

OPTICAL AND OPTOELECTRONIC AND RADIATION SENSORS

ОПТИЧНІ, ОПТОЕЛЕКТРОННІ І РАДІАЦІЙНІ СЕНСОРИ

УДК 538.9; 620
PACS 81.05.Dz; 81.15.-z; 85.60.Dw

ОПТИМІЗАЦІЯ ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТАНДЕМНОГО СОНЯЧНОГО ЕЛЕМЕНТА $\text{CdMgTe/Cu(In,Ga)Se}_2$

*Т. І. Микитюк¹, Л. А. Косяченко¹, Х. Mathew², І. М. Фодчук¹, В. В. Кульчинський¹,
О. Л. Маслянчук¹*

¹Чернівецький національний університет, Україна, E-mail: l.a.kosyachenko@gmail.com

²Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, México

ОПТИМІЗАЦІЯ ОПТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТАНДЕМНОГО СОНЯЧНОГО ЕЛЕМЕНТА $\text{CdMgTe/Cu(In,Ga)Se}_2$

*Т. І. Микитюк, Л. А. Косяченко, Х. Mathew, І. М. Фодчук, В. В. Кульчинський,
О. Л. Маслянчук*

Анотація. Досліджено тонкоплівкову тандемну структуру з CuInSe_2 і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ сонячними елементами і тонким електропровідним прозорим прошарком ZnTe між ними. Твердий розчин $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ ($x < 0,1$) у верхньому сонячному елементі застосовано з метою розширення забороненої зони CdTe . З вимірних спектрів пропускання верхнього сонячного елемента на ділянці спектру з низьким оптичним пропусканням, коли його періодичні зміни (осциляції) значно послаблені, знайдено криві поглинання $\alpha(\lambda)$ і ширину забороненої зони $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ (1,54 і 1,6 еВ). Оскільки коефіцієнт відбивання і осциляції у вимірних спектрах пропускання значно послаблені при оптичному контакті $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ з ZnTe , пропускання верхнього сонячного елемента при визначенні характеристик тандему можна розраховувати з малою похибкою, ігноруючи осциляції. Показано, що струми короткого замикання верхнього і нижнього сонячних елементів стають однаковими при ширині забороненої зони $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te} \sim 1,65$ еВ.

Ключові слова: тандемні CuInSe_2 і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ сонячні елементи, їх оптичні характеристики.

OPTIMIZATION OF OPTICAL CHARACTERISTICS OF CdMgTe/Cu(In,Ga)Se₂ TANDEM SOLAR CELL

*T. I. Mykytyuk, L. A. Kosyachenko, X. Mathew, I. M. Fodchuk, V. V. Kulchynsky,
O. L. Maslyanchuk*

Abstract. Thin-film tandem structure with CuInSe₂ and Cd_{1-x}Mg_xTe solar cells and thin conducting transparent ZnTe layer between them are investigated. Cd_{1-x}Mg_xTe ($x < 0,1$) in the top solar cell is used to expand the band gap of CdTe. From the measured transmission spectra of the top solar cell on the portion of the spectrum with low transmittance when periodic changes in transmittance (oscillations) significantly reduced, the absorption curves $\alpha(\lambda)$ and band gap of Cd_{1-x}Mg_xTe (1,54 and 1,6 eV) have been found. Since the reflection coefficient and the oscillations in the measured transmission spectra significantly attenuated in the case of optical contact of Cd_{1-x}Mg_xTe with ZnTe, transmission of the top solar cell of the tandem can be calculated with a small error ignoring the oscillations. It has been shown that the short-circuit currents of the top and bottom solar cells become equal with the band gap of Cd_{1-x}Mg_xTe $\sim 1,65$ eV.

Keywords: tandem CuInSe₂ i Cd_{1-x}Mg_xTe solar cells, their optical characteristics.

ОПТИМИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТАНДЕМНОГО СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА CdMgTe/Cu(In,Ga)Se₂

*Т. И. Микитюк, Л. А. Косяченко, Х. Матхев, И. М. Фодчук, В. В. Кульчинский,
О. Л. Масляничук*

Аннотация. Исследована тонкопленочная тандемная структура с CuInSe₂ и Cd_{1-x}Mg_xTe солнечными элементами и тонким проводящим прозрачным слоем ZnTe между ними. Cd_{1-x}Mg_xTe ($x < 0,1$) в верхнем солнечном элементе применен с целью расширения запрещенной зоны CdTe. Из измеренных спектров пропускания верхнего солнечного элемента на участке спектра с низким пропусканием, когда его периодические изменения (осцилляции) значительно ослаблены, найдены кривые поглощения $\alpha(\lambda)$ и ширина запрещенной зоны Cd_{1-x}Mg_xTe (1,54 и 1,6 эВ). Поскольку коэффициент отражения и осцилляции в измеренных спектрах пропускания значительно ослабляются при оптическом контакте Cd_{1-x}Mg_xTe с ZnTe, пропускание верхнего солнечного элемента при определении характеристик тандема можно рассчитывать с малой погрешностью, игнорируя осцилляции. Показано, что токи короткого замыкания верхнего и нижнего солнечных элементов становятся одинаковыми при ширине запрещенной зоны Cd_{1-x}Mg_xTe $\sim 1,65$ эВ.

