

ФІЗІКА

УДК 539.216.2

В. В. ХОРОШКО<sup>1</sup>, И. Н. ЦЫРЕЛЬЧУК<sup>1</sup>, В. Ф. ГРЕМЕНОК<sup>2</sup>, В. Б. ЗАЛЕССКИЙ<sup>3</sup>, А. А. ХОДИН<sup>3</sup>

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОГЛОЩАЮЩЕГО СЛОЯ  $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$   
ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

<sup>2</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению

<sup>3</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 24.04.2014)

**Введение.** Прямое преобразование солнечного света признано одним из наиболее перспективных способов использования энергии возобновляемых источников. В год на 1 м<sup>2</sup> горизонтальной площадки падает около 1200 кВт/ч энергии для центра Беларуси, а для экваториальных районов Земли уровень энергии превышает 2000 кВт/ч [1]. Для прямого преобразования солнечной энергии применяются солнечные элементы (СЭ). Наиболее перспективными СЭ на данный момент являются тонкопленочные солнечные элементы (ТСЭ). КПД промышленных ТСЭ составляет 12–14 % [2], что уступает в КПД производимым кремниевым СЭ, но за счет того, что вся структура ТСЭ по толщине за вычетом подложки составляет 5 мкм, получаемые уже сейчас ТСЭ по стоимостным параметрам ничуть не уступают кремниевым СЭ. При этом, согласно оценкам National Renewable Energy Laboratory и U. S. Photovoltaic Manufacturing Consortium, уже в ближайшее время возможно снижение себестоимости ТСЭ на 30–50 %, в том числе и за счет использования новых материалов в структуре ТСЭ [3]. Одним из таких перспективных материалов является система полупроводниковых твердых растворов  $(\text{CuInSe}_2)_x-(2\text{ZnSe})_{1-x}$ . Перспективность данной системы  $\text{Cu}_x\text{In}_x\text{Zn}_{2-2x}\text{Se}_2$  (CIZS) обусловлена следующими факторами: широкий диапазон ширины запрещенной зоны, регулируемой элементным составом твердого раствора от 1,04 эВ ( $\text{CuInSe}_2$ ) до 2,67 эВ ( $\text{ZnSe}$ ) [4, 5]; высоким значением коэффициента поглощения  $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$  в области края фундаментального поглощения, что позволяет выполнять поглощающий слой толщиной всего 1–2 мкм [6]; высокой радиационной стойкостью [7, 8], что увеличивает срок службы ТСЭ по сравнению с кремниевыми СЭ; наличием возможности «исправления» радиационных дефектов путем отжига СЭ при температуре до 500 °С. Применение CIZS дает возможность заменить используемый в поглощающем слое ТСЭ  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$  (CIGS) дорогостоящий галлий и уменьшить использование индия. Целью данной работы являлся поиск оптимальных значений основных параметров поглощающего слоя CIZS в ТСЭ.

**1. Методика моделирования.** Для оптимизации параметров CIZS была использована модель структуры, представленной на рис 1, а. Такая геометрия сейчас является, по сути, «стандартом» при производстве ТСЭ [3]. В качестве подложки служат стеклянные пластины толщиной 1–3 мм. Нижний контакт образует молибден. На него наносится слой CIZS, который поглощает свет и создает фотоэдс. В качестве буферного слоя служит CdS. Структура освещается излучением со стандартным спектром AM1,5 (1000 Вт/м<sup>2</sup>).

Для моделирования использовалась общепринятая математическая модель СЭ, когда СЭ представляется электрической схемой, состоящей из генератора тока, подключенных параллельно к нему диода и сопротивления утечки  $R_{sh}$  (шунтирующего сопротивления), а также последовательно сопротивления  $R_s$  [10]. Эквивалентная схема такого СЭ показана на рис. 1, б. Как видно из рис. 1, а, шунтирующие компоненты соответствуют утечке тока по границам зерен пленки CIZS, а также рекомбинации носителей заряда главным образом у тыльной поверхности и на границах зерен.

