

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

© Л.А. Косяченко<sup>¶</sup>, Е.В. Грушко

Черновицкий национальный университет,  
58012 Черновцы, Украина

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

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

## 1. Введение

В течение последних 10–15 лет CdS/CdTe-гетероструктура рассматривается одной из самых перспективных для полупроводниковой солнечной энергетики [1–3]. Достигнутый коэффициент полезного действия лабораторных образцов тонкопленочных CdS/CdTe-солнечных элементов на стеклянной подложке с прозрачным проводящим покрытием ITO или(и) SnO<sub>2</sub> составляет 16.5% [4–7], а у модулей большой площади (более 0.5 м<sup>2</sup>) — около 10% [8,9]. Несмотря на многолетние усилия ученых и технологов, даже рекордная эффективность солнечных элементов такого типа значительно уступает теоретическому пределу 28–30% [10]. Одна из причин такого положения дел состоит, по-видимому, в том, что влияние всех основных параметров используемых материалов и самой CdS/CdTe-диодной структуры на процесс фотоэлектрического преобразования в большинстве опубликованных работ не рассматривается в комплексе.

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

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

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

## 2. Вольт-амперная характеристика CdS/CdTe-гетероструктуры

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

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

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

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

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

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

<sup>¶</sup> E-mail: lakos@chv.ukrpack.net

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\phi(x, V) = (\phi_0 - qV) \left(1 - \frac{x}{W}\right)^2, \quad (7)$$

$$W = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 (\phi_0 - qV)}{q^2 (N_a - N_d)}}, \quad (8)$$

где  $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника,  $\varepsilon_0$  — электрическая постоянная,  $\phi_0$  — высота барьера в равновесии со стороны полупроводника ( $\phi_0 = aV_{bi}$ , где  $V_{bi}$  — диффузионный потенциал),  $N_a - N_d$  — концентрация некомпенсированных акцепторов в слое CdTe.

#### 4. Ток неосновных носителей в CdS/CdTe-гетероструктуре

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

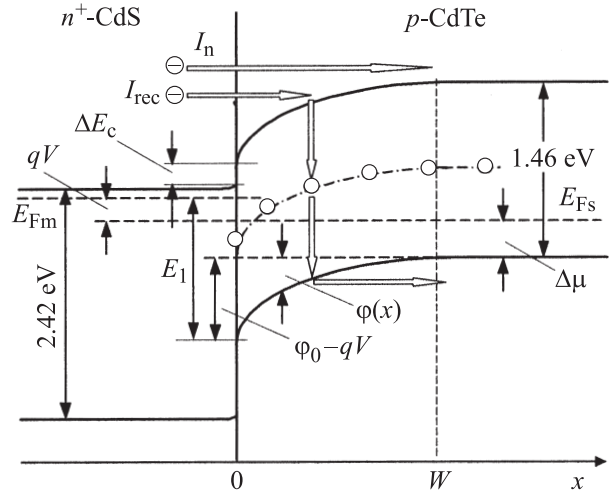


Рис. 1. Энергетическая диаграмма CdS/CdTe-гетероперехода при прямом смещении. Показаны переходы электронов, соответствующие рекомбинационному  $I_{rec}$  и надбарьерному  $I_n$  токам.

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

Поэтому при низких прямых смещениях доминирующим механизмом переноса заряда является рекомбинация в обедненном слое (ток  $I_{rec}$  на рис. 1). Однако при приближении  $qV$  к  $\phi_0$  надбарьерный ток становится, в конце концов, сравнимым с рекомбинационным и затем превышает его благодаря более резкой зависимости от напряжения.

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

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

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

## 5. Сопоставление с экспериментальными данными

Подложкой в исследованных солнечных элементах служили стеклянные пластины с полупрозрачным проводящим слоем  $\text{SnO}_2+\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO). Слой CdS толщиной 0.1 мкм наносился методом химического осаждения из раствора (chemical bath deposition), а слой CdTe (4–5 мкм) — сублимацией в закрытом объеме (close-space sublimation). Омический контакт с CdTe создавался термическим напылением Ni в вакууме ( $10^{-6}$  Торр) при температуре подложки 150–200°C после предварительной обработки поверхности CdTe ионами аргона с энергией  $\sim 500$  эВ. В условиях солнечного облучения AM1.5 плотность тока короткого замыкания была близкой к 18 мА/см<sup>2</sup>, напряжение холостого хода составляло  $\sim 0.85$  В, коэффициент полезного действия — около 7%<sup>1</sup>.