Ключевые слова: тандемные CuInSe₂ и Cd_{1-x}Mg_xTe солнечные элементы, их оптические характеристики.

Вступ

Упродовж останніх десятиліть швидко розвивається тонкоплівкова фотовольтаїка з меншими затратами матеріалу і вищою продуктивністю виробництва порівняно з традиційною технологією на кремнієвих пластинах. Об'єми виробництва тонкоплівкових модулів на основі CdTe і напівпровідникового твердого розчину Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) наразі сягають гігаватного рівня. Ефективність фотоелектричного перетворення в CdTe- і CIGS-модулях великої площі при масовому виробництві становить 12-14 %, а для лабораторних зразків малої площі досягнуто рекордного рівня серед тонкоплівкових сонячних елементів 20,8–20,9% [1]. Тому дослідження можливостей підвищення ефективності CIGS-модулів є актуальними як з наукової, так і економічної точок зору. Один із способів підвищення цього показника є використання монологічних послідовно сполучених тандемних структур, в яких сонячні елементи з різною шириною забороненої зони фотоелектрично активного шару (поглинач) накладаються один на одного. Ширина забороненої зони верхнього компонента більша, ніж нижнього, тому частина довгохвильового випромінювання, що пройшло крізь верхній сонячний елемент, поглинається в нижньому, в результаті чого ефективність тандемної структури стає вищою, ніж одиничного сонячного елемента. За теоретичними прогнозами ефективність тандема з двома терміналами може досягти ~ 25 % при оптимальному співвідношенні ширини забороненої зони сонячних елементів і рекордній ефективності обох компонентів тандема [2].

Ширину забороненої зони Cd_{1-x}Mg_xTe можна змінювати в межах від 1,5 до 3,5 еВ ($x = 0-1$), тому цей напівпровідниковий матеріал є перспективним для розробки верхнього сонячного елемента в тандемних пристроях. Для нижнього сонячного елемента згідно з теоретичними розрахунками придатний напівпровідник з шириною забороненої зони $E_g = 1-1,1$ еВ, яким є добре освоєний селенід міді-індію CuInSe₂ (CIS) з $E_g \approx 1$ еВ.

Нижче представлено результати експериментального дослідження і комп'ютерних розрахунків, які дозволяють визначити співвід-

ношення густини струмів короткого замикання верхнього Cd_{1-x}Mg_xTe і нижнього CuInSe₂ сонячних елементів, що важливо, оскільки у разі тандема з двома терміналами ці струми повинні бути однаковими. Щоб задовольнити цю умову, ширина забороненої зони верхнього поглинаючого шару сонячного елемента повинна бути в інтервалі 1,6-1,8 еВ [2].

Співвідношення між струмами в компонентах тандема залежить не лише від ширини забороненої зони Cd_{1-x}Mg_xTe, але й оптичного пропускання шарів, які передують проникненню сонячного випромінювання в поглинач Cd_{1-x}Mg_xTe або CuInSe₂. Дослідження ускладнюються тим, що результати вимірювання спектрів пропускання цих шарів відрізняються від спектрів в реальній тонкоплівковій структурі, оскільки коефіцієнти відбивання на межі поділу напівпровідника з повітрям та іншим напівпровідником можуть значно відрізнитися. Проблему вдається вирішити проведенням розрахунків, виходячи з оптичних констант матеріалів, що дозволяє враховувати як відбивання на всіх межах поділу, так і поглинання в матеріалах. Отримано точні значення оптичного пропускання шарів в реальній тонкоплівковій тандемній структурі Cd_{1-x}Mg_xTe/CuInSe₂. Знайдено оптимальне значення ширини забороненої зони верхнього Cd_{1-x}Mg_xTe сонячного елемента.

1. Зразки і параметри матеріалів

Схематичний поперечний переріз досліджуваного сонячного елемента з позначеннями показників заломлення n і коефіцієнтів екстинкції k матеріалів, а також коефіцієнтів відбивання R на межах поділу (інтерфейсах) показано на рис. 1.

Нижній сонячний елемент – типова тонкоплівкова структура на основі p-CuInSe₂ товщиною 2 мкм з p-n гетеропереходом на контакті з n-CdS (20-50 нм) і молібденовим омичним контактом. Прозорим фронтальним контактом служить тонкий шар ZnO, легованого Al (~ 300 нм). Верхній сонячний елемент – тонкоплівкова структура на основі Cd_{1-x}Mg_xTe (1-2 мкм). Тонкий прошарок p-ZnTe:N (~ 100 нм) виконує функцію електричного контакту до Cd_{1-x}Mg_xTe і ZnO:Al, забезпечуючи монологічність пристрою, і є прозорим для випромінювання, що проникає крізь верхній сонячний елемент (ширина за-

бороненої зони ZnTe 2.25 eV) [3]. Тонка плівка n-CdS і шар p-CdMgTe утворюють р-n гетероперехід верхнього сонячного елемента, а тонка плівка оксиду олова SnO₂ (~ 300 нм), легованого F, нанесеного на скляну пластину, служить прозорим верхнім контактом.

