

РАСЧЕТ ПОГЛОЩАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ СОЛНЕЧНОГО ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ НА ОСНОВЕ $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

Введение

В условиях быстрого развития солнечной энергетики на первый план выходит повышение эффективности солнечных фотопреобразователей, снижение удельного расхода материалов и, в итоге, уменьшение стоимости единицы произведенной электроэнергии.

Моделирование с использованием аналитических и численных средств – необходимый этап в проектировании и разработке электронных устройств, что позволяет получить оптимальную конструкцию прибора и спрогнозировать его дальнейшую модернизацию по улучшению важнейших характеристик и параметров.

В настоящее время в производстве солнечных элементов (СЭ) используют гетеропереходы на основе кристаллического кремния (с-Si) и гидрогенизированного аморфного кремния (a-Si:H), теллурида кадмия (CdTe) и диселенида индия (CuInSe_2 – CIS), диселенида галлия (CuGaSe_2 – CGS), а также твердых растворов $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ – CIGS и др.

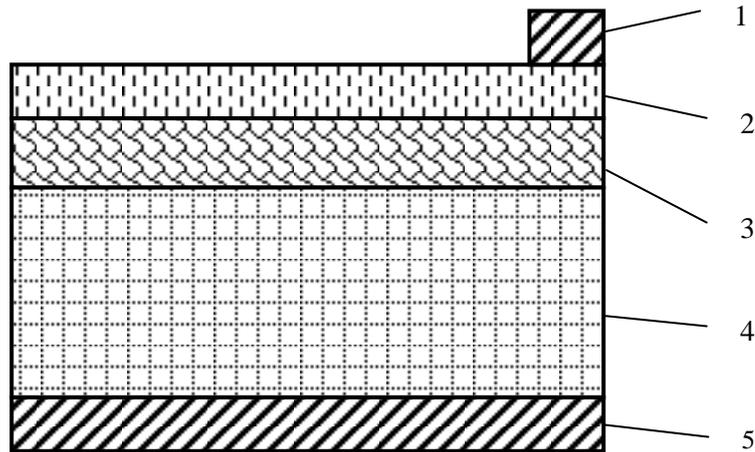
Растущий интерес к тонкопленочным структурам связан с необходимостью экономии дорогостоящих материалов (Ga, In), уменьшения габаритных размеров, веса и упрощения обслуживания фотопреобразователей. В этом направлении можно выделить пленочные структуры CIS, CGS и CIGS, которые, несмотря на использование дефицитных Ga и In, интенсивно исследуются многими фирмами-разработчиками солнечных элементов. Основными аргументами являются высокий коэффициент поглощения, малая токсичность (в отличие от соединений Cd и Te), возможность варьирования ширины запрещенной зоны в пределах 1,04 – 1,7 эВ. Максимальная эффективность фотоэлектрического преобразования халькогенидных СЭ неконцентрированного солнечного элемента составляет 20,4 % [1]. Этот результат получен с помощью фотопреобразователя на основе CIGS, сформированного на гибкой полимерной подложке. Ожидается, что дальнейшее повышение эффективности СЭ на основе CIGS возможно путем оптимизации составов и отработки технологий буферных слоев и тыльных контактов в структуре СЭ, а также создания тандемных тонкопленочных халькогенидных СЭ. Тандемные СЭ могут быть созданы с использованием комбинации слоев CGS и CIS.

Эффективность фотопреобразователя в основном зависит от поглощательной способности материала в диапазоне 0,3 – 1,4 мкм, соответствующем максимуму солнечного излучения. Таким образом, исследования поглощательной способности материалов CGS, CIS и CIGS, а также тандемных структур на их основе представляются достаточно актуальными.

Конфигурация фотопреобразователя

Очевидно, выбор исходной конфигурации гетероперехода необходимо обосновать с точки зрения оптимизации соотношения удельной (на единицу площади) поглощательной способности структуры и удельного расхода соответствующих материалов (в конечном счете – их себестоимости).

Фотопреобразователь представляет собой гетеропереход на основе тонкого буферного слоя сильнолегированного полупроводника и сравнительно толстого активного слоя. Кроме того, используется ряд дополнительных слоев (контактная сетка, антиотражающее покрытие, контактный слой и др.). Для расчетов выбрана упрощенная структура фотопреобразователя, включающая основные функциональные материалы (рис. 1). По сравнению с используемой в настоящее время типичной конструкцией СЭ [2] при моделировании не учитывались потери в верхнем прозрачном контакте (ZnO:Al), просветляющем покрытии (80 нм MgF_2) и контактной сетке (Ni 50 нм/ Al 1 – 3 мкм).



