бар'єрної структури, що не потребують складного

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. Огляди 2012. Т. 7, №1



Рис. 4. Сонячна електростанція на основі СdTe в Німеччині потужністю 40 MBr (площа 220 га, кількість модулів розміром 60×120 см² – близько 0,5 млн) [33]

й дорогого обладнання, – важлива перевага технології сонячних елементів на основі CdTe.

При виробництві сонячних елементів шари CdS і CdTe наносяться на скло (товщиною ~ 3 мм), покрите прозорим електропровідним шаром оксиду (TCO), наприклад, SnO₂ або ITO ($In_2O_3 + SnO_2$) (рис. 3) [26]. На завершальному етапі після нанесення тильних електродів сонячні елементи покриваються ще одним склом із застосуванням герметика (етиленвініл ацетат, EVA), що забезпечує довговічність і стабільність роботи пристроїв упродовж 25–35 років.

Розроблена технологія дозволила налагодити в перші роки XXI ст. виробництво сонячних модулів на основі CdTe, здатних конкурувати з кремнієвими аналогами. При масовому виробництві ефективність CdTe модулів становить 10–11% з перспективою збільшення в недалекому майбутньому на кілька відсотків [28]. Успіх гарантується тим, що ефективність кращих лабораторних зразків тонкоплівкових CdTe сонячних елементів становить 16–17%, а її теоретична межа — 28–30% [28–30]. Вартість модулів упродовж останніх п'яти років зменшилась утричі й переступила рубіж 1 дол. США/Вт, тобто стала значно нижчою у порівнянні з модулями на кремнієвих пластинах. У 2012–2015 роках вартість сонячних модулів прогнозується нижчою 0,7 дол. США/Вт [32–34].

У сонячній енергетиці темпи зростання виробництва СdTe модулів упродовж останнього десятиліття найвищі. За останні 5 років їх річні потужності зросли більше ніж на порядок, значно перевищивши потужності їх аналогів на основі *a*-Si і в декілька разів на основі CIS (CIGS). У Німеччині, Іспанії, США та інших країнах уже побудовані CdTe сонячні фотовольтаїчні електростанції потужністю від кількох ме-



Рис. 5. Динаміка зростання річного виробництва CdTe сонячних модулів компанією First Solar Inc. (США) [33]

гават до декількох десятків мегават (рис. 4). Річний обсяг виробництва сонячних модулів на основі CdTe лише однією компанією First Solar, Inc. перевищив у 2009 році 1,2 ГВт (еквівалент атомної електростанції середньої потужної для кліматичних умов Центральної Європи). Ця компанія найкрупніший виробник сонячних модулів у світі значно перевершила потужності таких багаторічних лідерів у виробництві сонячних модулів, як Suntech Power (KHP), Sharp (Японія), Q-Cells (Німеччина) і продовжує нарощувати обсяги виробництва, незважаючи на світову економічну і фінансову кризу (рис. 5). У 2010–2011 роках компанією First Solar, Inc. підписано багаторічні угоди про будівництво в пустельних районах провінції Внутрішня Монголія КНР сонячних електростанцій потужністю 2 ГВт, штату Каліфорнія США — потужністю 300 МВт, штату Арізона США потужністю 290 МВт. У виробництві СdTe сонячних модулів зайняті й інші відомі компанії, серед яких AVA Solar і Prime Star Solar (CIIIA), Calyxo GmbH i Antec Solar Energy АС (Німеччина) та інші. У травні 2010 року компанія General Electric оприлюднила плани запровадження виробництва CdTe тонкоплівкових сонячних модулів на базі технології, розробленої в Національній лабораторії відновлювальних джерел енергії і компанією Prime Star Solar [31].

Зазначені факти знімають усякі сумніви щодо перспектив сонячної енергетики на основі CdTe, хоча критичні заяви в її адресу з боку прихильників кремнієвих сонячних модулів регулярно з'являються в засобах інформації. Один із аргументів, які висуваються проти застосування CdTe в сонячній енергетиці, ґрунтується на тому, що природні ресурси Cd і Te обмежені.

Дійсно, Cd і Te – рідкісні й розсіяні елементи, їх вміст у земній корі становить, відповідно, $\sim 10^{-5}$ і $\sim 10^{-7} - 10^{-6}$ %. Промислових родовищ Cd i Te у світі наразі немає. Кадмій добувають як побічний продукт при виробництві переважно цинку, а телур – міді. Промислові запаси Cd і Те оцінюються, відповідно, в 600 тис. тонн і 40-50 тис. тонн [35], тобто лімітуючим сировинним фактором для розвитку сонячної енергетики на основі CdTe є виробництво телуру. За світовими потребами щорічно кадмію виробляється всього 150-200 тонн [35, 36]. За даними Національної лабораторії відновлювальної енергії США, Міністерства енергетики США та інших установ щорічний видобуток Те як побічного продукту при виробництві міді можна збільшити до ~1,5 тис. тонн. Для виготовлення модулів потужністю 1 ГВт потрібно приблизно 70 тонн телуру (при сьогоднішній 10-11% ефективності модулів) [36]. Використовуючи щорічно, наприклад, 1 тис. тонн Те, можна виготовити сонячні модулі потужністю ~15 ГВт, що значно перевищить потужність кремнієвих сонячних модулів, які останнім часом щорічно виробляються. При вже освоєному видобутку телуру як побічного продукту у виробництві міді процес прискореного розвитку напівпровідникової сонячної енергетики на основі CdTe може продовжуватися декілька десятиліть. Відомі й інші невикористані наразі запаси телуру, зокрема в Південній Америці, КНР та інших місцях земної кулі. Із зрозумілих причин Те не був у центрі уваги геологічної розвідки, однак результати досліджень останніх років показують, що, наприклад, підводні хребти Тихого океану надзвичайно збагачені телуром, вміст якого в $\sim 10^9$ раз вищий порівняно з водою океану і в $\sim 10^4$ разів вищий порівняно з земною корою. Ці запаси Те на невеликій глибині океану можуть легко забезпечити потреби всієї світової енергетики [37, 38].

Слід особливо зазначити, що додаткових витрат Cd і Те внаслідок того, що через 25–35 років CdTe сонячні батареї вичерпають ресурс, не виникне. Уже розроблено технологію *рециклювання* цієї продукції, що дозволяє переважну частину компонентів (~ 90%) після завершення експлуатації використовувати у виробництві нових сонячних модулів [39].

Інше заперечення опонентів щодо поширення CdTe сонячних елементів аргументується тим, що Cd, Te та їх сполуки надзвичайно шкідливі для людини. Дійсно, Cd і Te – токсичні важкі метали, а Cd ще й канцерогенний елемент. Однак за результатами досліджень

багатьох незалежних експертів, спеціалістів Національної лабораторії відновлюваної енергії та Брукхейвенської національної лабораторії США, сполука CdTe – хімічно стійка, біологічно інертна й не являє загрози довкіллю й здоров 'ю людини як за умов виробництва, так і експлуатації сонячних модулів [32, 40]. Виділення Cd в атмосферу можливе, як тільки температура перевищить ~ 1050 °C, наприклад, при пожежі. Однак у сонячному модулі CdTe знаходиться між двома скляними пластинами в герметизованому стані. При такій конструкції скло розплавиться при температурі, значно нижчій, ніж 1050 °C, CdTe опиниться в розплавленій масі, що й не допустить виділення Cd і Te в атмосферу [41].

Отже, напівпровідникова сонячна енергетика на основі тонкоплівкового CdTe є одним із найперспективніших напрямків на шляху вирішення енергетичних проблем.

Сприйняття ринком тонкоплівкових СdTe сонячних елементів відбулося, незважаючи на те, що по ефективності CdTe сонячні модулі (10–11%) поки що поступаються кремнієвим. Застосовувану технологію виробництва CdTe сонячних модулів розроблено переважно на емпіричній основі, а процеси, що визначають основні фотоелектричні параметри й коефіцієнт корисної дії CdTe сонячного елемента, повністю нез'ясовані. Наведені нижче результати досліджень показують, що при певній комбінації параметрів ефективність CdTe сонячних модулів може бути значно вищою.

4. Ефективність фотоелектричного перетворення в сонячному елементі на основі CdTe

Коефіцієнт корисної дії (ефективність, efficiency) сонячного елемента визначається добутком густини струму короткого замикання $J_{\rm sc}$, напруги розімкненого кола $V_{\rm oc}$ і фактора заповнення вольт-амперної характеристики FF, віднесеного до густини потоку (потужності) падаючого сонячного випромінювання E_o :

$$\eta_{\rm ext} = \frac{J_{\rm sc} V_{\rm oc} FF}{E_0}.$$
(2)

Розглянемо вплив параметрів CdTe/CdS сонячного елемента на величини $J_{\rm sc}, V_{\rm oc}, FF$ і $\eta_{\rm ext}$.





Рис. 6. Типові спектральні залежності пропускання скла, покритого шаром ITO ($T_{\rm ITO}$), і шару CdS ($T_{\rm CdS}$)

4.1. Спектральний розподіл ефективності та струм короткого замикання

Густина струму короткого замикання $J_{\rm sc}$ визначається спектральною густиною потоку фотонів сонячного випромінювання $N(\lambda)$ і монохроматичною квантовою ефективністю (квантовим виходом) сонячного елемента $\eta_{\rm ext}(\lambda)$:

$$J_{\rm sc} = q \int_{\lambda_{\rm min}}^{\lambda_g} N(\lambda) \eta_{\rm ext}(\lambda) d\lambda, \qquad (3)$$

де q — заряд електрона, λ_{\min} — найкоротша довжина хвилі сонячного випромінювання (для наземних умов ~ 0,3 мкм), $\lambda_g = hc/E_g$ — як і раніше, гранична довжина хвилі, коротше якої випромінювання не поглинається, E_g — ширина забороненої зони CdTe.

Фігуруючий у (3) зовнішній фотоелектричний квантовий вихід η_{ext} зв'язаний із внутрішнім квантовим виходом η_{int} , пропусканням скляної пластини з шаром напівпрозорого електропровідного оксиду (наприклад, ITO) T_{ITO} і пропусканням шару CdS T_{CdS} співвідношенням

$$\eta_{\text{ext}}(\lambda) = T_{\text{ITO}}(\lambda) T_{\text{CdS}}(\lambda) \eta_{\text{int}}(\lambda).$$
(4)

Для знаходження зовнішнього квантового виходу $\eta_{\text{ext}}(\lambda)$ можна використати експериментальні спектральні залежності $T_{\text{ITO}}(\lambda)$ і $T_{\text{CdS}}(\lambda)$, наведені на рис. 6.

Одним із найважливіших параметрів сонячного елемента, що значно визначає його електричні й фо-



Рис. 7. Енергетична діаграма гетеропереходу n-CdS/p-CdTe

тоелектричні характеристики, є ширина області просторового заряду (ОПЗ) бар'єрної структури. Як уже зазначалось, у тонкоплівковому CdS/CdTe сонячному елементі шар *n*-CdS не бере участі в фотоелектричному перетворенні, а є лише "вікном", крізь яке випромінювання вводиться у поглинаючий шар CdTe, вносячи втрати через поглинання в спектральному діапазоні $\lambda < 500-520$ нм.