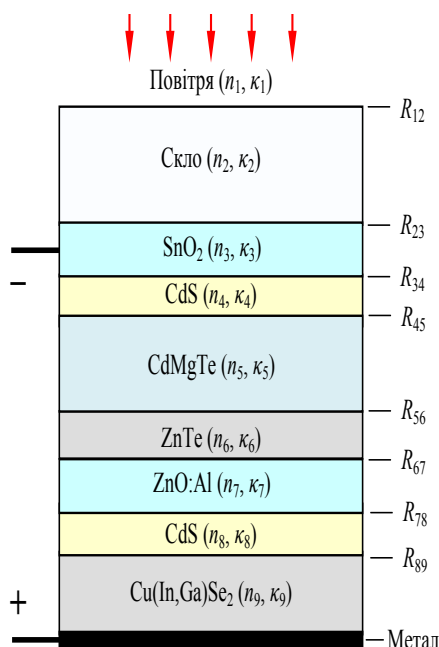


Рис. 1. Схематичний поперечний переріз досліджуваного тандемного сонячного елемента.

Експериментальні дослідження CdMgTe сонячного елемента проводилися на зразках, виготовлених фактично за технологією CdTe сонячних елементів. Плівка CdS наносилася випаровуванням у вакуумі при температурі підкладки 250°C, а плівка Cd_{1-x}Mg_xTe – одночасним випаровуванням CdTe і Mg при температурі підкладки 300-400°C. Виготовлені структури CdS/CdMgTe відпалювалися в парах CdCl₂ у сухому проточному повітрі при температурі 380–390°C впродовж 5-10 хв.

Для подальших розрахунків необхідно знати показники заломлення n і коефіцієнти екстинкції k всіх матеріалів. На рис. 2 наведено спектральні залежності n і k для матеріалів, застосовуваних в нижньому і верхньому сонячних елементах: ZnO [4], CdS [5], CuInSe₂ [6], SnO₂:F [7] і ZnTe [8]. Нижче буде показано, що вміст Mg в Cd_{1-x}Mg_xTe в досліджуваних сонячних елементах не перевищує 8 %, тому, не допускаючи

суттєвих похибок, для показника заломлення Cd_{1-x}Mg_xTe можна скористатися даними для CdTe, наведеними на рис. 2а. Потрібну інформацію про коефіцієнт екстинкції в Cd_{1-x}Mg_xTe буде отримано в п. 2 при аналізі результатів вимірювань кривих оптичного пропускання $T(\lambda)$ структур скло/SnO₂:F/CdS/CdMgTe з різним вмістом Mg.

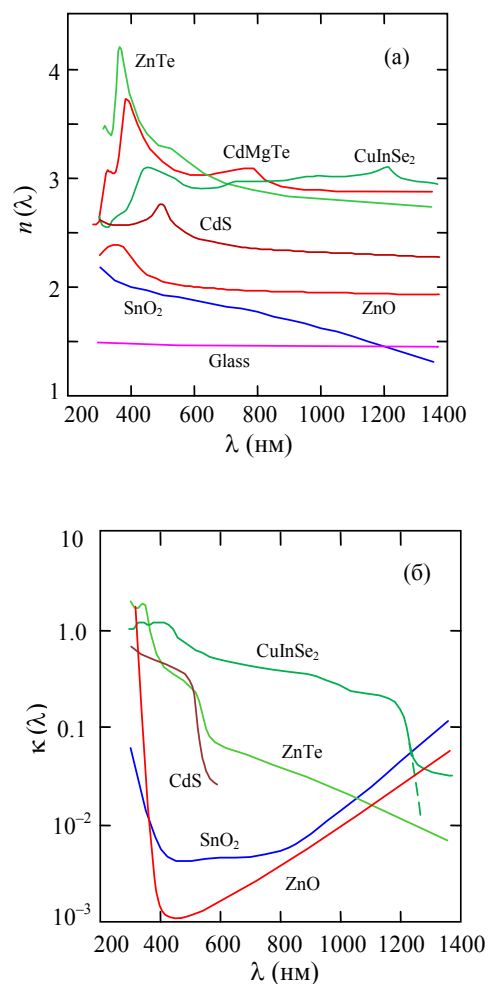


Рис. 2. Спектральні залежності показників заломлення (а) і коефіцієнтів екстинкції (б) CdMgTe, CuInSe₂, CdS, SnO₂, ZnO, ZnTe і скла.

Слід зазначити, що для CuInSe₂ коефіцієнт екстинкції при $h\nu < E_g$ дорівнює 0,04-0,05, що відповідає коефіцієнту поглинання $\alpha = 4\pi k/\lambda = (4-5) \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ [6]. При таких значеннях α квантова ефективність сонячного елемента повинна бути доволі високою, але, насправді, це не спостерігається: при $\lambda > \lambda_g = hc/E_g$ ефективність знижується досить швидко з довжиною хвилі до нуля в інтервалі $\lambda = 120-130 \text{ нм}$.