1 – фронтальный контакт, 2 – слой $ZnO;Zn_{1-x}Mg_xO$, 3 – буферный слой (CdS , In_xS_y , ZnS , $ZnSe$ и др.), 4 – основной поглощающий слой CIS или CIGS, 5 – тыльный контакт (Mo 0,5 – 3 мкм)

Рис. 1. Структура исследуемого фотопреобразователя

Методика расчета поглотительной способности

Поглотительная способность многослойной структуры (доля поглощенного излучения по отношению к падающему) зависит от ряда факторов. К ним можно отнести текстуру поверхностей раздела (коэффициенты отражения с учетом поляризации и угла падения света), свойства материалов слоев (коэффициенты поглощения и преломления), толщины слоев.

Изучение влияния первого из перечисленных факторов выходит за рамки данной работы. Будем считать поверхность фотопреобразователя идеально плоской, пренебрегаем отражением ($R = 0$), полагаем, что излучение падает по нормали к поверхности.

Для расчета поглотительной способности рассматриваемой структуры будем учитывать только поглощение солнечной энергии слоями 3 и 4 (рис. 1). Влияние фронтального контакта можем учесть непосредственно путем расчета отношения площади контакта (1) к общей площади фотопреобразователя. Поглощением же слоя 2 можно пренебречь из-за большой ширины запрещенной зоны материала (для ZnO – 3,3 эВ) и прозрачности в практически всем диапазоне излучения.

Методику расчета поглотительной способности возьмем из [3, 4].

Поглотительная способность многослойной структуры (доля поглощенного излучения по отношению к падающему) зависит от ряда факторов. К ним можно отнести текстуру поверхностей раздела (коэффициенты отражения с учетом поляризации и угла падения света), свойства материалов слоев (коэффициенты поглощения и преломления), толщины слоев.

Изучение влияния первого из перечисленных факторов выходит за рамки данной работы. В ходе расчетов пренебрегаем отражением ($R = 0$) и считаем, что излучение падает по нормали к поверхности.

В расчетах принималось во внимание, что общий спектральный диапазон поглощения указанных материалов лежит в пределах 300 – 1400 нм (нижняя граница определяется «обрезом» стандартного спектра AM1.5 (рис. 2), верхняя – границей чувствительности слоя CIS). Диапазон разбивался на n поддиапазонов (для обеспечения достаточной точности расчета $n > 30$, ширина спектрального поддиапазона $\Delta\lambda$ менялась в зависимости от гладкости функций $F_k, \alpha 1_k, \alpha 2_k$).

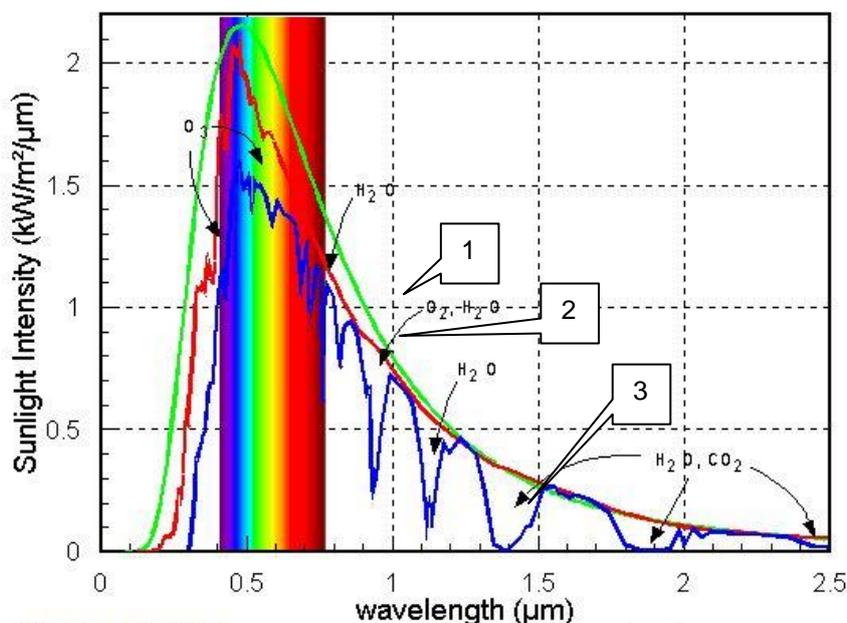
Необходимо преобразовать мощность солнечного излучения (представлена на рис. 2) в поток квантов (световой поток). Разделив мощность излучения на энергию одного кванта k -го поддиапазона, получим искомый световой поток. Для солнечных фотопреобразователей важна трансформация солнечного излучения в электрический ток (каждый квант в идеале

рождает пару электрон-дырка), что требует учета конверсионной эффективности преобразователя. Для данного диапазона спектра считаем, что один квант независимо от энергии рождает одну пару носителей. В отличие от работы [3] в формуле (1) для расчета поглощательной способности k -го поддиапазона вместо частоты использована длина волны излучения λ_k .