У публікаціях, в яких обговорено енергетичну діаграму CdS/CdTe сонячного елемента, викривлення зон в CdS біля поверхні поділу CdS–CdTe зображено ледь помітне або ж зовсім не зображено (див., наприклад, [42–44]). Якщо це так, то хід потенціальної енергії $\varphi(x, V)$ в гетероструктурі *n*-CdS/*p*-CdTe і пирину області просторового заряду *W* при напрузі *V* можна подати у різко асиметричному *p*–*n*⁺-переході або діоді Шотткі (рис. 7) [30]:

$$\varphi(x,V) = \left(\varphi_0 - qV\right) \left(1 - \frac{x}{W}\right)^2,\tag{5}$$

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(\varphi_0 - qV)}{q^2(N_a - N_d)}},\tag{6}$$

де ε – відносна діелектрична проникливість напівпровідника, ε_0 – електрична стала, φ_0 – висота бар'єра в рівновазі з боку напівпровідника ($\varphi_0 = qV_bi$, де V_bi – дифузійний потенціал), а $N_a - N_d$ – концентрація некомпенсованих акцепторів у шарі CdTe.

Слід зауважити, що для опису потенціальної енергії носіїв заряду, як і спектрального розподілу фотоелектричного квантового виходу й напруженості електричного поля від координати в ОПЗ, ми використовуємо формули, які не враховують інверсію провідності біля поверхні поглинаючого шару, що може суттєво впливати на процеси фотоелектричного перетворення в сонячному елементі [45, 46]. Обґрунтуванням ігнорування інверсійного шару може служити той факт, що навіть найчистіший і досконалий CdTe завжди містить значну кількість неконтрольованих домішок і дефектів як донорного, так і акцепторного типу. Їх концентрація доволі висока і може сягати 10^{16} – 10^{17} см⁻³, але завдяки ефекту самокомпенсації, властивому цьому класу напівпровідників, концентрація некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d$ значно нижча [47,48]. Енергетична відстань рівня Фермі від зони провідності біля поверхні CdTe при відносно низькоомному матеріалі становить 0,4-0,5 eB, а це означає, що концентрація електронів у зоні провідності не вища $10^9 - 10^{11}$ см⁻³. Отже, концентрація електронів у зоні провідності біля поверхні CdTe значно нижча, ніж $N_a - N_d$, тобто об'ємний заряд, яким визначається результати розв'язку рівняння Пуассона, визначається переважно некомпенсованими акцепторами, а електрони в зоні провідності незначно впливають на розподіл потенціалу й напруженості електричного поля в ОПЗ.

У діодній структурі CdS/CdTe фотоелектричний квантовий вихід складається з дрейфової та дифузійної компонент, які зумовлені генерацією електроннодіркових пар, відповідно, в області просторового заряду та в нейтральній частині поглинаючого шару CdTe.

Аналізуючи дрейфову складову квантового виходу, необхідно враховувати втрати, які є наслідком рекомбінації на межі поділу CdS з CdTe. Ключову роль у цьому процесі відіграє електричне поле в області просторового заряду, яке визначається концентрацією некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d$ в шарі CdTe і значенням якої можна варіювати в широких межах. Електричне поле в області просторового заряду залежить також від висоти бар'єра φ_0 , діапазон зміни якого відносно невеликий. Головним фактором, що визначає дифузійну складову фотоструму, є час життя електронів τ_n , який однозначно зв'язаний з їх дифузійною довжиною $L_n = (\tau_n D_n)^{1/2}$, де D_n – коефіцієнт дифузії електронів.

Квантову ефективність сонячного елемента (як і фотодіода) та її спектральний розподіл знаходять з рівняння неперервності за певних граничних умов. Точний розв'язок рівняння для CdTe діода Шотткі з урахуванням рекомбінації на фронтальній поверхні монокристала приводить до доволі громіздкого виразу для внутрішнього фотоелектричного квантового

виходу [49], який, враховуючи специфіку CdS/CdTe структури, можна значно спростити [50]. У разі тонкого шару CdTe в сонячному елементі необхідно також враховувати рекомбінацію на його тильній поверхні. Отже, для *дрейфової* компоненти фотоелектричного квантового виходу можна записати [51]:

$$\eta_{\rm drift} = \frac{1 + \frac{S}{D_n} \left(\alpha + \frac{2}{W} \frac{\varphi_0 - qV}{kT}\right)^{-1}}{1 + \frac{S}{D_n} \left(\frac{2}{W} \frac{\varphi_0 - qV}{kT}\right)^{-1}} - \exp(-\alpha W).$$
(7)

Для дифузійної компоненти квантового виходу з урахуванням поверхневої рекомбінації на тильному контакті шару CdTe можемо використати точний вираз, знайдений для p-шару в сонячному елементі з p-n-переходом [30]:

$$\eta_{\rm dif} = \frac{\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \exp(-\alpha W) \alpha L_n -$$

$$- \left\{ \frac{\frac{S_b L_n}{D_n} \left[\cosh\left(\frac{d-W}{L_n}\right) - \exp(-\alpha(d-W)) \right]}{\frac{S_b L_n}{D_n} \sinh\left(\frac{d-W}{L_n}\right) + \cosh\left(\frac{d-W}{L_n}\right)} + \right.$$

$$+\frac{\sinh\left(\frac{d-W}{L_n}\right) + \alpha L_n \exp(-\alpha(d-W))}{\frac{S_b L_n}{D_n} \sinh\left(\frac{d-W}{L_n}\right) + \cosh\left(\frac{d-W}{L_n}\right)} \bigg\},\tag{8}$$

де *d* – товщина поглинаючого шару CdTe, *S_b* – швидкість рекомбінації на тильній поверхні шару CdTe. Повний фотоелектричний квантовий вихід сонячного елемента визначається сумою двох компонент:

$$\eta_{\rm int} = \eta_{\rm drift} + \eta_{\rm dif}.\tag{9}$$

З результатів розрахунків за формулами (7)–(9) випливає, що, варіюючи значеннями $N_a - N_d$ і τ_n , можна отримати спектральні залежності $\eta_{\text{ext}}(\lambda)$ різної форми, включаючи й такі, що подібні до експериментальних кривих [51]. На рис. 8, а наведено спектри квантової фоточутливості тонкоплівкового сонячного елемента CdS/CdTe, виміряні при різних температурах, а на рис. 8, δ – спектри, зняті при 300 K, зіставлені з розрахованими залежностями $\eta_{\text{ext}}(\lambda)$. Для $T_{\text{ITO}}(\lambda)$ і $T_{\text{CdS}}(\lambda)$ використано експериментальні дані, наведені на рис. 6.

Як видно з рис. 8,6, спостерігається доволі точне збігання експериментальних даних з розрахованими кривими. Відзначимо, що для найкращого збігу розрахунку з експериментом змінювали тільки два

підгоночні параметра — концентрацію некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d$ і час життя електронів τ_n . Зіставлення спостережуваного спектра фоточутливості зі спектром при 100% квантовій ефективності (який можна одержати, поклавши у формулі (4) $\eta_{\rm int} = 1$) показує, що при $N_a - N_d = 7 \cdot 10^{16}$ см⁻³, $\tau_n = 8 \cdot 10^{-11}$ с внутрішня квантова ефективність досліджуваного сонячного елемента в області $\lambda > 500$ нм значно нижча одиниці.

4.2. Струм короткого замикання

Знаючи спектральний розподіл внутрішнього квантового виходу $\eta_{\rm int}(\lambda)$ і криві пропускання $T_{\rm ITO}(\lambda)$ та $T_{\rm CdS}(\lambda)$, можна знайти струм короткого замикання $J_{\rm sc}$ за формулою (3) при різних значеннях τ_n і $N_a - N_d$. Відкладемо аналіз оптичних втрат на пізніше, а спочатку проведемо розрахунки, поклавши $T_{\rm ITO}(\lambda)$ і $T_{\rm CdS}(\lambda)$ такими, що дорівнюють 1.

Випромінювання Сонця, зазвичай, задається у формі таблиць. Як і в п. 2. при розрахунках $J_{\rm sc}$ будемо використовувати таблиці ISO 9845-1 Міжнародної організації стандартизації для повного сонячного випромінювання AM1,5 [52]. Якщо Φ_i – спектральна густина потужності випромінювання, а $h\nu_i$ – енергія фотона, то $\Phi_i/h\nu_i$ – спектральна густина потоку фотонів, і тоді

$$J_{\rm sc} = q \sum_{i} \eta_{\rm int}(\lambda) \frac{\Phi_i(\lambda)}{h\nu_i} \Delta \lambda_i, \tag{10}$$

де $\Delta \lambda_i$ – як і раніше, інтервал довжин хвиль між сусідніми значеннями λ_i в таблиці, а підсумовування проводиться за діапазоном від $\lambda = 0,3$ мкм до $\lambda = \lambda_q = hc/E_q$.

На рис. 9 наведено результати розрахунку дрейфової компоненти густини струму короткого замикання Jdrift за формулами (7) і (10) залежно від ширини області просторового заряду W за умови повного сонячного опромінення AM1.5. Розрахунок проведено при швидкості поверхневої рекомбінації на фронтальній поверхні CdTe шару $S = 10^7$ см/с (тобто близькій до максимально можливого значення), 10^6 , 10^5 і 10^4 см/с, а також при S = 0 (дрейфова компонента струму від часу життя носіїв заряду не залежить).

Із результатів розрахунків, наведених на рис. 9, випливають важливі з наукової й практичної точок зору висновки.

Коли $S < 10^4$ см/с, струм короткого замикання монотонно зростає з розпиренням області просторового заряду W, досягаючи максимального значення $J_{\rm drift} = 28,7$ мА/см², коли $N_a - N_d$ стає меншим



Рис. 8. Експериментальні криві спектрального розподілу фотоелектричної квантової ефективності тонкоплівкової CdS/CdTe гетероструктури при різних температурах (*a*). Зіставлення виміряної спектральної чутливості η_{ext} (кружечки) і розрахованої при $N_a - N_d = 7 \cdot 10^{16}$ см⁻³, $\tau_n = 8 \cdot 10^{-11}$ с (*б*). Штрихова лінія – спектральна чутливість при 100%-му внутрішньому квантовому виході

 $\sim 10^{13}~{\rm см}^{-3}$, тобто коли W стає ширшим ~ 10 мкм (значення $J_{\rm drift}=28,7~{\rm mA/cm}^2$ отримане з формули (10) при $\eta_{\rm int}(\lambda)=1$). Цей результат є очікуваним, оскільки в CdTe коефіцієнт поглинання при збільшенні hv стрімко зростає в околі $hv\approx E_g$, перевершуючи $10^4~{\rm cm}^{-4}$, тобто глибина проникнення фотонів в область просторового заряду α^{-1} стає меншою за $\sim 1~{\rm mkm}$ практично в усьому спектральному діалазоні $hv \geq E_g$. У результаті при низькій швидкості поверхневої рекомбінації ($S < 10^4~{\rm cm/c}$) усі фотогенеровані електронно-діркові пари розводяться електричим полем.

При $S \geq 10^4~{\rm cm/c}$ поверхнева рекомбінація знижує струм короткого замикання, але лише при низьких концентраціях некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d < 10^{15} - 10^{16}~{\rm cm}^{-3}$, коли область просторового заряду широка, а електричне поле недостатньо високе. Як видно з рис. 9, при $N_a - N_d \geq 10^{16}~{\rm cm}^{-3}$ поверхнева рекомбінація практично не проявляється, а струм короткого замикання зменшується зі збільшенням $N_a - N_d$ вже внаслідок значного поглинання випромінювання за межами області просторового заряду.