Поглинання при $h\nu < E_g$ можна пояснити наявністю так званих «хвостів» густини станів у забороненій зоні напівпровідника при його сильному легуванні або/і неупорядкованій кристалічній структурі. При цьому хвильові функції електронів і силові поля домішкових атомів перекриваються, в результаті чого дискретні рівні в забороненій зоні розширюються і перетворюються в домішкові зони. При деякій критичній концентрації домішкова зона зливається з зоною провідності (валентною зоною). Коефіцієнт поглинання при $\lambda > \lambda_g$ експоненційно залежить від енергії фотонів $\alpha(h\nu) \propto \exp(h\nu/E_0)$, де E_0 – спектрально-незалежна величина. Таку залежність, встановлену емпірично, називають правилом Урбаха.

Для того, щоб здійснити міжзонний перехід і взяти участь у формуванні фотоструму, електрон повинен отримати енергію, яка дорівнює або більша, ніж E_g . При $h\nu < E_g$ при наявності хвостів густини станів це все ж відбувається завдяки тому, що частку енергії $h\nu$ електрон отримує від фотона, а дефіцит $E_g - h\nu$ покривається фононами (так звані багатофононні процеси). Правило Урбаха відображає вірогідність багатофононного процесу, яка знижується зі зменшенням $h\nu$, відтворюючи спектральну криву фотоструму, але з сильнішою залежністю від енергії фотонів порівняно з кривою поглинання [9]. Виходячи з цього, при розрахунках будемо користуватися кривою $\kappa(\lambda)$, корегованою в довгохвильовій області, як показано на рис. 2б штриховою лінією. Зазначимо, що частина спектру $h\nu < E_g$ дає порівняно невеликий внесок у струм короткого замикання [10].

2. Експериментальні дані

На рис. 3 показано криві оптичного пропускання $T(\lambda)$ трьох зразків структури скло/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ (в інтервалі 300–730 нм $T(\lambda) = 0$), для одного з яких $x = 0$ (CdTe), а для двох інших вміст Mg відмінний від нуля.

Як видно з рис. 3, у спектральній області $\lambda > 800$ нм спостерігається періодичні зміни пропускання (осциляції), що є результатом інтерференції світла при багаторазовому відбиванні в тонких плівках $\text{SnO}_2\text{:F}$, CdS і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.

Для того щоб осциляції спостерігалися, значення коефіцієнтів відбивання R_{ij} мають бути достатньо високими для обох поверхонь плівки (чим більші R_{ij} , тим більша амплітуда

осциляцій), а для цього показники заломлення контактуючих матеріалів n мають значно відрізнятися. Наведені на рис. 2а дані показують, що на інтерфейсі повітря/ CdMgTe показники заломлення відрізняються найбільше, але й на межах поділу CdMgTe/CdS і CdS/SnO_2 значення n різняться достатньо. На межі поділу $\text{SnO}_2\text{:F}$ зі склом різниця показників заломлення найменша, а при $\lambda \approx 1200$ нм їх різниця дорівнює нулю. Отже, через малу різницю показників заломлення для інтерфейсу $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{скло}$ осциляції в спектрах пропускання формуються завдяки інтерференційним ефектам при багаторазовому відбиванні лише в плівках CdMgTe і CdS.

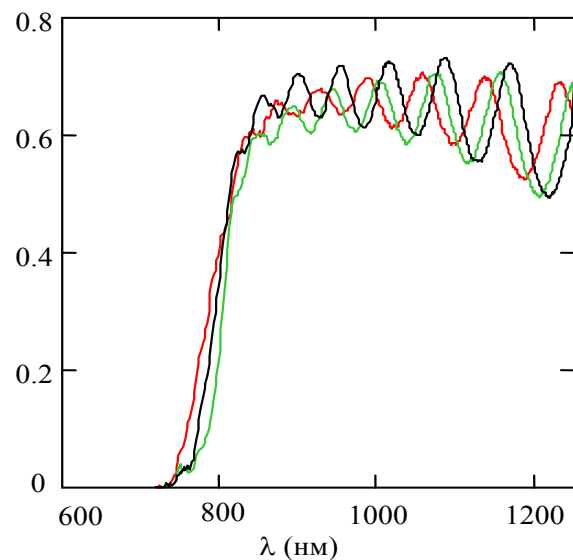


Рис. 3. Спектральні криві оптичного пропускання структури скло/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ з різним вмістом Mg в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.

Плівка $\text{SnO}_2\text{:F}$ все-таки проявляє себе у формуванні осциляцій, оскільки її сильне легування фтором (для виконання функції прозорого електрода) супроводжується поглинанням випромінювання вільними носіями заряду (електронами) в інфрачервоній області спектра. Для $\text{SnO}_2\text{:F}$ при $\lambda > 800$ нм коефіцієнт поглинання вільними електронами зростає при збільшенні довжини хвилі (рис. 2б), що призводить до помітного зменшення оптичного пропускання плівки. Якраз цим можна пояснити спостережуваний спад середнього значення пропускання при збільшенні λ (рис. 3).