В этом случае, воспользовавшись законом Бугера, известным распределением стандартного спектра солнечного излучения AM1.5 (рис. 2), получим соотношение для расчета поглощательной способности нашего гетероперехода:

$$A = \frac{\sum_{k=1}^n [F_k \cdot \lambda_k \cdot [1 - (e^{-\alpha_{1k} \cdot d_1} \cdot e^{-\alpha_{2k} \cdot d_2})]]}{\sum_{k=1}^n [F_k \cdot \lambda_k]}, \quad (1)$$

где F_k – спектральная плотность мощности солнечного излучения, усредненная по k -му поддиапазону; λ_k – длина волны солнечного излучения, соответствующая центру k -го поддиапазона; α_{1k} – коэффициент поглощения слоя CIS или CIGS, усредненный по k -му поддиапазону; α_{2k} – коэффициент поглощения буферного слоя (CdS, In_xS_y , ZnS, ZnSe и др.), усредненный по k -му поддиапазону; d_1 – толщина слоя CIS или CIGS; d_2 – толщина буферного слоя; n – общее число поддиапазонов разбиения поглощаемого спектра излучения; k – номер поддиапазона разбиения.



1 – излучение абсолютно черного тела при $T = 6000\text{K}$, 2 – AM0, 3 – AM1.5

Рис. 2. Стандартный спектр солнечного излучения

Для расчетов воспользуемся стандартным спектром солнечного излучения AM1.5. В работе [4] приведены кривые поглощения интересующих нас материалов CGS, CIS. Для расчета поглощения материалом CIGS с различным соотношением $x = \text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ воспользуемся данными, представленными в [2]. Соответствующие кривые приведены на рис. 3, а, б. Что же касается коэффициента поглощения буферным слоем, то можно воспользоваться характером изменения зависимостей $\alpha = \alpha(\lambda)$ на рис. 3, а для прямозонных полупроводников (CdTe, CIS, CGS), размером запрещенной зоны материала и эмпирическим соотношением (2) из [5]:

$$\alpha = A(E - E_g)^2/E, \quad (2)$$

где α – коэффициент поглощения; E – энергия кванта излучения; E_g – ширина запрещенной зоны; A – некоторая постоянная.

Это позволяет построить соответствующую зависимость для $\alpha = \alpha(\lambda)$ для основных вариантов материала буферного слоя.

Исследования квантовой эффективности СЭ на основе CIGS, приведенные в [2], позволяют ограничить круг модификаций твердого раствора значением $x = 0 \dots 0,3 - 0,45$. При больших значениях x квантовая эффективность начинает резко падать (например, на 15 % для $x = 0,66$).