Слід підкреслити, що ширина області просторового заряду W в шарі CdTe (один із ключових параметрів сонячного елемента) визначається концентрацією некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d$, а не концентрацією дірок у валентній зоні p. Адже лише в напів-

провіднику, легованому домішкою з малою енергією іонізації (значно меншою від середньої теплової енергії), концентрація дірок дорівнює концентрації акцепторів. У тонкоплівковому CdTe (як і монокристалах CdTe) завжди присутні у значній кількості неконтрольовані домішки і дефекти як донорного, так і акцепторного типу, тому шар CdTe завжди є компенсованим напівпровідником [52]. Частина акцепторів (з відносно мілкими рівнями) повністю компенсована наявними донорами, а електропровідність матеріалу р-типу провідності визначається частково компенсованим найглибшим акцепторним рівнем, в околі якого й розташовано рівень Фермі. Результати розв'язку рівняння Пуассона показують, що ширина області просторового заряду визначається ступенем компенсації акцептора. Концентрація ж дірок у валентній зоні визначається положенням цього акцепторного рівня в забороненій зоні, і тому величини $N_a - N_d$ та р можуть значно різнитись. Приймаючи їх однаковими, можна допустити грубу помилку при визначенні ширини області просторового заряду. Якщо, наприклад, акцепторний рівень віддалений від валентної зони на 0,5 eB (що реально у разі високоомного шару CdTe), а ступінь його компенсації дорівнює 0,5, тобто акцепторний рівень збігається з рівнем Фермі (pinning effect), концентрація дірок у валентній зоні при 300 К дорівнює $\sim 10^{10}$ см⁻³. Водночас концен-





Рис. 9. Дрейфова компонента густини струму короткого замикання $J_{\rm drift}$ сонячного елемента на основі CdTe, як функція товщини області просторового заряду W (концентрації некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d$), розрахована при різних швидкостях рекомбінації на фронтальній поверхні S

трація некомпенсованих акцепторів може становити $10^{15} - 10^{16}$ см⁻³. При пониженні температури концентрація дірок стрімко зменшується, а величина $N_a - N_d$ залишається незмінною, тобто різниця між $N_a - N_d$ і p стає ще більшою.

Концентрацію некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d$ можна знайти з експериментальної залежності фотоструму від напруги при оберненому зміщенні, використавши те, що короткохвильове випромінювання (при великих коефіцієнтах поглинання) поглинається тільки поблизу фронтальної поверхні шару CdTe. Тоді другим доданком у формулі (7) можна знехтувати, і відхилення η від 1 спричинено лише поверхневою рекомбінацією ($\eta = 1$ при S = 0). Це уможливлює розрахунок залежності η від оберненої напруги V і її зіставлення з експериментальною кривою (задаючись величиною S), що показано на рис. 10. Криві $\eta(V)$ розраховано при $\alpha = 3 \cdot 10^5$ см⁻¹ ($\lambda = 400$ нм) і різних значеннях $N_a - N_d$, наведених на рисунку. Вибраному значению відповідає глибина проникнення випромінювання ~0,03 мкм, яка менша від ширини області просторового заряду W навіть при N_a – $N_d=10^{17}~{\rm cm}^{-3}.$ При розрахунках прийнято $\varphi_0=1 \ {\rm eB}$ і $S=10^7 \ {\rm см/c}$ (малоймовірно, щоб на гетерограниці CdS/CdTe швидкість поверхневої рекомбі-

Рис. 10. Порівняння залежностей фотоструму в сонячному елементі CdS/CdTe (випромінювання з $\alpha = 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$) від напруги, розрахованих при різних концентраціях некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d$ (суцільні лінії) з експериментальними залежностями (кружечки), нормованими при V = -1,5 В

нації була нижчою). На рис. 10 кружечками показано також експериментальні залежності фотоструму від напруги $I_{\rm ph}(V)$, збудженого випромінюванням з довжиною хвилі $\lambda = 400$ нм. Для зручності порівняння експериментальні залежності $I_{\rm ph}(V)$ нормовані з кожною з розрахованих кривих при V = -1,5 В.

Як видно з рис. 10, експериментальна залежність $I_{\rm ph}(V)$ збігається з розрахованою при $N_a-N_d=3\cdot10^{15}~{\rm cm}^{-3}$ і не узгоджується з розрахованими при інпих значеннях N_a-N_d . Знайдена концентрація некомпенсованих акцепторів $3\cdot10^{15}~{\rm cm}^{-3}$ набагато вища за концентрацію дірок у валентній зоні шару СdТе у досліджуваному сонячному елементі. Питомий опір ρ шару CdTe при кімнатній температурі $\sim 10^8~{\rm Om}\cdot{\rm cm},$ що при рухливості дірок p=60–80 ${\rm cm}^2/({\rm B}\cdot{\rm c})$ дає для концентрації дірок $p=1/q\rho\mu_p\approx 10^9~{\rm cm}^{-3}$. У світлі викладеного вище, ніякого протиріччя в такому розходженні між N_a-N_d і pнемає.

Аналізуючи дифузійну компоненту струму короткого замикання, спочатку приймемо $N_a - N_d = 10^{17}$ см⁻³, так, щоб відповідно до викладеного вище, мінімізувати рекомбінаційні втрати на межі поділу CdS з CdTe і зменшити частку випромінювання, поглинутого в області просторового заряду, а час життя електронів приймемо максимально можливим для CdTe,



Рис. 11. Дифузійна компонента густини струму короткого замикання $J_{\rm dif}$ залежно від товщини шару CdTe, розрахована при концентрації некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d = 10^{17}$ см⁻³, часі життя електрона $3 \cdot 10^{-6}$ с і швидкості рекомбінації на тильній поверхні $S = 10^7$ см/с і S = 0

тобто $\tau_n = 3 \cdot 10^{-6}$ с. На рис. 11 наведено результати розрахунку дифузійної компоненти густини струму короткого замикання J_{dif} за формулами (8) і (10) залежно від товщини d шару CdTe. Щоб виявити плив поверхневої рекомбінації на *тильній* поверхні CdTe, розрахунки проведено при $S_b = 10^7$ см/с і $S_b = 0$.

Як видно з рис. 11, при потоншенні шару CdTe до кількох мікрон дифузійна компонента фотоструму стрімко зменшується. При $S_b = 0$ повне збирання заряду в нейтральній області досягається, коли величина d наближається до ~ 15 мкм (це відповідає $J_{\rm dif} = 17,8$ мA/см², а не 28,7 мA/см², оскільки частина випромінювання поглинута в ОПЗ). Для повного збирання заряду при $S = 10^7$ см/с товщина CdTe має бути значно більшою і становити уже > 50 мкм. У зв'язку з цим, як і в п. 2, постає запитання, чому для повного збирання заряду товщина поглинаючого шару CdTe має становити декілька десятків мікрометрів, тоді як ефективна глибина проникнення випромінювання при коефіцієнті поглинання $10^4 - 10^5$ становить усього 0,1–1 мкм. Аналіз просторового розподілу надлишкових фотогенерованих електронів $\Delta n(x)$ в нейтральній області діодної структури (виходячи з рівняння неперервності з відповідними граничними умовами) показує, що активна область шару CdTe може значно перевищувати ефективну глибину проникнення випромінювання зав-



Рис. 12. Густина повного струму короткого замикання $J_{\rm sc}$ сонячного елемента CdS/CdTe як функція концентрації некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d$ у шарі CdTe, розрахована при різному часі життя електронів τ_n , товщині шару d = 5 мкм, швидкості рекомбінації на фронтальній поверхні $S = 10^7$ см/с (суцільні лінії) і S = 0 (штрихові лінії)

дяки дифузії фотогенерованих неосновних носіїв заряду (електронів) [53]. Криві на рис. 11 розраховані при максимально можливому для монокристалів CdTe часі життя електронів $\tau_n = 3 \cdot 10^{-6}$ с. Розрахунки ж при типовому для тонкоплівкового CdTe значенні часу життя електронів $\tau_n = 10^{-9} - 10^{-10}$ с і реальній для сонячного елемента товщині CdTe шару 10 мкм показують, що рекомбінація на задній поверхні приводить лише до деякого зменшення концентрації електронів, яке зростає при товщині шару кілька мікрон. Ефект посилюється при більшому τ_n , оскільки при цьому нерівноважні електрони дифундують вглиб шару CdTe на більшу відстань.

Результати розрахунку густини повного струму короткого замикання $J_{\rm sc}$ (суми дрейфової й дифузійної компонент $J_{\rm drift} + J_{\rm dif}$) при типовій товщині шару d = 5 мкм наведено на рис. 12. Верхні криві розраховані за формулою (10), нижні – за тією самою формулою, але при заміні $\eta_{\rm int}$ на $\eta_{\rm ext}$, тобто з урахуванням оптичних втрат у шарах ITO і CdS відповідно до виразу (4) і рис. 6.

З рис. 12 видно що, по-перше, як при $S=10^7~{\rm cm/c},$ так і при S=0фотострум зростає зі збільшенням часу життя електронів τ_n (при $\tau_n\geq 10^{-8}~{\rm c}$ криві

практично збігаються) в широкому інтервалі концентрації некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d$ за виключенням низьких її значень $10^{13} - 10^{14}$ см⁻³, коли практично все випромінювання поглинається в області просторового заряду, і тому величина часу життя електронів поза нею втрачає сенс. По-друге, фотострум помітно менший при $S = 10^7$ см/с порівняно з S = 0, причому ця різниця зменшується при збільшенні $N_a - N_d$, але дещо зростає зі збільшенням τ_n (при великих $N_a - N_d$), що пояснюється зменшенням впливу рекомбінації на фронтальній поверхні шару СdTe при збільшенні $N_a - N_d$ і рекомбінації на тильній поверхні при збільшенні τ_n .

При значних значеннях $N_a - N_d$ на фронтальній поверхні шару СdTe на залежностях $J_{\rm sc}$ від $N_a - N_d$ спостерігається максимум $J_{\rm sc} = 25 - 26$ мA см² при $N_a - N_d = (1 - 2) \cdot 10^{15}$ см⁻³, коли τ_n дорівнює $10^{-9} - 10^{-10}$ с, тобто при типовому значенні часу життя електронів у тонкоплівковому CdS/CdTe сонячному елементі [28, 54]. При $S \to 0$ і $N_a - N_d \to 10^{13}$ см⁻³ густина струму короткого замикання досягає значення ~ 18 мA/см² (нижні криві), а при ігноруванні оптичних втрат (верхні криві), а стає близькою до максимального можливого для CdTe значення $J_{\rm sc} = 28,7$ мA/см² (рекордне експериментальне значення $J_{\rm sc} = 26,7$ мA/см² [55]).