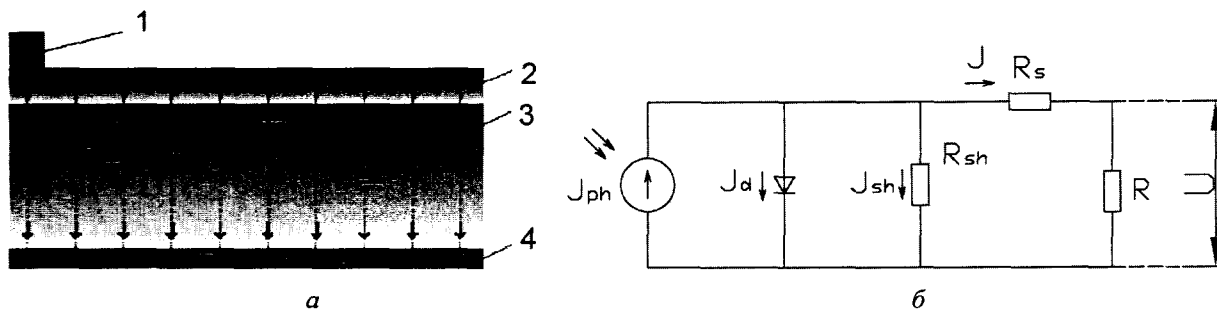


Рис. 1. Схемы ТСЭ: а – структура моделируемого ТСЭ (1 – металлическая гребенка; 2 – оконный слой; 3 – CIZS-слой, 4 – тыльный электрод из молибдена) [3]; б – эквивалентная схема СЭ

Выражение (1) представляет собой общую зависимость плотности тока СЭ от напряжения СЭ [10]:

$$0 = J_{ph} - J_0 \left( \exp\left(\frac{q(U + JR_s)}{mkT}\right) - 1 \right) - \frac{U + JR_s}{R_{sh}} - J, \quad (1)$$

где  $J_{ph}$  – плотность фототока;  $J_0$  – плотность тока насыщения;  $m$  – показатель идеальности;  $U$  – значение напряжения.

Значение  $U$  в выражении (1) изменяется от 0 до  $U_{oc}$  (напряжение холостого хода), что будет давать значениям плотности тока от  $J_{sc}$  (ток короткого замыкания) до 0 соответственно. Наибольший интерес при построении ВАХ ТСЭ представляет точка максимальной мощности. Точка максимальной мощности  $P_m$ , при известных  $U_{oc}$  и  $J_{sc}$ , фактически определяет КПД СЭ. Выражение (2) позволяет вычислить коэффициент заполнения  $ff$ , а выражение (3) – получить КПД СЭ при известных  $P_m$ ,  $U_{oc}$ ,  $J_{sc}$ :

$$ff = \frac{U_m J_m}{U_{oc} J_{sc}}, \quad (2)$$

где  $U_m$ ,  $J_m$  – напряжение и плотность тока в точке максимальной мощности;

$$\eta = \frac{ff U_{oc} J_{sc}}{P}, \quad (3)$$

где  $\eta$  – КПД СЭ;  $P$  – мощность излучения, падающая на единицу площади.

Общая выходная вольт-амперная характеристика  $J(U)$  получалась путем соответствующего суммирования ВАХ элементарных участков с учетом трех компонент резистивных потерь в целом элементе. Использование выражений (1), (2), (3) позволяет получить зависимости КПД СЭ от температуры,  $R_{sh}$ ,  $R_s$ , ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ).

Освещенность была дискретно задана. Количество падающих фотонов на единицу площади в  $1 \text{ см}^2$  за 1 с была задана для длин волн от 0,38 до 1,24 мкм с шагом 0,02 мкм. Был также задан спектр падающего излучения в этом интервале длин волн, близкий к спектру излучения Солнца AM 1,5. Коэффициенты поглощения были заданы для всех веществ соединения для лучшего соответствия реальным значениям поглощения. Однако спектр поглощения соединения может изменяться с изменением состава вещества, изменения энергии запрещенной зоны. Этот интервал был выбран исходя из того, что CIZS СЭ имеют заметную квантовую эффективность только для диапазона длин волн 0,35–1,2 мкм. Температура для этого случая и для всех остальных расчетов была принята равной 300 К. Были также учтены дефектные состояния донорных и акцепторных уровней, описываемых распределением Гаусса.