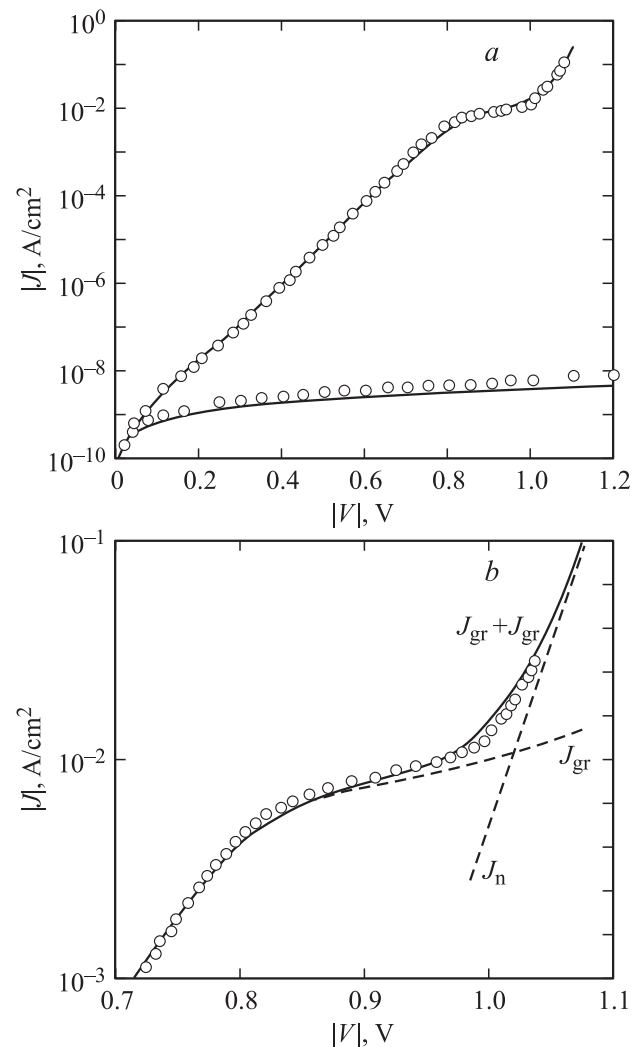
На рис. 2 представлена вольт-амперная характеристика тонкопленочной CdS/CdTe-гетероструктуры, которая отражает довольно общие ее черты. На прямой ветви имеется протяженный участок (в пределах 6 порядков), где выполняется зависимость  $I \propto \exp(qV/nkT)$  при  $n = 1.92$ . В области больших плотностей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

Обратный ток демонстрирует сублинейную зависимость от напряжения на уровне довольно низкой величины  $J = 10^{-9} - 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>, что свидетельствует о довольно высоком качестве CdS/CdTe-гетероструктуры и отсутствии сколько-нибудь заметного ее шунтирования. В соответствии с изложенным плотность темнового тока в CdS/CdTe-гетероструктуре (выражение (1)) следует представить суммой генерационно-рекомбинационной и надбарьерной компонент, определяемых выражениями (4) и (9):

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

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

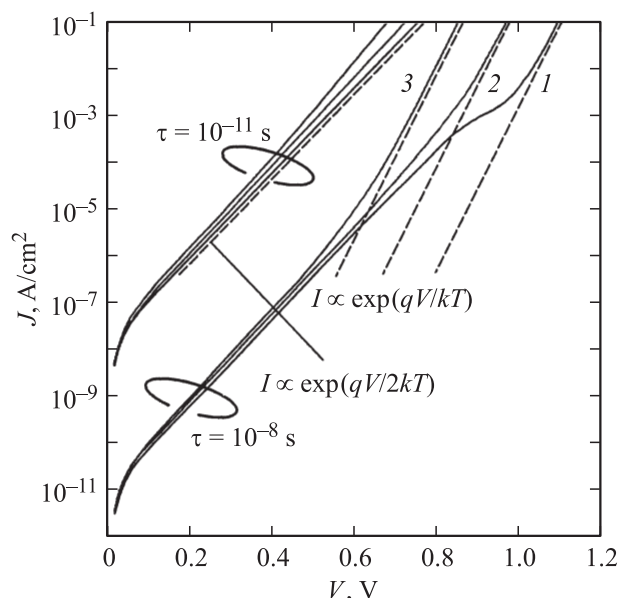
<sup>1</sup> Мы ставили целью выяснить причины наблюдаемой довольно низкой фотоэлектрической эффективности CdS/CdTe-гетероструктуры, а не продемонстрировать высокоэффективный солнечный элемент.