Звертає на себе увагу помітне зближення кривих на рис. 12 при врахуванні оптичних втрат ($\eta = \eta_{int}$) порівняно з їх ігноруванням ($\eta = \eta_{\text{ext}}$). Пояснюється це тим, що рекомбінація на фронтальній поверхні шару CdTe, яка сильно видозмінює залежності струму короткого замикання від концентрації некомпенсованих акцепторів і часу життя електронів, виявляє себе переважно в короткохвильовій області спектра, коли випромінювання поглинається біля фронтальної поверхні CdTe. Плівка CdS доволі сильно поглинає на ділянці спектра $\lambda < 500$ нм, тобто теж на короткохвильовій ділянці спектра (рис. 6). Тому залежності струму короткого замикання від швидкості рекомбінації на фронтальній поверхні шару CdTe послаблюються порівняно з випадком, коли $\eta = \eta_{int}$. З рис. 12 випливає важливий для практики висновок: для забезпечення максимального значення струму короткого замикання при $\tau_n = 10^{-9} - 10^{-10}$ с, оптимальною концентрацією некомпенсованих акцепторів у CdTe є $(1-2) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

У CdS/CdTe сонячних елементах поглинаючий шар CdTe доволі тонкий (2–10 мкм), тому стає актуальним врахування рекомбінації на його тильній поверхні. Для з'ясування її ролі ми провели розрахунки повного струму короткого замикання $J_{\rm sc}$





Рис. 13. Вплив рекомбінації на тильній поверхні поглинаючого шару CdTe на струм короткого замикання $J_{\rm sc}$ залежно від його товщини d і часу життя електронів τ_n ($\Delta J_{\rm sc}/J_{\rm sc}$ — відносна зміна $J_{\rm sc}$ при двох значеннях швидкості поверхневої рекомбінації $S_b = 10^7$ см/с і $S_b = 0$)

(опромінення AM1,5) при варіюванні швидкості поверхневої рекомбінації S_b у формулі (8). Результати розрахунків наведено на рис. 13. Вплив рекомбінації на його тильній поверхні незначний, тому на вертикальній осі відкладено відносно зміну $J_{\rm sc}$ при двох крайніх значеннях швидкості поверхневої рекомбінації $S_b = 10^7 \text{ см/c}$ і $S_b = 0$: $\Delta J_{\rm sc} = [J_{\rm sc}(S_b = 10^7 \text{ см/c}) - J_{\rm sc}(S_b = 0)]/J_{\rm sc}(S_b = 0)$, яка виражена у відсотках. При розрахунках було прийнято близькі до типових значення параметрів CdS/CdTe сонячного елемента: $N_a - N_d = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\tau_n = 10^{-9}$ і 10^{-10} с, а також $\tau_n = 10^{-8}$ с для ілюстрації впливу поверхневої рекомбінації при можливому покращенні якості CdTe.

Як видно з рис. 13, ефект поверхневої рекомбінації посилюється при потоншенні шару CdTe і збільшенні часу життя електронів, що й можна було очікувати, виходячи із загальних міркувань. При $\tau_n = 10^{-9} - 10^{-10}$ с поверхнева рекомбінація стає ледь помітною при d = 3 - 5 мкм, але й при менших d аж до ~ 1 мкм зменшення струму короткого замикання є незначним ($\sim 3\%$, що відповідає зменшенню $J_{\rm sc}$ на ~ 0.5 мА/см²). Ситуація радикально не змінюється і при $\tau_n = 10^{-8}$ с, хоча вплив поверхневої рекомбінації стає помітним уже при $d \approx 12$ мкм.

Відповідь на запитання, чому поверхнева рекомбінація на тильному контакті, така важлива у випадку Si сонячних елементів, відступає на задній план для CdS/CdTe сонячних елементів, полягає у значній рі-

зниці часів життя електронів в CdTe і Si. Адже при типових значеннях $\tau_n = 10^{-9} - 10^{-10}$ с дифузійна довжина електронів в CdTe близько мікрометра, а в якісному Si при часі життя носіїв заряду близько мілісекунди і їх рухливості близько $10^3 \text{ см}^2/(\text{B-c})$ дифузійна довжина становить величину близько міліметра [30].

Наведені на рис. 13 результати показують, що врахування чи неврахування поверхневої рекомбінації на тильному контакті в сонячному елементі CdS/CdTe при типових його параметрах не може помітно вплинути на результати проведених розрахунків струму короткого замикання.

4.3. Перенесення заряду, напруга розімкненого кола й коефіцієнт корисної дії

Знаходження напруги холостого ходу, фактора заповнення і коефіцієнта корисної дії сонячного елемента передбачає знання його вольт-амперної (I-V) характеристики, яку в загальному вигляді можна подати у вигляді

$$J(V) = J_d(V) - J_{\rm ph},\tag{11}$$

де $J_d(V)$ – густина темнового струму, $J_{\rm ph}$ – густина фотоструму. Для так званого "ідеального" сонячного елемента темновий струм задається рівнянням Шоклі:

$$J_d(V) = J_s(\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1), \tag{12}$$

де J_s — густина струму насичення, k — стала Больцмана, T — абсолютна температура.

Реальна темнова I-V характеристика CdS/CdTe сонячного елемента відрізняється від описуваної формулою (12). У багатьох випадках прямий струм можна задати подібною формулою, ввівши показник експоненти qV/nkT (замість qV/kT), де n – так званий коефіцієнт "ідеальності", значення якого часто, *але далеко не завэжди*, знаходиться в межах від 1 до 2. Узгодити теорію з експериментом можна ще, додаючи до темнового струму у виразі (12) компоненту, зумовлену рекомбінацією в області просторового заряду $I_0[\exp(qV/2kT) - 1]$, де I_0 – новий коефіцієнт пропорційності. Результати дослідження, однак, показують, що такі узагальнення формули (12) не охоплюють спостережуваної різноманітності I-V характеристик CdS/CdTe гетероструктури. Залежність прямого струму від напруги не завжди експоненціальна, а насичення зворотного струму ніколи не спостерігається (останнє взагалі не коментується в публікаціях). З іншого боку, виключаючи високі прямі напруги, експериментальні *I–V* характеристики гетероструктури CdS/CdTe, як і їх еволюція при зміні температури, з усією повнотою описуються теорією генерації-рекомбінації Саа–Нойса–Шоклі [56].

Згідно з цією теорією, залежність $I \sim \exp(qV/nkT)$ при $n \approx 2$ наявна, якщо тільки генераційнорекомбінаційний рівень розташований поблизу середини забороненої зони. У противному випадку значення коефіцієнта n близьке до 1, але тільки при низьких прямих напругах. При збільшенні напруги I-Vхарактеристика переходить в експоненту при $n \approx 2$, а при ще більших напругах залежність I від V стає значно слабшою [57,58]. При значних прямих струмах необхідно враховувати спад напруги на послідовному опорі R_s об'ємної частини CdTe шару, замінивши напругу V в обговорюваних формулах величиною V- $I \cdot R_s$. Обернена I-V характеристика CdS/CdTe сонячного елемента також добре описується в межах моделі Саа–Нойса–Шоклі.

У загальному вигляді швидкість генераціїрекомбінації у перерізі x шару області просторового заряду (ОПЗ) діодної структури визначається виразом [56]:

$$U(x,V) = \frac{n(x,V)p(x,V) - n_i^2}{\tau_{po}[n(x,V) + n_1] + \tau_{no}[p(x,V) + p_1]},$$
 (13)

де n(x, V) і p(x, V) – концентрації електронів і дірок у зоні провідності та валентній зоні, n_o і p_o – їх рівноважні значення, τ_{no} и τ_{po} – ефективні часи життя відповідно електронів і дірок в ОПЗ. Значення n_1 й p_1 визначаються енергією іонізації генераційно-рекомбінаційного центра E_t , тобто у вибраній системі відліку $p_1 = N_v \exp(-E_t/kT)$ і $n_1 = N_c \exp[-(E_t - E_g)/kT]$, де $N_c = 2(m_n kT/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ і $N_v = 2(m_p kT/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ – ефективні густини станів у зоні провідності і валентній зоні, m_n и m_p – ефективні маси електронів і дірок відповідно.

Рекомбінаційний струм при прямому зміщенні і генераційний – при зворотному зміщенні знаходяться інтегруванням швидкості генерації-рекомбінації по всьому ОПЗ:

$$J_{\rm gr} = q \int_{0}^{W} U(x, V) dx.$$
(14)

У вибраній системі відліку вирази для n(x, V) і p(x, V) мають вигляд [57, 58]:

$$p(x,V) = N_c \exp\left(-\frac{\Delta\mu + \varphi(x,V)}{kT}\right),\tag{15}$$

$$n(x,V) = N_{\nu} \exp\left(-\frac{E_g - \Delta\mu - \varphi(x,V) - qV}{kt}\right), \quad (16)$$

де $\Delta \mu$ – енергетична відстань рівня Фермі від валентної зони в об'ємній частині шару CdTe ($p = kT \ln(N_v/p)$), $\varphi(x, V)$ – потенціальна енергія дірки в ОПЗ.

Надбар'єрне проходження носіїв заряду в CdS/CdTe гетероструктурі обмежене доволі високими бар'єрами як для дірок, так і для електронів (рис. 7). Тому при низьких і помірних прямих зміщеннях домінуючим механізмом переносу заряду є рекомбінація в ОПЗ. Однак при наближені qV до φ_0 надбар'єрний дифузійний струм стає порівнюваним з рекомбінаційним і може перевищувати його завдяки різкішій залежності від напруги. Оскільки в гетероструктурі CdS/CdTe бар'єр для дірок набагато вищий, ніж для електронів, у надбар'єрному струмові переважає електронна компонента. Вочевидь, проходження електронного струму аналогічне до того, як це відбувається в p-n-переході, і для густини надбар'єрного (дифузійного) струму можна записати [30]:

$$J_n = q \frac{n_p L_n}{\tau_n} (\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1), \tag{17}$$

де n_p – концентрація рівноважних електронів у *p*шарі, яка дорівнює $N_c \exp[-(E_g - \Delta \mu)/kT]$.

Отже, густину струму в гетероструктурі CdS/CdTe слід подати сумою генераційно-рекомбінаційної й надбар'єрної компонент, що визначаються виразами (14) і (17) з урахуванням (13)–(17):

$$J_d(V) = J_{\rm gr}(V) + J_n(V).$$
 (18)

Наші дослідження, проведені на чисельних зразках, показали, що теорія Саа–Нойса–Шоклі описує все різноманіття спостережуваних I-V характеристик тонкоплівкової CdS/CdTe гетероструктури й тому повинна коректно описувати напругу розімкненого кола $V_{\rm oc}$ й фактор заповнення I-V характеристики FF сонячного елемента при опроміненні [59, 60]. Вольт-амперні характеристики досліджуваних CdS/CdTe сонячних елементів, особливо при прямих напругах зміщення, суттєво залежать, в першу





Рис. 14. Залежності диференціального опору від прямої напруги для двох сонячних елементів з питомим опором CdTe шару 20 і 4 $\cdot\,10^7$ Ом·см (300 K)

чергу, від питомого опору поглинаючого шару CdTe. Значення питомого опору можна знайти із залежностей диференційного опору $R_{\rm dif} = dV/dJ$ діодної структури при прямому зміщенні (J – густина темнового прямого струму). Для прикладу залежності $R_{\rm dif}(V)$ для двох зразків наведено на рис. 14.