Выполнение расчета процессов генерации и рекомбинации носителей требует решения системы уравнений, включающих уравнение Пуассона (4), уравнения непрерывности (5)–(6) и уравнения для плотностей тока (7)–(8):

$$\frac{d}{dx} \left( -\varepsilon(x) \frac{dV}{dx} \right) = q [p(x) - n(x) + Nd^+(x) - Na^-(x)]; \quad (4)$$

$$\frac{d}{dx} J_p = q(G(x) - R(x)); \quad (5)$$

$$\frac{d}{dx} J_n = q(R(x) - G(x)); \quad (6)$$

$$J_p = q\mu_p \left( \frac{dE_{fp}}{dx} \right); \quad (7)$$

$$J_n = q\mu_n n \left( \frac{dE_{fn}}{dx} \right); \quad (8)$$

где  $x$  – координата вдоль оси  $OX$ ;  $V$  – потенциал;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость вещества;  $n$  и  $p$  – концентрации свободных электронов и дырок;  $q$  – заряд электрона;  $Nd^+$  и  $Na^-$  – концентрации ионизированных доноров и акцепторов в веществе;  $J_p$  и  $J_n$  – плотности дырочного и электронного токов;  $R(x)$  – чистая скорость рекомбинации, вытекающая из рекомбинации зона-зона (непосредственная рекомбинация) и рекомбинация типа Шокли – Рида – Холла (непрямая рекомбинация);  $G(x)$  – оптическая скорость генерации носителей;  $\mu_n$  – подвижность электронов;  $\mu_p$  – подвижность дырок;  $E_{fp}$  и  $E_{fn}$  – энергия квазиуровней Ферми.

Уравнения (4)–(7) необходимо решить одновременно в каждой точке координаты  $x$ . Независимыми переменными в уравнениях являются значения  $V(x)$ ,  $E_{fp}(x)$  и  $E_{fn}(x)$  или  $V(x)$ ,  $n$  и  $p$ . Из-за нелинейной связи переменных  $V(x)$ ,  $n(x)$  и  $p(x)$  невозможно аналитическое решение данной системы уравнений. Для этого необходимо воспользоваться численными методами, такими как метод Ньютона и Ньютона – Рафсона. Решение системы уравнений требует задания граничных условий. Они выражаются, используя уровень вакуума и значения тока на контактах. Их можно выразить в следующем виде:

$$V(0) = V_0 - U; \quad (9)$$

$$V(L) = 0; \quad (10)$$

$$J_p(0) = -qS_{p0} (p_0(0) - p(0)); \quad (11)$$

$$J_p(L) = qS_{pL} (p(L) - p_0(L)); \quad (12)$$

$$J_n(0) = -qS_{n0} (n(0) - n_0(0)); \quad (13)$$

$$J_n(L) = -qS_{nL} (n_0(L) - n(L)); \quad (14)$$

где  $x = 0$  относится к стороне структуры, облучаемой излучением, а  $x = L$  – к стороне структуры, граничащей с подложкой;  $V_0$  – значение потенциала при термодинамическом равновесии;  $U$  – напряжение смещения;  $p_0(0)$  и  $p_0(L)$  – населенность дырок в валентной зоне при  $x = 0$  и  $x = L$ ;  $n_0(0)$  и  $n_0(L)$  – населенность электронов в зоне проводимости при  $x = 0$  и  $x = L$  в термодинамическом равновесии;  $p(0)$  и  $p(L)$  – концентрация дырок в рабочих условиях при  $x = 0$  и  $x = L$ ;  $n(0)$  и  $n(L)$  – концентрация электронов в рабочих условиях при  $x = 0$  и  $x = L$ ;  $S_{p0}$ ,  $S_{pL}$ ,  $S_{n0}$ ,  $S_{nL}$  – эффективные скорости поверхностной рекомбинации при  $x = 0$  и  $x = L$  для дырок и электронов соответственно. Для решения системы уравнений область от 0 до  $L$  разбивается сеткой с переменным шагом (для учета быстрых изменений). Параметры модели Mo/CIZS/CdS/ZnO приведены в таблице.