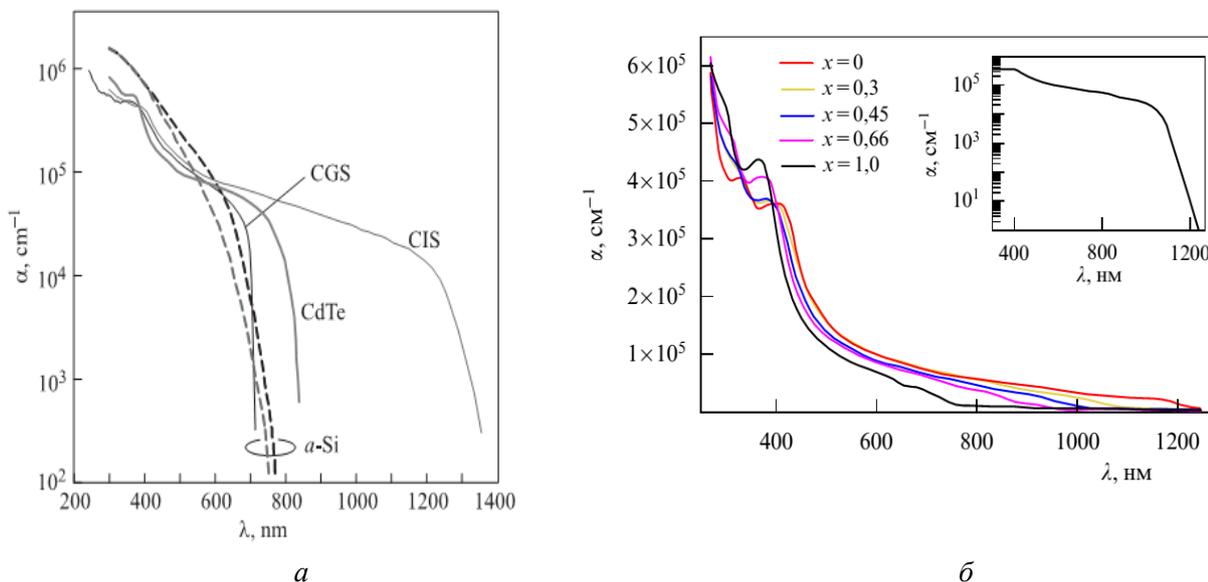


Рис. 3. Кривые поглощения материалов активного слоя CGS, CdTe, CIS (а) [3] и CIGS (б) [2]

Результаты расчетов характеристик поглощения

Расчеты выполнялись с использованием разработанной в MathCad программы. Размеры стандартной конфигурации СЭ брались из [6]. При этом толщина основного поглощающего слоя составляет 1,5 – 4 мкм, чаще всего 2,5 – 3,5 мкм. Толщина буферного слоя выбирались в пределах 10 – 80 нм, по некоторым другим данным – до 100 нм. По-видимому, эти значения считаются оптимальными по КПД. За 100 % брали мощность излучения AM1.5 в диапазоне 300 – 1400 нм (ДИ). На рис. 4 представлены зависимости поглощательной способности структуры CdS/CIS при изменении толщины основного слоя от 1 нм до 10 мкм. Видно, что толщина буферного слоя влияет на поглощение до значения толщины основного слоя 50 – 60 нм. Для стандартных значений толщины активного слоя порядка 3 мкм поглощается 96 % излучения ДИ (для CGS – 39 %). При увеличении толщины до 10 мкм получим 98,7 %, 20 мкм – 99,4 %, 50 мкм – 99,8 % (для CGS – 39,6 %).

На рис. 5 приведены расчеты поглощательной способности структуры при изменении толщины буферного слоя и нескольких значений толщины основного слоя.

Показано, что при толщине основного слоя свыше 100 нм толщина буферного слоя не влияет на поглощение в указанном диапазоне размеров.

Нижняя кривая на рис. 5 показывает фактически поглощение только буферного слоя, так как при такой толщине активного слоя его поглощение менее 1 %. Расчеты показывают, что при толщине буферного слоя более 1 мкм поглощательная способность достигает максимума (порядка 13 % для ДИ) и более не растет.

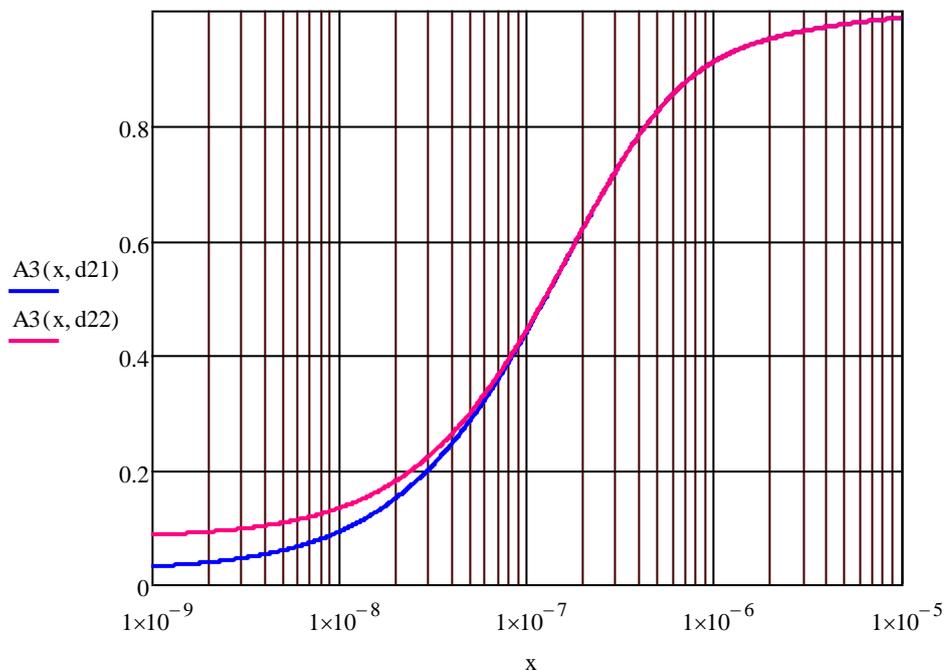


Рис. 4. Изменение поглощательной способности гетероструктуры в зависимости от толщины слоя d_1 (промежуточные кривые соответствуют значениям толщины слоя $d_2 = 10$ и 80 нм (снизу вверх))