Як видно з рис. 14, при низьких прямих напругах диференційний опір $R_{\rm dif}$ стрімко зменшується зі збільшенням V (оскільки струм експоненціально зростає), але при значних струмах $R_{\rm dif}(V)$ виходить на насичення, що пояснюється практично повною компенсацією контактної різниці потенціалів прикладеною напругою. За подальшого збільшення прямої напруги її спад припадає в основному на послідовно ввімкненому опорі R_s нейтральної частини плівки CdTe (а не області просторового заряду), яка поводить себе як лінійний опір, і тому на цій ділянці $R_{\rm dif}(V) = R_s$. Для зразка № 1 величина R_s при товщині плівки 1 мкм площею 1 cm^2 і становить 0,002 Ом і тому наявність R_s практично не впливає на форму J - Vхарактеристики. Однак питомий опір плівки CdTe у зразку № 2 майже на п'ять порядків вищий, і тому навіть при помірних прямих струмах ($J > 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) експериментальні точки мають відхилятися від експоненти в бік вищих напруг, спотворюючи залежність струму від напруги, передбачувану теорією.

На рис. 15 наведено I-V характеристики сонячного елемента CdS/CdTe з відносно *високоомним* поглинаючим шаром CdTe [59]. Як видно, характерна для



Рис. 15. Вольт-амперні характеристики сонячного елемента CdS/CdTe з питомим опором шару CdTe $2 \cdot 10^4$ Ом·см при кімнатній температурі. Кружечки – експеримент, суцільні лінії – результати розрахунку за формулами (13)–(18). Штриховими лініями показано результати розрахунку залежностей прямого струму I від $V - R_s \cdot I$

рекомбінаційного механізму перенесення заряду залежність прямого струму від напруги $I \sim \exp(qV/nkT)$ при $n \approx 2$ спостерігається при зміні струму в межах приблизно трьох порядків при 302 К і двох порядків при 358 К. Однак діапазон зміни струму, в якому виконується така залежність, значно розширюється, якщо врахувати спад напруги на опорі об'ємної частини R_s шару CdTe. Це підтверджується показаними на рис. 15 штриховими лініями залежностями прямого струму I від $V - R_s \cdot I$, де R_s знайдено із залежностей диференційного опору діодної структури CdS/CdTe від напруги, подібних до наведених на рис. 14.

Суцільними лініями на рис. 15 показано результати розрахунку I-V характеристик за формулами (13)–(18) зі врахуванням спаду напруги на опорі R_s . При розрахунках глибину залягання генераційно-рекомбінаційного рівня E_t було прийнято 0,70 еВ, значення енергії рівня Фермі = 0,314 еВ, яке знайдено, виходячи з того, що питомий опір плівки CdTe дорівнював $5 \cdot 10^4$ і $1,9 \cdot 10^5$ Ом-см відповідно при 302 і 358 К, а рухливість дірок – 80 см²/(В·с). Для найкращого збігу результатів розрахунку з експериментом часи життя електронів і дірок $\tau_{n0} = \tau_{p0}$ були прийняті $4 \cdot 10^{-11}$ с, а висота бар'єра φ_0 визначена як $E_g - (\Delta \mu + \Delta \mu_{CdS})$, де $\Delta \mu - як$ і раніше, енергія рівня

Фермі в об'ємі плівки CdTe, а $\Delta \mu_{CdS}$ – енергія рівня Фермі в CdS [51]. Слід зазначити, що енергія E_t , часи життя носіїв заряду $\tau_{n0} = \tau_{p0}$ і висота бар'єра φ_0 – практично незалежні параметри. Часи життя визначають величину струму при прямому зміщенні (але не впливають на форму кривої), енергія генераційнорекомбінаційного рівня визначає коефіцієнт випрямлення діодної структури, а висота бар'єра φ_0 – напругу, при якій починається відхилення залежності прямого струму від експоненти.

Як видно з рис. 15, результати розрахунку (суцільні лінії) і експерименту (кружечки) добре описують як прямі, так і обернені *I–V* характеристики CdS/CdTe сонячного елемента в широкому діапазоні зміни струмів при 302 і 358 К.

Вольт-амперну характеристику сонячного елемента CdS/CdTe з низькоомним шаром CdTe ($\rho = 0.05$ Ом см при 300 K) наведено на рис. 16. Для такого зразка спад напруги на опорі об'ємної частини шару CdTe можна не враховувати, і тому експоненціальне зростання прямого струму з напругою спостерігається в діапазоні ~ 7 порядків. При значних прямих напругах величина qV наближається до φ_0 , і залежність I(V) відхиляється від експоненти в бік зменшення струму вже не внаслідок спаду напруги на нейтральній частині шару CdTe, а згідно з теорією Саа-Нойса-Шоклі для рекомбінаційного механізму перенесення заряду. При ще вищих напругах, коли $qV \rightarrow \varphi_0$, стає суттєвим надбар'єрне проходження електронів, яке описується формулою (17), що й спричиняє додаткове зростання струму при V > 1 В. При розрахунках для часів життя носіїв заряду було прийнято $\tau_{n0} = \tau_{p0} = 10^{-10}$ с, а для енергії іонізації генераційно-рекомбінаційного центра $E_t = 0,73$ eB. На рис. 16 суцільними лініями показано результати розрахунку І-V характеристик за формулами (13)–(18), а кружечками – результати вимірів. Як видно, *I-V* характеристика, розрахована за формулами (13)-(18), прекрасно узгоджується з результатами вимірів як прямого, так і оберненого струмів.

Для розрахунку напруги холостого ходу $V_{\rm oc}$ і фактора заповнення FF необхідно знати струм короткого замикання $J_{\rm sc}$, який визначається сумою дрейфової й дифузійної компонент. При подальших розрахунках використаємо залежності густини струму короткого замикання гетеропереходу CdS/CdTe від концентрації некомпенсованих акцепторів у шарі *p*-CdTe, розрахованих при різних значеннях часу життя електронів за умов сонячного опромінення AM1.5, що наведені на рис. 12. Для визначення струму короткого замикання $J_{\rm sc}$ товщину шару CdTe і швидкість



Рис. 16. Вольт-амперна характеристика сонячного елемента CdS/CdTe з питомим опором шару CdTe при кімнатній температурі $\rho = 0.05$ Ом·см. Кружечки – експеримент, суцільні лінії – результати розрахунку за формулами (13)–(18)

поверхневої рекомбінації візьмемо, відповідно, 5 мкм і 107 см/с, тобто близькими до їх типових значень. Час життя електронів $10^{-8} - 10^{-6}$ с можливий тільки в чистих і досконалих монокристалах CdTe, типове ж значення τ_n для тонкоплівкового CdTe знаходиться в межах $10^{-10} - 10^{-9}$ с [54]. Як видно з рис. 12, при таких параметрах максимальне значення $J_{\rm sc}$ при $\eta = \eta_{\rm int}$ становить 26–27 мA/см², що практично збігається із вже згадуваним рекордним експериментальним значенням густини струму короткого замикання $26,7 \text{ мA/cm}^2$. Зазначимо також, що така величина $J_{\rm sc}$ спостерігається за умови, що концентрація некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d$ у шарі CdTe знаходиться в межах $(1-2) \cdot 10^{15} - 10^{16}$ см⁻³. Враховуючи викладене, при подальших розрахунках для густини струму короткого замикання прийнято $J_{\rm sc} = 26 \text{ мA/cm}^2 \text{ [55]}.$

На рис. 17 наведено вольт-амперні характеристики CdS/CdTe гетероструктури за умов опромінення AM1.5, розраховані за формулою (11) з урахуванням формул (13)–(18) при часі життя носіїв 10^{-9} с і різному питомому опорі поглинаючого шару *p*-CdTe. Енергетична відстань рівня Фермі від дна зони провідності $\Delta \mu$ в об'ємній частині шару CdTe визначалась з його питомого опору ρ , оскільки $\Delta \mu = kT \ln(N_v/p)$, де *p* – концентрація дірок у валентній зоні, що дорівнює $1/q\mu_p \rho$ (μ_p – рухливість дірок). Необхідна для розрахунків висота бар'єра φ_0 дорівнює $E_g - \Delta \mu - \Delta E_c$ (вигином зон в CdS можна знехтувати), де ΔE_c – роз-



Рис. 17. Вольт-амперні характеристики CdS/CdTe гетероструктури за умов сонячного опромінення AM1,5 ($J_{\rm sc} = 26$ мA/см²), розраховані при часі життя носіїв $\tau = 10^{-9}$ с і різному питомому опорі ρ поглинаючого шару *p*-CdTe

рив зони провідності (рис. 6). Значення ΔE_c дорівнює різниці електронних спорідненостей CdS і CdTe, χ_{CdS} і χ_{CdTe} . Інформація про значення χ_{CdS} і χ_{CdTe} в літературі суперечлива, але найчастіше для CdS приводяться значення 4,2–4,5 eB [61], а інтервал значень χ_{CdTe} знаходиться в межах 4,2–4,3 eB [32, 62]. Приймаючи середні значення χ_{CdS} і χ_{CdTe} , отримуємо $\chi_{\rm CdS}$ на 0,1 eB більшу порівняно з CdTe, тобто $\Delta E_c = 0,1$ eB. Зауважимо, що відхилення від знайденого значення φ_0 на ± 0.1 eB (внаслідок неточності величини ΔE_c) не спричиняє відчутних змін у результатах розрахунків напруги холостого ходу і фактора заповнення. Будемо нехтувати також спадом напруги на об'ємній частині CdTe шару, проводячи розрахунки лише для $\rho < 10^3$ Ом·см, коли такий спад напруги несуттєвий (< 0,01 В) [63].

На рис. 18,*а* наведено залежності напруги холостого ходу $V_{\rm oc}$ сонячного елемента CdS/CdTe від часу життя носіїв заряду, розраховані при різних значеннях питомого опору поглинаючого шару CdTe. Діапазон зміни часу життя носіїв заряду τ обмежений при розрахунках знизу $3 \cdot 10^{-11}$ с, оскільки при менших τ дифузійна складова фотоструму занадто мала і, крім цього, починають проявляти себе рекомбінаційні втрати в області просторового заряду, якщо концентрація некомпенсованих акцепторів нижча за 10^{16} см⁻³ [64]. Як і очікувалось, напруга холостого ходу $V_{\rm oc}$ зростає при збільшенні τ і стрімкіше настільки, наскільки менший питомий опір ρ . У поширеному



Рис. 18. Залежності напруги холостого ходу $V_{\rm oc}$ (*a*), фактора заповнення *FF* (δ) і коефіцієнта корисної дії $\eta_{\rm int}$ (*c*) гетероструктури CdS/CdTe від часу життя носіїв τ , розраховані при різних значеннях питомого опору ρ поглинаючого шару CdTe. Затіненням показано результати, досягнуті для кращих зразків тонкоплівкових CdS/CdTe сонячних елементів

випадку, коли $\tau = 10^{-9}$ с, напруга холостого ходу $V_{\rm oc}$ зростає від 0,8 до 0,9 В при зменшенні питомого опору від 10³ до 0,1 Ом-см. Зростання $V_{\rm oc}$ зі збільшенням ρ пояснюється тим, що при збільшенні ρ зростає величина $\Delta \mu$, а висота бар'єра для переходу електронів з CdS у CdTe знижується. У результаті надбар'єрний електронний струм J_n , тобто друга складова у формулі (18), зростає і стає домінуючою. Отже, присутність рекомбінаційного струму приводить до по-

мітного зниження напруги холостого ходу в гетероструктур
і $\mathrm{CdS}/\mathrm{CdTe}.$

На рис. 18,6 проілюстровано залежність фактора заповнення $FF = P_{\rm max}/(J_{\rm sc}V_{\rm oc})$ від параметрів CdS/CdTe гетероструктури в тому ж інтервалі зміни питомого опору CdTe шару і часу життя носіїв заряду ($P_{\rm max}$ – максимальна потужність, знайдена з вольт-амперної залежності за умов опромінення). Як видно, фактор заповнення FF залежно від питомого опору матеріалу зростає при збільшенні часу життя носіїв відносно слабо, а саме від 0,81–0,82 до ~ 0,9. Немонотонна зміна FF залежно від τ при $\rho = 0,1$ Ом·см пояснюється особливостями вольт-амперної характеристики сонячного елемента.