Параметры модели Mo/CIZS/CdS/ZnO

Значения параметров вещества на границах поглощающего слоя			
	Передний контакт ( $x = 0$ мкм)		Тыльный контакт ( $x = 3,1$ мкм)
Скорость поверхностной рекомбинации электронов	10 <sup>7</sup> см/с		10 <sup>7</sup> см/с
Скорость поверхностной рекомбинации дырок	10 <sup>7</sup> см/с		10 <sup>7</sup> см/с
Коэффициент отражения	0,03		0,8
Свойства слоев			
Слой	i-ZnO	CdS	CIZS
Толщина	50 нм	30 нм	3000 нм
Диэлектрическая проницаемость	9	10	13,6
Подвижность электронов	18 см <sup>2</sup> /(В·с)	6 см <sup>2</sup> /(В·с)	80 см <sup>2</sup> /(В·с)
Подвижность дырок	4,5 см <sup>2</sup> /(В·с)	1,5 см <sup>2</sup> /(В·с)	20 см <sup>2</sup> /(В·с)
Концентрация носителей	$Nd = 10^{18}$ см <sup>-3</sup>	$Nd = 3,54 \cdot 10^{17}$ см <sup>-3</sup>	$Na = 3,01 \cdot 10^{16}$ см <sup>-3</sup>

**2. Результаты и их обсуждение.** Было проведено исследование влияния ширины запрещенной зоны, толщины CIZS-слоя, значения последовательного и шунтирующего сопротивлений на важнейшие параметры СЭ, такие как напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, коэффициент заполнения и КПД. Значения параметров варьировались в пределах, исходя из возможности разумного их изменения в реальных элементах. Шаг брался переменный, более частый в точках перегиба и сильного изменения значений. На рис. 2 представлены зависимости основных параметров СЭ от ширины запрещенной зоны. Изменение концентрации цинка в CIZS-пленке позволяет регулировать ширину запрещенной зоны [6, 9], поэтому эти же графики одновременно отображают зависимость основных параметров с изменением концентрации цинка в поглощающем слое.

Из графиков видно, что напряжение холостого хода растет с повышением ширины запрещенной зоны от значения 0,5 В до значений, превышающих 0,9 В при  $E_g$ , достигающих значений 1,4 эВ. С увеличением ширины запрещенной зоны плотность тока короткого замыкания уменьшается. Это объясняется уменьшением длины отсечки и меньшим поглощением в длинноволновой области. Коэффициент заполнения увеличивается до  $E_g = 1,4$  эВ. Это связано с уменьшением тока короткого замыкания и повышением напряжения холостого хода, что приводит к улучшению формы кривой. КПД зависит от всех перечисленных выше факторов. В результате проведенных расчетов можно оценить оптимум, который для данного материала находится в интервале  $E_g = 1,2-1,3$  эВ. Стоит отметить, что рассчитанные значения очень близки к используемым в ТСЭ слоям CIGS с максимальными на данный момент КПД [3, 11].

Было проведено исследование влияния толщины слоя CIZS на работу ТСЭ. Толщина изменялась в диапазоне от 50 до 3000 нм. Толщина слоя является объектом первостепенной важности, поскольку ее изменение сказывается не только на значении поглощенного света, но и, как видно из рис. 1, а, на значении  $R_{sh}$ , которое в свою очередь, согласно выражению (1), ведет к изменению