Ще один ефект, пов'язаний з плівкою $\text{SnO}_2:\text{F}$, полягає в тому, що її показник заломлення, як показано на рис. 2а, при збільшенні довжини хвилі помітно зменшується, а це приводить до зростання різниці показників заломлення $\text{SnO}_2:\text{F}$ і CdS . В результаті, коефіцієнт відбивання світла від нижньої поверхні CdS зростає більше ніж у 2 рази, що супроводжується спостережуваним на рис. 3 зростанням амплітуди осциляцій зі збільшенням довжини хвилі.

3. Криві поглинання CdMgTe

Вочевидь, поглинання в плівці, де формуються осциляції, призводить до зменшення їх амплітуди, а при значному поглинанні – осциляції взагалі можуть зникнути. Цей ефект особливо виявляє себе в спектрах пропускання при зменшенні довжини хвилі і наближенні до краю фундаментального поглинання CdMgTe . Як показано на рис. 3, при низькому пропусканні осциляції ледь-ледь себе проявляють, а при $T < 0,15-0,2$, коли коефіцієнт поглинання перевищує $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, осциляції практично непомітні. При такому коефіцієнті поглинання, нехтуючи набагато слабкішим поглинанням у $\text{SnO}_2:\text{F}$ і відбиваннями від інтерфейсів, можна без значної похибки визначити ширину забороненої зони, зіставивши знайдену з експерименту криву поглинання $a(h\nu) = \ln(1/T)/d$ (d – товщина плівки CdMgTe) з формулою для дозволених міжзонних прямих оптичних переходів у напівпровіднику:

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

де α_0 – спектрально-незалежна величина.

Результати зіставлення експериментальних даних з формулою (1) наведено на рис. 4. Побудовані в координатах $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ залежності апроксимуються прямими лініями, а екстраполяція прямолінійних ділянок до перетину з віссю енергії фотонів дає значення ширини забороненої зони 1,47 еВ для CdTe , а також 1,54 і 1,6 еВ для двох зразків CdMgTe .

Для визначення вмісту Mg у зразках скористаємося результатами ретельних досліджень, представлених в роботі [11], в якій показано, що оптична ширина забороненої зони полікристалічних плівок CdMgTe (як і CdTe) значно зменшується після термічної обробки в CdCl_2 (наприклад, від 1,529 до 1,476 еВ для CdTe при

300 К) завдяки покращенню стехіометрії плівки, релаксації механічних напруг, збільшенню розміру зерен. Було встановлено, що ширина забороненої зони $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ з $x = 0,15$ після термічної обробки дорівнює 1,71 еВ. З цього випливає, що при лінійній апроксимації залежність ширини забороненої зони $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ від вмісту Mg описується формулою:

$$E_g(x) = 1.476 + 1.56x, \quad (2)$$

тобто для знайдених значень $E_g = 1,54$ і $1,6$ еВ x дорівнює відповідно 0,04 і 0,08.

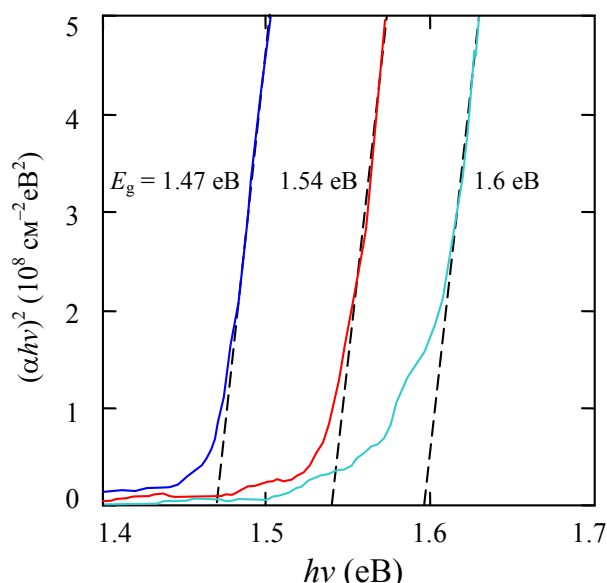


Рис. 4. Зіставлення кривих оптичного поглинання $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ з формулою (1) для дозволених прямих оптичних переходів у прямозонному напівпровіднику.

Для розрахунків необхідно знати криві поглинання $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ в усьому спектральному діапазоні 300–1240 нм. Це можна зробити, аналізуючи криві поглинання $\alpha(\lambda)$, знайдені з кривих пропускання як $\alpha(\lambda) = \ln(1/T)/d$, що показано на рис. 6 разом з кривою поглинання $\alpha(\lambda)$ для кристала CdTe . Для плівки CdTe крива $\alpha(\lambda)$, знайдена зі спектра пропускання, практично збігається з кривою поглинання кристала CdTe в інтервалі зміни α від $(7-8) \times 10^3$ до $\sim 5 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$, а для двох зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ такі ділянки кривих добре «зшиваються» з кривою для кристала CdTe , але при дещо менших довжинах хвиль.