Нарешті, на рис. 18, с наведено залежності коефіцієнта корисної дії $\eta_{\text{int}} = P_{\text{max}}/E_0$ гетероструктури CdS/CdTe від часу життя носіїв заряду, розраховані при різному питомому опорі CdTe шару (E_0 – густина потужності сонячної радіації за умов AM 1,5, що дорівнює 100 мB/см² [52]).

Як видно з рис. 18,*c*, величина η_{int} помітно зростає від 15–16% до 21–27% при збільшенні часу життя носіїв заряду й питомого опору шару CdTe в зазначених межах. При $\tau = 10^{-10} - 10^{-9}$ с коефіцієнт корисної дії знаходиться в околі 17–18,5%, причому зниження питомого опору шару CdTe дозволяє збільшити η_{int} всього на 0,5–1,5% (затінена область на рис. 18,*c*). При збільшенні на порядок значення η_{int} зростає приблизно на 1% при $\rho = 10^3$ Ом·см і на 2,5–3% при $\rho = 0,1$ Ом·см. Таким чином, в практично поширеному випадку, коли $\tau = 10^{-10}$ –10⁻⁹ с, результати розрахунку ефективності виявились досить близькими порівняно з кращими зразками тонкоплівкових CdS/CdTe сонячних елементів (16–17%).

4.4. Оптичні втрати у CdS/CdTe сонячному елементі

Крім електричних і рекомбінаційних втрат, ще однією причиною зниження ефективності CdS/CdTe сонячного елемента є оптичні втрати, що передують проникненню випромінювання в поглинаючий шар CdTe, тобто зумовлені поглинанням у склі, ITO, CdS і відбиттям на межах поділу. Нижче проведено аналіз цих втрат, що ґрунтується на оптичних константах застосовуваних матеріалів, показниках заломлення й екстинкції.

На рис. 19 схематично показано поперечний переріз типового тонкоплівкового сонячного елемента з гетероструктурою CdS/CdTe і введено необхідні надалі позначення. Сонячне випромінювання проникає крізь

скло, прозорий провідний шар ITO і плівку CdS доки досягне фотоелектрично активного поглинаючого шару CdTe. Очевидно, це супроводжується оптичними втратами при відбитті від меж поділу повітряскло (R_{12}), скло-ITO (R_{23}), ITO-CdS (R_{34}), CdS-CdTe (R_{45}) і поглинанням, в основному, в шарах ITO і CdS, товщина яких, відповідно, $d_{\rm ITO}$ і $d_{\rm CdS}$.

4.4.1. Втрати, зумовлені відбиттям

Коефіцієнт відбиття від меж поділу прозорих контактуючих матеріалів визначається їх показниками заломлення n_1 і n_2 :

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2.$$
 (19)

При електрично провідному матеріалі, показник заломлення містить уявну частину й записується у вигляді $n^* = n - ik$, де n — власне показник заломлення, k — коефіцієнт (показник) екстинкції ($i = \sqrt{-1}$), а коефіцієнт відбиття від межі поділу визначається як квадрат модуля величини $(n_1^* - n_2^*)/(n_1^* + n_2^*)$ [65]:

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (\kappa_1 - \kappa_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (\kappa_1 + \kappa_2)^2}.$$
(20)

Коефіцієнт відбиття на межі поділу повітря-скло R_{12} (рис. 19) знайдемо, прийнявши для повітря $n_1 = 1$, $k_1 = 0$. Для скла можна покласти $k_2 = 0$, а для показника заломлення n_2 застосувати відому формулу Зельмеєра [67]:

$$n^{2} = 1 + \frac{a_{1}\lambda^{2}}{\lambda^{2} - \lambda_{1}^{2}} + \frac{a_{2}\lambda^{2}}{\lambda^{2} - \lambda_{2}^{2}} + \frac{a_{3}\lambda^{2}}{\lambda^{2} - \lambda_{3}^{2}},$$
(21)

де $a_1 = 0,6962, a_2 = 0,4079, a_3 = 0,8974, \lambda_1 = 68$ нм, $\lambda_2 = 116$ нм, $\lambda_3 = 989,6$ нм.

Щоб знайти коефіцієнти відбиття R_{23} , R_{34} і R_{45} , необхідно знати показники заломлення й екстинкції ITO, CdS і CdTe у спектральному інтервалі 300– 850 нм. На рис. 20 наведено спектральні залежності n і k для ITO (з типовим складом ~90% In₂Te₃ і ~10% SnO₂), CdS і CdTe, запозичені з робіт [67– 69].

На рис. 21,*a* показано спектральні залежності коефіцієнта відбиття $R(\lambda)$ на інтерфейсах, розраховані при підстановці *n* і *k* (наведених на рис. 20) у формулу (20). Звертають на себе увагу отримані низькі значення коефіцієнтів відбиття (менші 0,05–0,06). Пояснюється це *незначною* різницею між оптичними константами контактуючих матеріалів. Дійсно, наведені на рис. 21,*б* результати розрахунків для відбивання на межах поділу тих самих матеріалів з *повітрям*





Рис. 19. Поперечний переріз тонкоплівкового сонячного елемента CdS/CdTe

дають звичні значення *R*: 0,037–0,034 для межі поділу повітря–скло, 0,25–0,35 для межі поділу повітря– СdTe і т.д.

Оптичні втрати, зумовлені відбиттям на всіх межах поділу (доки сонячне випромінювання досягне поглинаючого шару CdTe), можна врахувати у пропусканні всієї структури $T(\lambda)$, записаному у формі

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45}).$$
 (22)

Результати розрахунку за формулою (22) наведено на рис. 22.

Формула (22) не враховує *багаторазові* відбиття у склі, ITO і CdS шарах, що цілком прийнятно при малих коефіцієнтах відбиття на межах поділу (рис. 21,*a*). Урахування багаторазових відбивань лише ускладнює вирази для пропускання, але, як можна впевнитися, приводить до результатів, які практично ідентичні до тих, що показано на рис. 21,*a*.

Вочевидь, малі коефіцієнти відбиття на межах поділу дозволяють також ігнорувати інтерференційні ефекти. Якщо ж, наприклад, розглянути ту саму плівку ІТО в оточенні повітря, розрахунок її пропускання за відомою формулою Ейрі

$$T(\lambda) = \frac{(1-R)^2}{(1-R)^2 + 4R\sin^2(4\pi nd/\lambda)},$$
(23)

 $\mathbf{23}$





Рис. 20. Показники заломлення (a)і екстинкції (б) скла, ITO, CdS і CdTe залежно від довжини хвилі

дає яскраво виражену осцилюючу поведінку $T(\lambda)$, як це показано на рис. 22 штриховою лінією (завдяки істотній відмінності показників заломлення та екстинкції повітря й ITO).

Як видно з рис. 22, втрати, зумовлені відбиттям на всіх межах поділу повітря–скло, скло–ITO, ITO–CdS, CdS–CdTe в сонячному елементі CdS/CdTe, становлять близько 9% у всьому спектральному діапазоні 300–850 нм.

Рис. 21. Коефіцієнти відбиття $R(\lambda)$ для меж поділу повітряскло, скло–ITO, ITO–CdS, CdS–CdTe (*a*) й повітря–ITO, повітря–CdS, повітря–CdTe (*б*)

4.4.2. Абсорбційні втрати

Дані для коефіцієнтів екстинкції $k(\lambda)$, наведені на рис. 20,6, дозволяють знайти також коефіцієнти поглинання застосовуваних матеріалів:

$$\alpha(\lambda) = \frac{2\omega}{c}\kappa = \frac{2\pi}{\lambda}\kappa,\tag{24}$$

де ω – кутова частота, c – швидкість світла у вакуумі.

Знаючи $\alpha(\lambda)$ для ITO і CdS, враховуємо поглинання в цих шарах, ввівши в рівняння (22) множники $\exp[-\alpha_{\rm ITO}(\lambda)d_{\rm ITO}]$ і $\exp[-\alpha_{\rm CdS}(\lambda)d_{\rm CdS}]$:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{34})(1 - R_{45}) \times$$
$$\times \exp(-\alpha_{\rm ITO} d_{\rm ITO}) \exp(-\alpha_{\rm CdS} d_{\rm CdS}), \qquad (25)$$

де d_{ITO} і d_{CdS} – товщини шарів, відповідно, ITO і CdS.

На рис. 23 суцільними лініями показано пропускання структури скло/ITO/CdS, розраховане за формулою (25) для різних товщин шарів ІТО і CdS. Для порівняння на рис. 23 показано також виміряне пропускання такого типу структури з $d_{\rm ITO} \approx 500$ нм і $d_{\rm CdS} \approx 80$ нм (кружечки). Як видно, найкраще узгодження експериментальних даних з теоретичною кривою досягається при $d_{\rm ITO} = 400$ нм і $d_{\rm CdS} = 50$ нм. Доволі значні втрати (30–35%) спостерігаються на ділянці спектра $\lambda > 500$ нм (зумовлені поглинанням в ITO) і набагато більші в діапазоні $\lambda < 500$ нм (зумовлені поглинанням в CdS та ITO). Відомо, що виготовити якісні і монолітні шари CdS, тонші ніж ~ 50 нм, практично неможливо. Тому зменшити оптичні втрати можна тільки потоншуючи шар ITO. Осаджуючи шар ITO, наприклад, товщиною 100-200 нм, можна зменшити втрати в діапазоні $\lambda > 500$ нм до ~20%, оскільки через поглинання в CdS на ділянці спектра $\lambda < 500$ нм втрати залишаться значними.

4.4.3. Вплив оптичних втрат на струм короткого замикання

Оскільки оптичні втрати спектрально залежні, то їх вплив на струм короткого замикання потребує окремого розгляду.

Якщо Φ_i – спектральна густина потужності випромінювання (в таблицях Міжнародної організації стандартів), а $h\nu$ – енергія фотона, то спектральний розподіл густини потоку фотонів можна подати як $\Phi_i/h\nu_i$, і тоді для густини струму короткого замикання маємо

$$J_{\rm sc} = q \sum_{i} T(\lambda) \frac{\Phi_i(\lambda)}{h\nu_i} \Delta\lambda, \qquad (26)$$

де $T(\lambda)$ задано формулою (25).

Щоб відокремити оптичні втрати від їх інших видів втрат, розраховуючи $J_{\rm sc}$ за формулою (26), будемо припускати, що квантова ефективність фотоелектричного перетворення випромінювання, що досягло поглинаючого шару CdTe, дорівнює 1.