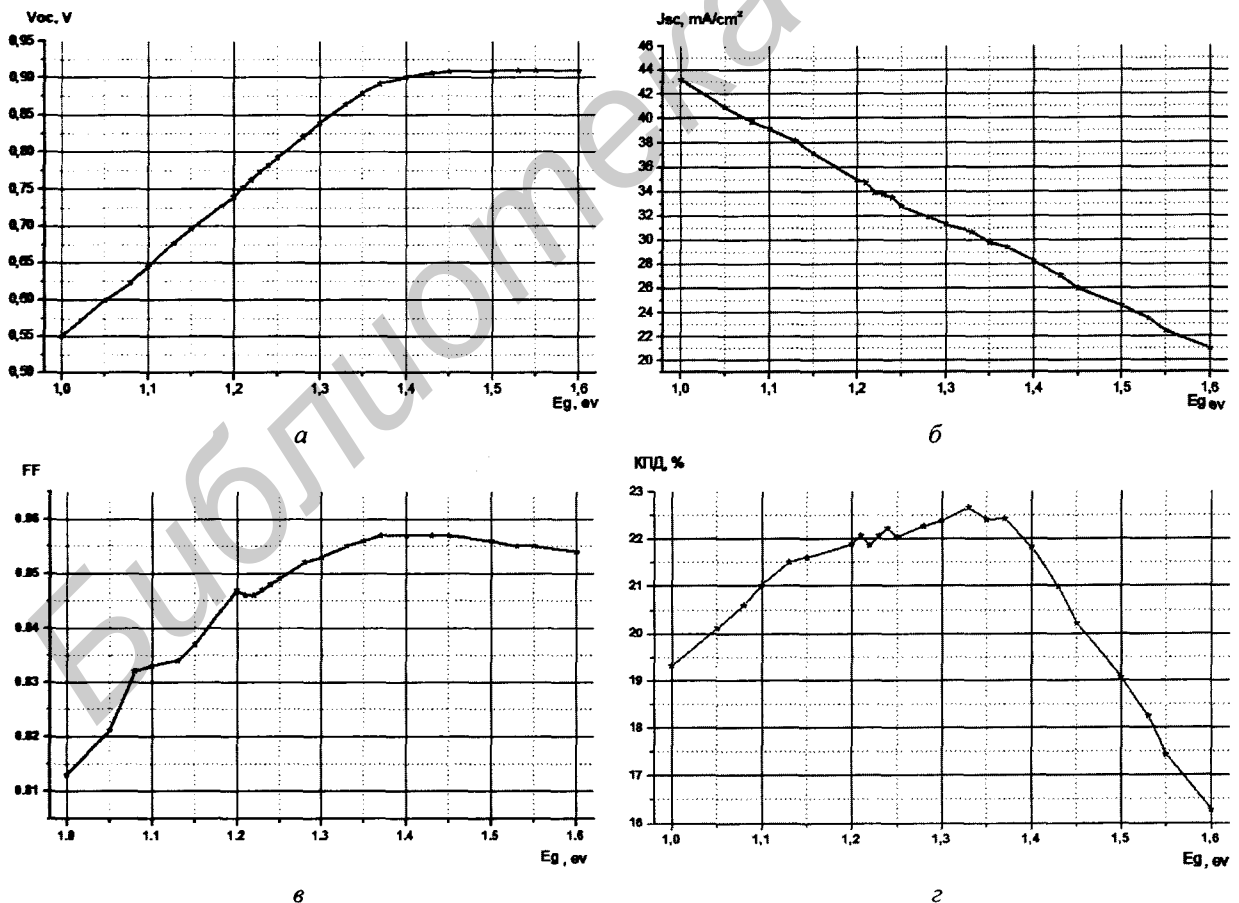


Рис. 2. Зависимости параметров ТСЭ от ширины запрещенной зоны: а – напряжения холостого хода; б – тока короткого замыкания; в – коэффициента заполнения; г – КПД СЭ