При $\alpha < (7-8) \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ для плівки CdTe можна теж скористатися даними для кристала CdTe .

Відхилення від точних значень α є неважливими, оскільки в цій спектральній області домінує поглинання в плівці $\text{SnO}_2\text{:F}$, яке повільно спадає з довжиною хвилі. Тому відхилення α від точних значень ніяк не впливає на результати розрахунку оптичного пропускання верхнього сонячного елемента. Базуючись на цьому, можна і для плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ у спектральній області $\lambda > 800$ нм криві поглинання екстраполювати по аналогії з плівкою CdTe , як це показано на рис. 6 штриховими лініями.

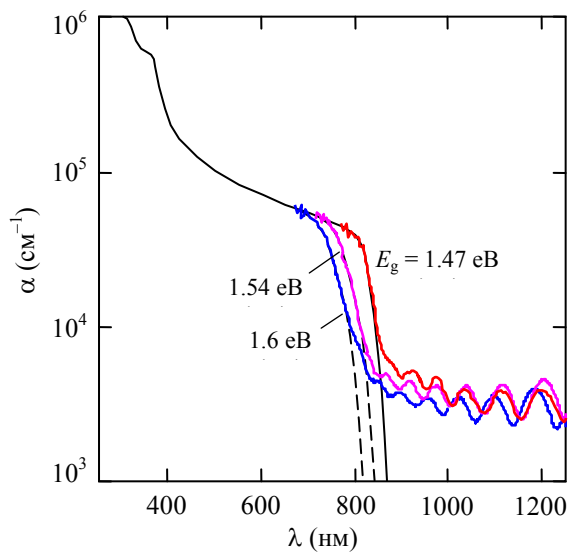


Рис. 6. Зіставлення кривої поглинання кристала CdTe з кривими, знайденими з оптичного пропускання CdTe і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ сонячних елементів.

Отримані криві $\alpha(\lambda)$ доповнюють комплект оптичних констант матеріалів на рис. 2б, оскільки для CdTe і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ коефіцієнти екстинкції k знаходяться як $\alpha\lambda/4\pi$.

4. Оптичне пропускання верхнього сонячного елемента

Маючи виміряне оптичне пропускання верхнього сонячного елемента і спектральний розподіл потужності сонячного випромінювання AM1.5, розрахувати густину струму короткого замикання у нижньому компоненті тандема не можна, оскільки в реальній структурі $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ знаходиться в оптичному контакті з ZnTe , а не з повітрям, як при вимірюванні пропускання, а коефіцієнти відбивання від інтерфейсів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}/\text{ZnTe}$ і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}/\text{повітря}$ можуть значно відрізнятись. Для цих двох випадків на рис. 5 наведено результати роз-

рахунку коефіцієнтів відбивання за формулою, яка через k враховує поглинання в матеріалі, що починає відчуватися, якщо k перевищує $\sim 0,1$ ($n^* = n - ik$):

$$R_{ij} = \frac{|n_i^* - n_j^*|^2}{|n_i^* + n_j^*|^2} = \frac{(n_i - n_j)^2 + (\kappa_i - \kappa_j)^2}{(n_i + n_j)^2 + (\kappa_i + \kappa_j)^2} \quad (3)$$

Згідно з позначеннями, показаними на рис. 1, індексу 1 відповідає повітря, індексу 5 – $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, індексу 6 – ZnTe .

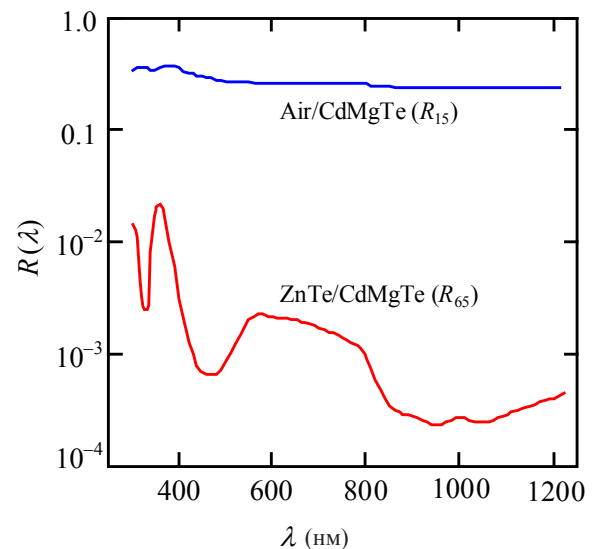


Рис. 5. Спектри відбивання від інтерфейсів повітря/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ і $\text{ZnTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.