Рис. 22. Пропускання структури скло/ITO/CdS, розраховане з урахуванням лише відбивань від інтерфейсів за формулою (22) (суцільна лінія). Пунктирною лінією показано пропускання плівки ITO ($d_{\rm ITO} = 300$ нм) у повітрі, обчисленої за формулою Ейрі (23)

На рис. 24 наведено розраховані залежності струму короткого замикання J_{sc} від товщини шарів ІТО і CdS. Показано, як J_{sc} зменшується зі збільшенням товщини шару ITO за відсутності поглинання плівкою CdS (тобто при $\alpha_{CdS} = 0$), а також зі збільшенням товщини шару CdS при відсутності поглинання у плівці ITO ($\alpha_{\rm ITO} = 0$). Звернімо увагу на те, що, як і раніше, максимально можливе значення $J_{
m sc}$ дорівнює 28,7 м
A/см², яке можна отримати у припущенні $T(\lambda) = 1$ у формулі (26). Як можна бачити, струм короткого замикання J_{sc} спадає зі збільшенням товщини шару ITO від $\sim 27~{
m MA/cm^2}$ при d=0до $\sim 14~{\rm ma/cm^2}$ при $d=700~{\rm нм},$ тобто приблизно в 2 рази (крива 1). Значення $J_{\rm sc}$ швидко зменшується з $\sim 27~{\rm mA/cm^2}$ до $\sim 8~{\rm mA/cm^2},$ якщо товщина плівки CdS збільшується від 0 до 300 нм, а далі повільніше, оскільки $d \geq 300$ нм випромінювання з $h\nu \geq E_q$ $(\lambda < 500 \text{ нм})$ майже повністю поглинається (крива 2).

Криві 3 і 4 на рис. 24 показують, як зменшується $J_{\rm sc}$ зі збільшенням товщини шару ITO при фіксованій товщині плівки CdS 70 і 50 нм, тобто при $d_{\rm CdS}$, близькій до мінімальних технологічно можливих значень при виробництві сонячних елементів CdS/CdTe [13]. Як видно, при товщині шару ITO 500 нм, $J_{\rm sc}$ дорівнює ~ 12 мA/см², тобто величині, меншій ніж максимальне значення 28,7 мA/см² на ~ 60% (!). При товщині шару ITO 100 нм втрати становлять близько 45%. За



Рис. 23. Пропускання структури скло/ITO/CdS, розраховане для $d_{\rm ITO} = 400$ нм, $d_{\rm CdS} = 50$ нм і різній товщині шару ITO (б). Кружечками показано виміряне пропускання типової структури скло/ITO/CdS



Рис. 24. Залежність струму короткого замикання $J_{\rm sc}$: 1 – від товщини шару ITO без поглинання в плівці CdS, 2 – від товщині плівки CdS за відсутності поглинання в шарі ITO, 3 і 4 – від товщини шару ITO при двох товщинах плівки CdS, відповідно, 70 і 50 нм

відсутності поглинання в ITO оптичні втрати в CdS товщиною 50 нм знижують струм короткого замикання до 18–19 мA/см². Ця величина набагато нижча, ніж $J_{\rm sc} \sim 26$ мA/см² при втратах, завданих тільки відбиттям від інтерфейсів, а також менша від 28,7 мA/см² за умови повної відсутності оптичних втрат.

5. Висновки

З погляду глобального вирішення енергетичних проблем розвиток фотовольтаїки на основі моно- й полікристалічного кремнію прогнозується занадто затяжним через низьку продуктивність, значну матеріалоємність, трудомісткість і енергоємність виробництва, і як наслідок, високу вартість продукції.

У процесі експлуатації сонячних елементів на основі аморфного кремнію їх ефективність зменшується, тому лише деякі переваги тонкоплівкової технології вдається реалізувати на практиці.

Стійку позицію серед матеріалів для ефективних тонкоплівкових сонячних елементів займають $CuInSe_2$ (CIS) і $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ (CIGS), на основі яких запроваджено масове виробництво сонячних модулів. Перспективним напрямком на шляху вирішення енергетичних проблем є сонячна енергетика на основі тонкоплівкового CdTe.

СdTe є напівпровідником, що ефективно поглинає оптичне випромінювання з оптимальними для сонячного елемента параметрами, а виробництво тонкоплівкового CdTe не потребує складної мікроелектронної технології. Головна перевага тонкоплівкової технології на CdTe полягає у вищій продуктивності виробництва й меншій вартості продукції порівняно з сонячними елементами на основі кремнієвих пластин. Це зумовлено не тільки мікронною товщиною поглинаючого шару, але й низькою вартістю основи, на яку наноситься матеріал (переважно, скло або полімер-

на плівка, металева фольга). Дослідження й розробки, проведені впродовж останнього десятиліття, дозволили розробити технологію масового виробництва CdTe сонячних модулів, здатних конкурувати з кремнієвими аналогами при компромісних ефективності й вартості, побудувати потужні сонячні електростанції в низці країн. Прогнозується швидкий розвиток цього напрямку промисловості. Вартість CdTe сонячних модулів у найближчі роки стане нижчою за 0,7 дол. CШA/BT.

Сd і Te — рідкісні й розсіяні елементи, але їх традиційний видобуток як побічних продуктів при виробництві цинку, міді та деяких інших металів може забезпечити прискорений розвиток сонячної енергетики на основі CdTe упродовж декількох десятиліть (лімітуючою сировиною є Te). Використання нових родовищ, зокрема в Південній Америці, Китаї, а також запасів Te у підводних гірських хребтах океанів, настільки значні, що можуть легко забезпечити всю світову енергетику. Кадмій і телур шкідливі для людини й довкілля, але сполука CdTe – хімічно стійка, біологічно інертна й не є загрозою для довкілля й здоров'я людини як за умов виробництва сонячних модулів, так і їх експлуатації.

Широкомасштабне виробництво тонкоплівкових CdTe сонячних модулів запроваджене, незважаючи на те, що їх ефективність за умов масового виробництва (10–11%) значно поступається ефективності модулів на кремнієвих пластинах (13–17%). Однак результати досліджень показують, що при певній комбінації параметрів ефективність CdTe сонячних елементів може бути значно вищою. Ключовими серед цих параметрів є товщина поглинаючого шару, час життя неосновних носіїв заряду, питомий опір, а також концентрація некомпенсованих акцепторів в CdTe.

Виходячи з рівняння неперервності з урахуванням рекомбінації на межах поділу, вдається аналітично описати спектральний розподіл квантової ефективності фотоелектричного перетворення в тонкоплівковій структурі CdS/CdTe – фундаментальну характеристику сонячного елемента. З результатів розрахунків струму короткого замикання випливають важливі з практичної точки зору висновки: 1) втрати, зумовлені рекомбінацією на фронтальній поверхні поглинаючого шару CdTe, усуваються, якщо концентрація некомпенсованих акцепторів перевищує 10¹⁶ см⁻³; 2) активна область шару CdTe може значно перевищувати ефективну глибину проникнення випромінювання завдяки дифузії фотогенерованих неосновних носіїв заряду, але при типовому для тонкоплівкового CdTe часі життя електронів ~ 10^{-9} – 10^{-10} с і товщині CdTe шару ~ 5 мкм рекомбінація на задній поверхні не приводить до суттєвих втрат; 3) при таких товщині шару CdTe і часі життя електронів густина струму короткого замикання досягає свого максимального значення 26–27 мА/см² при концентрації некомпенсованих акцепторів (1 – 2) · 10^{15} см⁻³.

Результати дослідження вольт-амперної (І–V) характеристики тонкоплівкової гетероструктури CdS/CdTe, яка визначає напругу холостого ходу, фактор заповнення й разом з густиною струму короткого замикання - коефіцієнт корисної дії сонячного елемента, показують, що зазвичай застосовувані напівемпіричні формули не охоплюють усього різноманіття спостережуваних І-V характеристик. З іншого боку, експериментальні *I-V* характеристики CdS/CdTe гетероструктури в усій повноті визначаються генерацією-рекомбінацією Саа-Нойса-Шоклі, доповненими надбар'єрним проходженням електронів при значних прямих напругах. Важливі для практики висновки, що випливають з результатів досліджень, полягають у такому.

1. Напруга холостого ходу значно зростає при збільшенні часу життя носіїв заряду τ і настільки стрімкіше, наскільки менший питомий опір шару CdTe. Однак у поширеному випадку, коли $\tau = 10^{-9} - 10^{-10}$ с, напруга холостого ходу зростає лише від 0,8 до 0,9 В при зменшенні питомого опору від 10^3 до 0,1 Ом·см.

2. Залежно від питомого опору матеріалу фактор заповнення зростає при збільшенні часу життя носіїв відносно слабо (від 0,81–0,82 до \sim 0,9).

3. Внутрішня квантова ефективність $\eta_{\rm int}$ гетероструктури CdS/CdTe помітно зростає при збільшенні часу життя носіїв заряду й питомого опору шару CdTe, однак знаходиться в околі 17–18,5%, коли $\tau=10^{-9}\text{--}10^{-10}$ с.

4. Наблизити ефективність до теоретичної межі (28–30%) можливо лише при збільшенні часу життя носіїв заряду в шарі CdTe до $\sim 10^{-6}$ с й потовщуючи його до кількох десятків мікрометрів, але це було б невиправданим з економічної точки зору.

Аналіз оптичних втрат у типовому тонкоплівковому CdS/CdTe сонячному елементі з провідним прозорим шаром ITO або SnO₂ показує, що навіть при 100% ефективності фотоелектричного перетворення в CdTe з мінімальною товщиною шарів CdS і ITO густина струму короткого замикання $J_{\rm sc}$ у сонячних елементах такого типу не може перевищувати ~ 60% від максимально можливого значення. Оскільки, потоншуючи шари CdS і ITO нижче 30–50 нм, опти-

чні втрати знизити неможливо, більшого ефекту можна досягти покращуючи прозорість фронтального електрода, використовуючи для цього інші матеріали (наприклад, Cd₂SnO₄, Zn₂SnO₄, ZnO). Але навіть за повної відсутності поглинання в ньому оптичні втрати при товщині CdS 50 нм понижують струм короткого замикання на ~ 35 %. Головною причиною такого пониження є фундаментальне поглинання в CdS (при $\lambda < 500$ нм), що не може бути усунено без заміни CdS напівпровідником з ширшою забороненою зоною.

Роботу виконано за финансової підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України (договір F14/259-2007). Автори висловлюють подяку X. Mathew, Energy Research Center-UNAM, Morelos, Mexico за проведені дослідження тонкоплівкових структур і В.М. Склярчуку за допомогу у проведенні експериментів.

- 1. www.energy.gov.
- A. Luque and S. Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, edited by A. Luque and S. Hegedus (Wiley, Chichester, 2003), p. 1.
- W. Hoffmann, Proc. 17th European PV Solar Energy Conference (Munich, 2001), p. 851.
- 4. Global market outlook for photovoltaics until 2014 (May 2010 update), www.epia.org.
- Arnulf Jger-Waldau. Research, Solar Cell Production and Market Implementation of Photovoltaics. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Union. 2010. 120 pp. (http://ie.jrc.ec.europa.eu).
- F. Ferrazza, Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications, edited by T. Markvart and L. Castaner (Elseiver, New York, 2003), p. 137.
- J. Szlufcik, S. Sivoththaman, J.F. Nijs, R.P. Mertens, and R.V. Overstraeten, *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, edited by T. Markvart and L. Castaner (Elseiver, New York, 2003), p. 155.
- 8. Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions. Standard of International Organization for Standardization ISO 9845-1:1992.
- M. Mauk, P. Sims, J. Rand, and A. Barnett, *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, edited by T. Markvart and L. Castaner (Elseiver, New York, 2003), p. 185.
- J.M. Olson, D.J. Friedman, and S. Kurtz, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, edited by A. Luque and S. Hegedus, (Wiley, Chichester, 2003), p. 359.
- X. Deng and E.A. Schiff, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, edited by A. Luque and S. Hegedus, (Wiley, Chichester, 2003), p. 505.