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

дает  $\Delta\mu = 0.031$  эВ), энергия ионизации генерационно-рекомбинационного центра  $E_t = 0.73$  эВ (величина  $E_t$  определяет коэффициент выпрямления), высота барьера  $\phi_0$  и концентрация некомпенсированных акцепторов  $N_a - N_d$  были приняты равными 1.13 эВ и  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> соответственно. Как видно из рис. 2,  $I-V$ -характеристика, рассчитанная по формуле (10) с учетом (4)–(9), очень хорошо согласуется с результатами измерений как прямого, так и обратного токов.

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



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

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

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

Если удельное сопротивление CdTe-слоя составляет  $10^2$ – $10^3$  Ом·см, при плотностях тока 15–20 мА/см $^2$  преобладает надбарьерное прохождение электронов, так как  $\phi_0$  уменьшается из-за увеличения  $\Delta\mu$ . Таким обра-

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

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

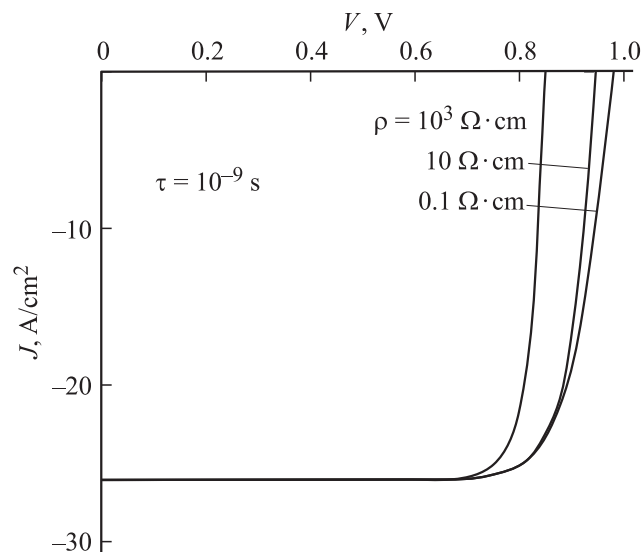
Рассмотрим эффективность фотоэлектрического преобразования излучения, игнорируя оптические потери, обусловленные отражениями от границ раздела и поглощением в прозрачном слое и пленке CdS.

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

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

Высота барьера со стороны полупроводника в равновесии  $\varepsilon_0 = qV_{bi}$ , необходимая для расчетов, найдена как разность энергий  $E_1$  и  $\Delta\mu$ , показанных на рис. 1. Энергия  $E_1$  равна ширине запрещенной зоны CdTe за вычетом двух величин: разрыва зоны проводимости  $\Delta E_c$  на границе раздела CdS–CdTe и расстояния уровня Ферми от дна