Як видно, коефіцієнт відбивання від інтерфейсу $\text{ZnTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ набагато менший порівняно з інтерфейсом повітря/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$: в області $\lambda = 400\text{--}1250$ нм на 2–3 порядки, а при $\lambda < 400$ нм, де сонячне випромінювання за наземних умов значно послаблене, – більше ніж на порядок. Цього можна було очікувати, оскільки показники заломлення $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ і ZnTe близькі за величиною в усьому спектральному діапазоні (рис. 2а). Отримані результати показують, що пропускання, показане на рис. 3, в області $\lambda > 800$ нм стосовно тандемної структури занижене 25–30 %.

При малій різниці показників заломлення амплітуда осциляцій на межі поділу $\text{ZnTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ мала. З тієї ж причини коефіцієнти відбивання на інших межах поділу $\text{скло}/\text{SnO}_2$, SnO_2/CdS , CdS/CdTe менші за $\sim 0,04$ [12], тому інтерференція в плівках $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, SnO_2 і CdS не

може викликати значну амплітуду осциляцій. Сказане пояснює, чому в спектрах чутливості сонячних елементів осциляції ледь помітні або зовсім відсутні, в той час як у спектрах пропускання, коли $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ знаходиться в оптичному контакті з повітрям, вони яскраво виражені.

Знаючи оптичні константи всіх матеріалів, можна розрахувати і зіставити з експериментом оптичне пропускання верхнього сонячного елемента, ігноруючи інтерференційними ефектами:

$$T_{\text{bot}}(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23}) \exp(-\alpha_3 d_3) (1 - R_{34}) \times \exp(-\alpha_4 d_4) (1 - R_{45}) \exp(-\alpha_5 d_5) (1 - R_{51}), \quad (4)$$

де R_{51} – коефіцієнт відбивання від межі поділу CdMgTe /повітря. Усі коефіцієнти відбивання у формулі (4) знаходяться за формулою (3), а коефіцієнти поглинання a – як $4\pi k/\lambda$ ($d_3 = 300$ нм, $d_4 = 50$ нм).

На рис. 7 крива 1 є результатом вимірів пропускання верхнього сонячного елемента з шириною забороненої зони 1,6 еВ, а крива 2 – результат розрахунку за формулою (4). Як видно, осцилююча крива 1 «в'ється» навколо кривої 2, відхиляючись від неї вгору і вниз приблизно однаково. Можна припустити, що розходження результатів розрахунку інтегральної характеристики, якою є, наприклад, густина струму короткого замикання, з урахуванням і без урахування осциляцій не може бути значним.

Для підтвердження цього припущення розрахуємо інтегральну густина потоку фотонів у сонячному випромінюванні, яке пройшло крізь верхній сонячний елемент і збудило фотострум у нижньому сонячному елементі, скориставшись формулою:

$$J_{\text{hv}} = \sum_i \frac{\Phi_i(\lambda)}{h\nu_i} T(\lambda) \Delta\lambda_i, \quad (5)$$

де Φ_i – спектральна густина потужності сонячного випромінювання AM1.5 на довжині хвилі λ_i в таблиці Міжнародної організації стандартів ISO 9845-1:1992 [13], $\Delta\lambda_i$ – інтервал між сусідніми значеннями λ_i , $h\nu_i$ – енергія фотона, що відповідає довжині хвилі λ_i . Обмеження по довжині хвилі знизу задається кривою про-

пускання плівки CdMgTe , а зверху – шириною забороненої зони CuInS_2 , тобто сумування в (5) треба обмежити довжиною хвилі 1215 нм, що відповідає ширині забороненої зони CuInS_2 1,02 еВ.

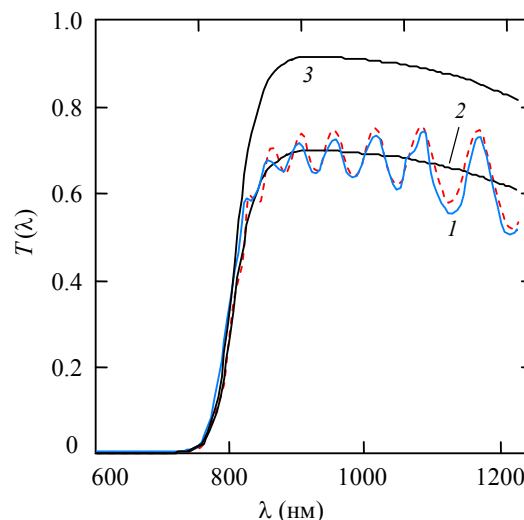


Рис. 7. Спектри оптичного пропускання верхнього сонячного елемента: отриманий експериментально (крива 1), розрахований за формулою (4) (крива 2) і розрахований за умови, що CdMgTe оптично контактує з ZnTe (крива 3). Пунктирна лінія – пропускання, розраховане за формулою (15).

Результати розрахунку показують, що для пропускання $T(\lambda)$, що є результатом вимірів для CdMgTe з $E_g = 1,6$ еВ (осцилююча крива 1) і розрахованого за формулою (4) (крива 2) значення густини потоку фотонів становлять $8,31 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ і $8,27 \times 10^{19} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$, тобто відрізняються всього на $\sim 0,5\%$. Отже, формула (4) без урахування багаторазових відбивань та інтерференційних ефектів дозволяє достатньо точно визначити інтегральну характеристику сонячного елемента, якою є інтегральна густина потоку фотонів.