- D. Carlson and C. Wronski, Appl. Phys. Lett. 28, 671 (1976).
- W.N. Shaferman and L. Stolt, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, edited by A. Luque and S. Hegedus (Wiley, Chichester, 2003), p. 567.
- $14.\ www.treehugger.com/files/2008/03/thin-film-solar-panel-efficiency-record.php.$
- 15. K. Zweibel, Energy Mater. And Sol. Cells. 59, 1 (1999).
- 16. J.J. Loferski, J. Appl. Phys. 27, 777 (1956).
- 17. P. Rappoport, RCA Review **20**, 373 (1959).
- J. Minilya-Arroyo, Y. Marfaing, G. Cohen, and R Triboulet, Sol. Energy Mater. 1, 171 (1979).
- G. Cohen-Solal, D. Lincot, and M. Barbe, Proc. of the 4th International Photovoltaic Solar Energy Conference (Reidel, Stresa, Italy, 1982), p. 621.
- 20. D.A. Cusano, Solid-State Electronics 6, 217 (1963).
- F.G. Courreges, A.L. Fahrenbruch, and R.H. Bube, Appl. Phys. 51, 2175 (1980).
- 22. T. Nakazawa, K. Takamizawa, and K. Ito. Appl. Phys. Lett. 50, 279 (1987).
- J.A. Aranovich, D. Golmayo and A.L. Fahrenbruch, J. Appl. Phys. 51, 4260 (1980).
- 24. R.S. Muller and R. Zuleeg, Appl. Phys. 35, 1550 (1964).
- 25. Э.И. Адирович, Ю.М. Юабов, Г.Р. Ягудаев, ФТП **3**, 83 (1969).
- D. Bonnet, Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications, edited by T. Markvart and L. Castaner, (Elseiver, New York, 2003), p. 333.
- 27. Multi Year Program Plan 2008-2012. U.S. Department of Energy. www1.eere.energy.gov/solar/pdfs/ solar program mypp 2008-2012.pdf.
- J. Britt and C. Ferekides, Appl. Phys. Lett. 62, 2851 (1993).
- 29. P.V. Meyers and S.P. Albright, Prog. Photovolt.: Res. Appl. 8, 161 (2000).
- S. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1981).
- 31. Announce CdTe thin film plans. Compound Semiconductor, www.compoundsemiconductor.net/csc /features-details.php?id=19677207
- D. Bonnet, *Clean Electricity from Photovoltaics*, edited by M.D. Archer and R. Hill (Imperial College Press, New York, 2000), p. 245.
- 33. www.firstsolar.com.
- 34. M. Cooke, Semiconductors Today 3, 74 (2008).
- V. Fthenakis1 and K. Zweibel, Proc. NCPV and Solar Program Review Meeting (NREL/CD-520-33586, Denver, 2003), p. 413.
- 36. А.В. Наумов, Цветная металлургия 10, 18 (2007).

- 37. J.R. Hein, A. Koschinsky, and A.N. Halliday, Geochimica et Cosmochimica Acta 67(6), 1117 (2003).
- Г.Н. Батурин, В.Т. Дубинчук, Л.А. Азарнова, М.Е. Мельников, Океанология 47(3) 448 (2007).
- 39. www.firstsolar.com/recycling.
- V.M. Fthenakis, H.C. Kim and E. Alsema, Environ. Sci. Technol. 42, 2168 (2008).
- 41. V. M. Fthenakis, M. Fuhrmann, J. Heiser, A. Lanzirotti, J. Fitts, and W. Wang, Progress in photovoltaics: research and applications 13, 1 (2005).
- 42. Y. Roussillon, D. M. Giolando and V. G. Karpov, Appl. Phys. Lett. 85, 3617 (2004).
- A. Goetzberger, C. Hebling, and H.-W. Schock, Materials Science and Engineering R 40, 1 (2003).
- 44. J. Fritsche, D. Kraft, and A. Thissen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 668, 601 (2001).
- 45. S.S. Li, F.A. Lindholm, and C.T. Wang, J. Appl. Phys. 43, 4123 (1972).
- А.В. Саченко, О.В. Снитко, Фотоэффекты в приповерхностных слоях полупроводников (Киев, Наукова думка, 1984).
- 47. D.M. Hofmann, W. Stadler, P. Chrismann, and B.K. Meyer, Nucl. Instr. and Meth. A 380, 117 (1996).
- 48. A. Castaldini, A. Cavallini, and B. Fraboni, J. Appl. Phys. 83, 2121 (1998).
- M. Lavagna, J.P. Pique, and Y. Marfaing, Solid State Electronics 20, 235 (1977).
- L.A. Kosyachenko, V.M. Sklyarchuk, Ye.F. Sklyarchuk, and K.S. Ulyanitsky, Semicond. Sci. Technol. 14, 373 (1999).
- L. Kosyachenko, *Solar Energy*, edited by R.D. Rugescu, (Intech, Croatia, 2010), p. 105.
- X. Mathew, Sol. Energy Mater. & Sol. Cells 76, 225 (2003).
- Л.А. Косяченко, А.И. Савчук, Е.В. Грушко, ФТП 43(8), 1060 (2009).
- 54. J. Sites, and J. Pan, Thin Solid Films 515, 6099 (2007).
- D. P. Holliday, J. M. Eggleston, and K. Durose, J. Cryst. Growth 186, 543 (1998).
- C. Sah, R. Noyce, and W. Shokley, Proc. IRE 45, 1228 (1957).
- Л.А. Косяченко, И.М. Раренко, З.И. Захарук, В.М. Склярчук, Е.Ф. Склярчук, И.В. Солончук, И.С. Кабанова, Е.Л. Маслянчук, ФТП **37**, 238 (2003).
- L.A. Kosyachenko, V.M. Sklyarchuk, O.F. Sklyarchuk, and V.A. Gnatyuk, Semicond. Sci. Technol. 22, 911 (2007).
- Л.А. Косяченко, Х. Mathew, В.В. Мотущук, В.М. Склярчук, ФТП **39**(5), 569 (2005).

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. Огляди 2012. Т. 7, №1

- Л.А. Косяченко, Е.В. Грушко, ФТП 44(10), 1422 (2010).
- 61. M. Bujatti, J. Phys. D: Appl. Phys. 1, 581 (1968).
- T. Takebe, J. Saraie, and T. Tanaka, Physica Status Solidi (a) 47, 123 (2006).
- X. Mathew, L.A. Kosyachenko, V.V. Motushchuk, and O.F. Sklyarchuk, J. Materials Science: Materials in Electronics 18, 1021 (2007).
- L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, and V.V. Motushchuk, Solar Energy Materials and Solar Cells 90(15), 2201 (2006).
- R.P. Feynman, R.B. Leighton, and M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics* (Addison-Wesley, London, 1964), C. 33.
- S.O. Kasap, Optoelectronics and Photonirs: Principles and Practice (Prentice Hall, New Jersey, 2000).
- 67. R. Swati, R. Banerjee, N. Basu, A.K. Batabyal, and A.K. Barua, J. Appl. Phys. 54(6), 3497 (1983).
- 68. S. Ninomiya and Sadao Adachi, J. Appl. Phys. 78 (2), 1183 (1995).
- T. Toshifumi, S. Adachi, H. Nakanishi, and K. Ohtsuka, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 3496 (1993).

Одержано 31.01.11

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО ТЕЛЛУРИДА КАДМИЯ В СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Л.А. Косяченко, Е.В. Грушко

Резюме

Проведен сравнительный анализ применения в энергетике полупроводниковых солнечных элементов на основе монокристаллического, поликристаллического и аморфного кремния (Si), а также тонкопленочного диселенида меди-индия-галлия (CuIn_xGa_{1-x}Se₂, CIGS) и теллурида кадмия (CdTe). Показано, что преимущества тонкопленочной технологии и самого CdTe (как прямозонного полупроводника) открывают перспективу широкомасштабного производства конкурентоспособных CdTe солнечных модулей (батарей). Обсуждаются физико-технические проблемы увеличения коэффициента полезного действия гетероструктурных солнечных элементов CdS/CdTe, который в условиях массового производства значительно уступает теоретически возможному значению. Расчет спектрального распределения фотоэлектрической эффективности и тока короткого замыкания проведен на основе уравнения непрерывности с учетом дрейфовой и диффузионной компонент фототока, рекомбинационных потерь на передней и тыльной поверхностях поглощающего слоя CdTe. Зависимости напряжения разомкнутой цепи и фактора заполнения вольтамперной характеристики в условиях облучения АМ1.5 от параметров диодной структуры найдены, исходя не из обычно применяемой полуэмпирической формулы, а генерационнорекомбинационного механизма Саа-Нойса-Шокли, дополненного диффузионным электронным током при высоких напряжениях. Исходя из известных оптических констант применяемых материалов проведены расчеты оптических потерь, обусловленных отражением от границ раздела и поглощением в слое CdS и полупрозрачного проводящего слоя. Показано, что для типичной тонкоплёночной структуры CdS/CdTe солнечного элемента оптические потери являются значительными.

PROSPECTS FOR THE USE OF THIN-FILM CADMIUM TELLURIDE IN SOLAR ENERGETICS

L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko

Yu. Fedkovych Cernivtsi National University (2, Kotsubinsky Str., Chernivtsi 58012, Ukraine; e-mail: lakos@chv.ukrpack.net)

Summary

A comparative analysis of applications to the power engineering of semiconductor solar cells based on crystalline, polycrystalline, and amorphous silicon (Si), as well as thin-film copperindium–gallium diselenide ($CuIn_xGa_{1-x}Se_2$, CIGS) and cadmium telluride (CdTe). It is shown that the advantages of the thinfilm technology and CdTe as a direct-gap semiconductor open the promise of large-scale production of competitive CdTe solar modules. We discuss the physical and technical problems of increasing the efficiency of heterostructure of CdS/CdTe solar cells, which in mass production is much lower than the theoretically possible value. The calculation of the spectral distribution of photoelectric efficiency and short-circuit current is performed using the continuity equation, taking into account the drift and diffusion components of the photocurrent, recombination losses at the front and back surfaces of the CdTe absorbing layer. Dependences of thr open circuit voltage and the filling factor of the current-voltage characteristics under AM1.5 irradiation on the parameters of the diode structure have been found in the frame of the Sah-Novce-Shockley generation-recombination mechanism supplemented by a diffusion electron current at high voltages. Based on the known optical constants of the materials used, the calculations of optical losses due to reflection from the interfaces and absorption in the CdS layer and semitransparent conductive layer are carried out. It has been shown that, in the typical structure of CdS/CdTe solar cell, optical losses are significant.