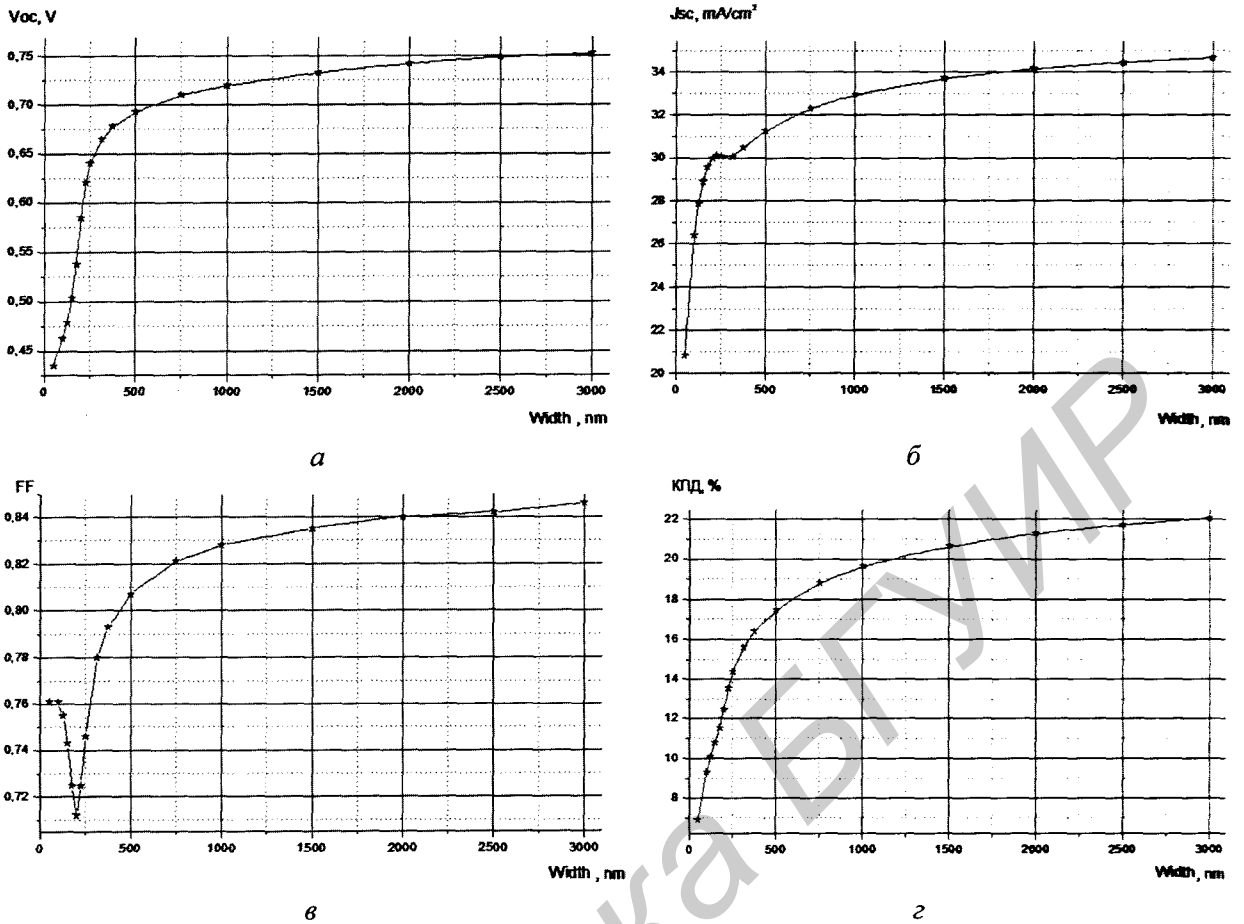


Рис. 3. Зависимости параметров ТСЭ от толщины поглощающего слоя: *а* – напряжения холостого хода; *б* – тока короткого замыкания; *в* – коэффициента заполнения; *г* – КПД СЭ

ВАХ ТСЭ и, как следствие, КПД. Результаты расчетов приведены на рис. 3. КПД резко повышается при увеличении толщины слоя CIZS до значений 1000 нм. Из выражения (3) видно, что общий КПД растет прямо пропорционально увеличению  $ff$ ,  $U_{oc}$ ,  $J_{sc}$ . Так как все рассмотренные характеристики растут с увеличением толщины поглощающего слоя, то можно сделать вывод о том, что тонкие CIZS менее 1000 нм не могут в достаточной степени эффективно улавливать излучение, что приводит к общей неэффективности работы ТСЭ.

Было проведено исследование влияния последовательного и шунтирующего сопротивления на работу СЭ. На основании полученных ВАХ вычислялись точки максимальной мощности, а далее – значения КПД. Графики зависимости КПД от  $R_s$  и  $R_{sh}$  приведены на рис. 4.