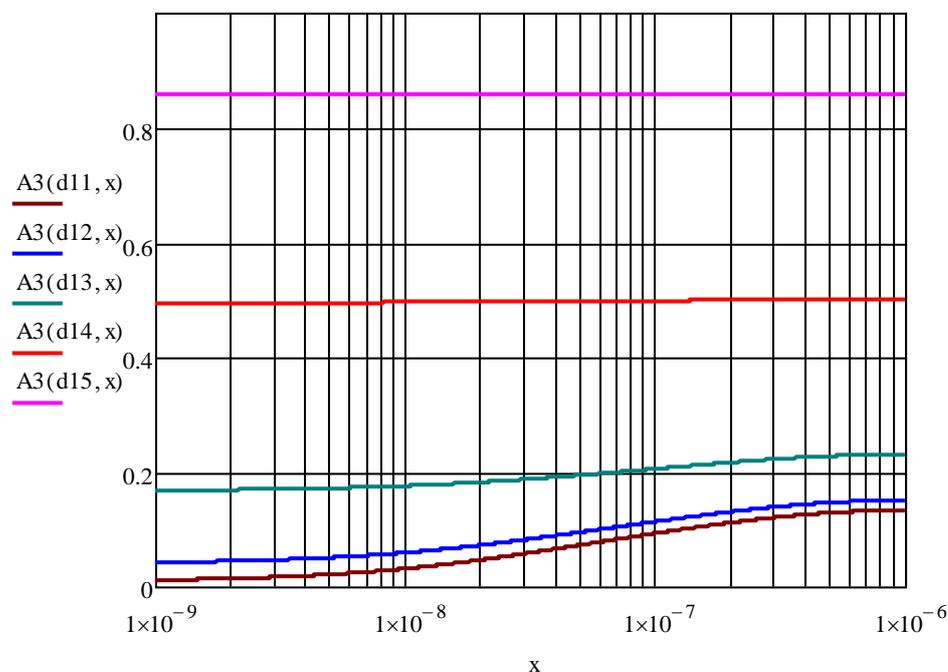


Рис. 5. Изменение поглощательной способности гетероструктуры в зависимости от толщины слоя d_2 (кривые соответствуют значениям толщины слоя $d_1 = 1, 5, 25, 125, 625$ нм (снизу вверх))

Выводы

Приведенная методика и расчеты позволяют оценить степень поглощения солнечного излучения многослойными структурами из различных материалов.

Приведенные цифры ниже публикуемых в [3, 6], где, в частности, утверждается, что толщины 1 мкм достаточно для поглощения 99% излучения. Наши расчеты показывают, что необходимо не менее 10 мкм, для 1 мкм имеем только 91% . Также очевидно, что для CIS и CGS кривые поглощения в ДИ должны существенно отличаться. Согласно проведенным расчетам рассмотренная в качестве примера гетероструктура CdS/CIS обладает максимальным КПД. Для расчетов поглощательной способности произвольной структуры необходимо знать зависимости коэффициентов поглощения материалов слоев от длины волны.

Список литературы: 1. Залесский, В.Б., Когновицкий, С.О., Луценко, Е.В. Халькогениды в солнечной энергетике // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики : сб. тр. конф., 11–14 ноября 2013 года. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – С. 202-203. 2. Новиков, Г.Ф., Гапанович, М.В. Солнечные преобразователи третьего поколения на основе Cu-In-Ga-(S,Se) // Успехи физ. наук. – 2017. – Т.187. –№2. – С.173–191. 3. Косяченко, Л.А., Грушко, Е.В., Микитюк, Т.И. Поглощательная способность полупроводников, используемых в производстве солнечных панелей // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46. – Вып. 4. – С.482-486. 4. Галат, А.Б. Поглощательная способность гетероперехода a:Si:H/c-Si солнечного фотопреобразователя // 8-я Междунар. науч. конф. «Функциональная база нанoeлектроники» : сб. науч. тр. – Харьков : ХНУРЭ, 2015. – С.139–142. 5. Luque, A., Hegedus, S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. – Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England : WILEY, 2003. – 1115p. 6. Гременок, В.Ф., Тиванов, М.С., Залесский, В.Б. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов // Альтернативная энергетика и экология. – 2009. – № 1 (69). – С .59-124.

*Харьковский национальный
университет радиоэлектроники*

Поступила в редколлегию 05.07.2017