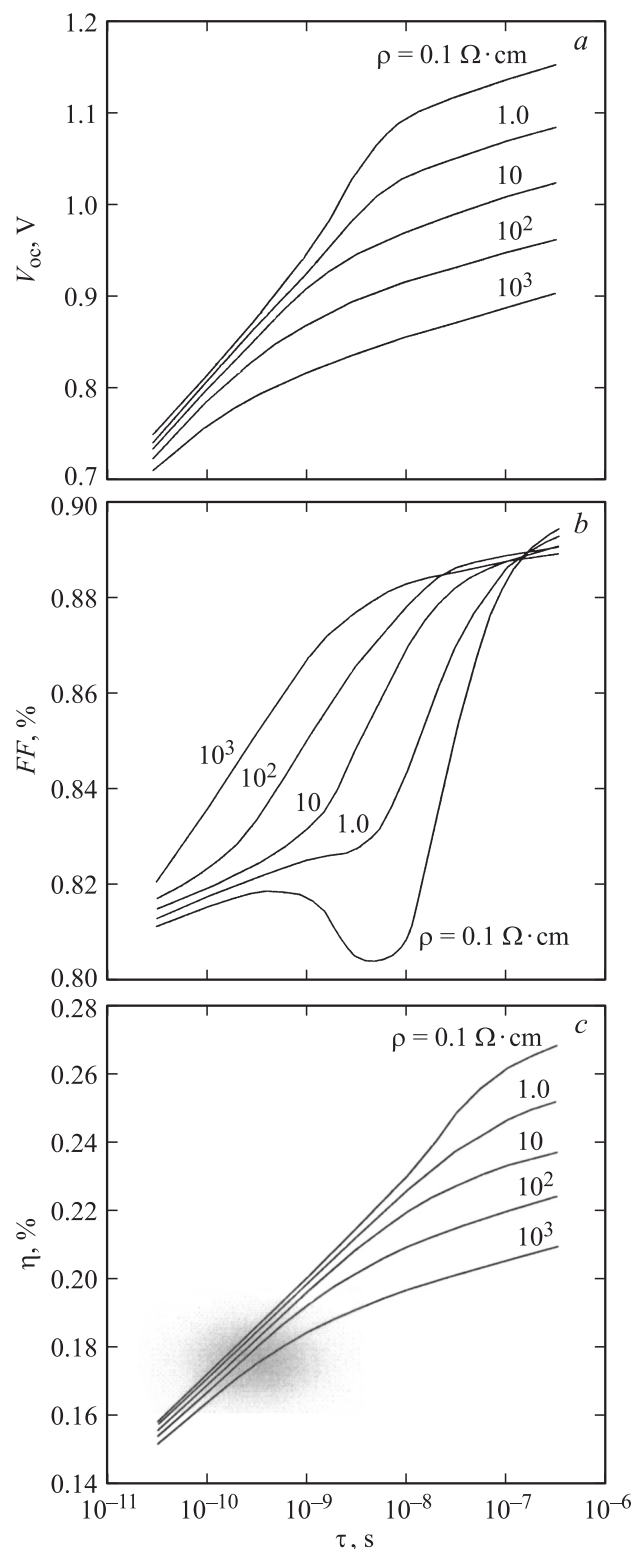


**Рис. 4.** Вольт-амперная характеристика CdS/CdTe-гетероструктуры в условиях солнечного облучения AM1.5 ( $J_{sc} = 26 \text{ мА/см}^2$ ), рассчитанная при времени жизни носителей  $10^{-9} \text{ с}$  и различном удельном сопротивлении поглощающего p-CdTe-слоя.

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

## 7. Заключение

Исследовано влияние удельного сопротивления  $\rho$  и времени жизни носителей заряда  $\tau$  в CdS/CdTe-гетероструктуре на напряжение холостого хода  $V_{oc}$ , фактор заполнения  $FF$  и коэффициент полезного действия  $\eta$  солнечного элемента. Согласно полученным результатам, для значений  $\tau = 10^{-10} - 10^{-9}$  с при  $\rho = 10^{-1} - 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  коэффициент полезного действия солнечного элемента находится в пределах 17–19%, что соответствует эффективности лучших тонкопленочных CdS/CdTe-солнечных элементов с поглощающим слоем CdTe толщиной 5 мкм. Из полученных результатов следует, что, совершенствуя слои и тем самым увеличивая время жизни носителей  $\tau$ , можно заметно повысить  $V_{oc}$ ,  $FF$  и  $\eta$ . При увеличении  $\tau$ , например, до  $\tau = 10^{-8}$  с, значение  $\eta$  при  $\rho = 0.1 - 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  возрастает до 20–23%. Дальнейшее продвижение  $\eta$  в направлении теоретического предела возможно при увеличении  $\tau$  до  $10^{-7} - 10^{-6}$  с (25–27% при условии, что  $\rho = 0.1 - 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ). Повышение  $\eta$  до 28–30% возможно только при  $\tau \geq 10^{-6}$  с и увеличении толщины поглощающего слоя от 5 до 10–20 мкм и даже больше. При этом плотность тока короткого замыкания возрастает до максимально возможной величины 28–29 мА/см<sup>2</sup> [11].

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

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

## Список литературы

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

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

Редактор Л.В. Беляков

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

L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko

Chernivtsi National University,  
58012 Chernivtsi, Ukraine

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