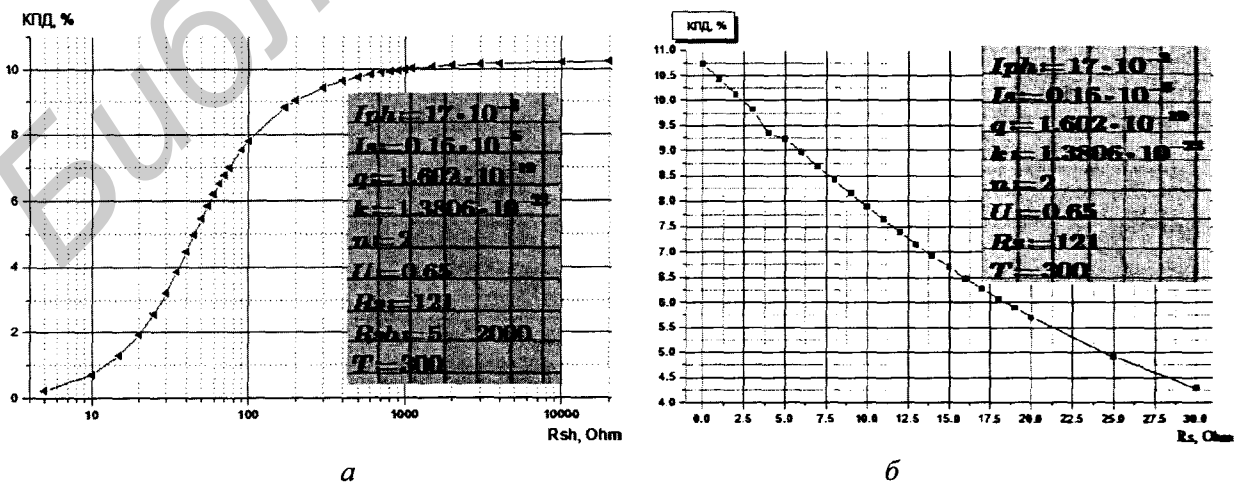


Рис. 4. Зависимости КПД от последовательного (*а*) и параллельного (*б*) сопротивления

Шунтирующее сопротивление оказывает большое влияние на КПД только примерно до 1 кОм. Дальнейшее его увеличение слабо влияет на форму ВАХ и, как следствие, на КПД. Однако сопротивление менее 100 Ом значительно снижает КПД вследствие паразитных утечек через дефекты. Как и ожидалось, последовательное сопротивление сильно уменьшает КПД согласно закону Ома, поэтому для повышения эффективности необходимо его как можно сильнее снижать.

**Заключение.** Таким образом, исходя из приведенных данных, наиболее оптимальными электрофизическими параметрами CIZS для ТСЭ при прочих заданных являются следующие:  $E_g$  – оптимум в интервале 1,2–1,3 эВ; толщина слоя не менее 1 мкм;  $R_{sh} > 1$  кОм, до 100 Ом происходит очень значительное снижение эффективности;  $R_s$  необходимо снижать и стремиться обеспечивать соотношение параллельного к последовательному сопротивлению не менее чем 30 к 1 из-за сильных омических потерь.

## Литература

1. 1997 Annual Report. UNSW Photovoltaic Special Research Centre, University of New South Wales, Sidney, Australia, 1997.
2. Datasheet // Stion Corporation [Electronic resource]. 2013. Mode of access: [http://www.stion.com/wp-content/uploads/2013/02/300-003-000-Rev-B\\_Product-Data-Sheet-STN-Module-125-140-1.pdf](http://www.stion.com/wp-content/uploads/2013/02/300-003-000-Rev-B_Product-Data-Sheet-STN-Module-125-140-1.pdf). – Date of access: 02.10.2013.
3. Goodrich A., Woodhouse M., Noufi R. et al. // 35rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference. San Diego, California, 2011. P. 45–50.
4. Rud Yu. V., Gremenok V. F., Rud V. Yu. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 2001. Vol. 188, N 3. P. 1077–1085.
5. Durante C. A., Wasim S. M., Hernandez E. // Cryst. Res. Technol. 1996. Vol. 31, special iss. 2. P. 241–246.
6. Цырельчук И. Н., Хорошко В. В., Гременок В. Ф., Мишута В. А. // Проблемы физики, математики и техники. 2013. № 1 (14). С. 33–36.
7. Mullan C. A., Yakushev M. V., Kiely C. J. et al. // Phil. Mag. A. 1996. Vol. 73, N 8. P. 1131–1145.
8. Yakushev M. V., Tashlykov I. S., Tomlinson R. D. et al. // Material Science Forum. 1997. Vol. 171. P. 248–249.
9. Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Гременок В. Ф. и др. // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39, вып. 9. С. 1070–1074.
10. Гременок В. Ф., Тиванов М. С., Залесский В. Б. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов. Минск, 2007.
11. Ward J. S., Ramanathan K., Hasoon F. S. et al. // Progress in Photovoltaics: Research and Application. 2012. Vol. 10. P. 41–46.

V. V. KHOROSHKO, I. N. TSYRELCHUK, V. F. GREMENOK, V. B. ZALESSKI, A. A. KHODIN

### $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$ ABSORBER LAYER CHARACTERISTICS OPTIMIZATION FOR THIN-FILM SOLAR CELLS

#### Summary

The influence of the physical parameters of  $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$  films on the characteristics of Mo/ $Cu_xIn_xZn_{2-2x}Se_2$ /CdS/ZnO thin-film solar cells were investigated. The model developed is based on one-dimensional drift-diffusion approach using the Poisson's equation and continuity equations for electrons and holes. It taking into accounts the buffer layer effect, zone bending and recombination at grain boundaries and other defects.