Формула (4) дозволяє знайти пропускання шарів, що передують проникненню випромінювання в нижній сонячний елемент за реальних умов, коли CdMgTe знаходиться в оптичному контакті з ZnTe , для чого коефіцієнт відбивання в останньому множнику формули (4) R_{51} треба замінити на R_{56} . Як і очікувалося, у цьому разі маємо значно краще пропускання, яке показано на рис. 7 кривою 3.

Зазначимо, що в спектральній області 850–1150 нм пропускання верхнього сонячного

елемента перевищує 85%, що є непоганим показником для його роботи у тандемі.

5. Густина струму короткого замикання в сонячних елементах

Густину струму короткого замикання J_{sc} верхнього і нижнього сонячного елемента при 100% квантовій ефективності фотоелектричного перетворення розрахуємо за формулою:

$$J_{sc} = q \sum_i \frac{\Phi_i(\lambda)}{h\nu_i} T(\lambda) \Delta\lambda_i, \quad (6)$$

де q – заряд електрона.

У разі *верхнього* сонячного елемента вираз для пропускання $T(\lambda)$ у формулі (6) на відміну від формули (4) треба обмежити лише тими відбиваннями і поглинанням, що передують проникненню випромінювання в CdMgTe:

$$T_{top}(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23}) \exp(-\alpha_3 d_3)(1 - R_{34}) \times \exp(-\alpha_4 d_4)(1 - R_{45}). \quad (7)$$

Результати розрахунку J_{sc} для трьох зразків верхнього сонячного елемента залежно від ширини забороненої зони CdMgTe показано на рис. 8 кружечками.

При знаходженні густини струму короткого замикання в *нижньому* сонячному елементі вираз для пропускання (7) треба доповнити множниками, які враховують поглинання в плівках CdMgTe, ZnTe, SnO₂, ZnO і CdS, а також відбивання від інтерфейсів R_{56} , R_{67} , R_{78} і R_{89} :

$$T_{bot}(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23}) \exp(-\alpha_3 d_3)(1 - R_{34}) \times \exp(-\alpha_4 d_4)(1 - R_{45}) \exp(-\alpha_5 d_5) \times (1 - R_{56}) \exp(-\alpha_6 d_6)(1 - R_{67}) \times \exp(-\alpha_7 d_7)(1 - R_{78}) \exp(-\alpha_8 d_8)(1 - R_{89}). \quad (8)$$

Результати розрахунку J_{sc} за формулою (6) для нижнього сонячного елемента з використанням (8) для пропускання тих самих зразків CdMgTe залежно від ширини забороненої зони CdMgTe теж показано на рис. 8 квадратами.

Як і для верхнього сонячного елемента, отримані дані для нижнього сонячного елемента укладаються в лінійні залежності J_{sc} від E_g , а апроксимація до їх перетину дає значення $E_g = 1,65$ еВ, що підтверджує теоретичне передбачення в роботі [2].

6. Пропускання верхнього сонячного елемента з урахуванням багаторазових відбивань

Для підтвердження коректності застосованої моделі і отриманих результатів проведемо розрахунок пропускання верхнього сонячного елемента при оптичному контакті CdMgTe з повітрям (як при вимірах пропускання).

Як уже зазначалось, наведені на рис. 2а дані показують, що показники заломлення SnO₂ і скла в інтервалі довжин хвиль 800–1200 нм близькі за величиною, а це означає, що плівка SnO₂ дає незначний внесок у формування осциляцій в спектрах пропускання верхнього сонячного елемента. На інтерфейсі повітря/CdMgTe показники заломлення відрізняються найбільше, але й на межах поділу CdMgTe/CdS і CdS/SnO₂ значення n різняться достатньо. Отже, при розрахунках пропускання з урахуванням багаторазових відбивань можна обмежитися лише плівками CdMgTe і CdS, скориставшись для цього формулою для двохшарового антивідбиваючого покриття (просвітлення) [14]:

$$R_{dabl} = \frac{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + r_1^2 r_2^2 r_3^2 + 2r_1 r_2 (1 + r_3^2) \cos(2\beta_1) + 2r_2 r_3 (1 + r_1^2) \cos(2\beta_2) + 2r_1 r_3 \cos(2\beta_1 + 2\beta_2)}{1 + r_1^2 r_2^2 + r_2^2 r_3^2 + r_1^2 r_3^2 + 2r_1 r_2 (1 + r_3^2) \cos(2\beta_1) + 2r_2 r_3 (1 + r_1^2) \cos(2\beta_2) + 2r_1 r_3 \cos(2\beta_1 + 2\beta_2)}, \quad (9)$$

де r_1, r_2, r_3 – френелівські амплітудні коефіцієнти відбивання:

$$r_1^2 = \frac{(n_3 - n_4)^2 + (\kappa_3 - \kappa_4)^2}{(n_3 + n_4)^2 + (\kappa_3 + \kappa_4)^2}, \quad (10)$$

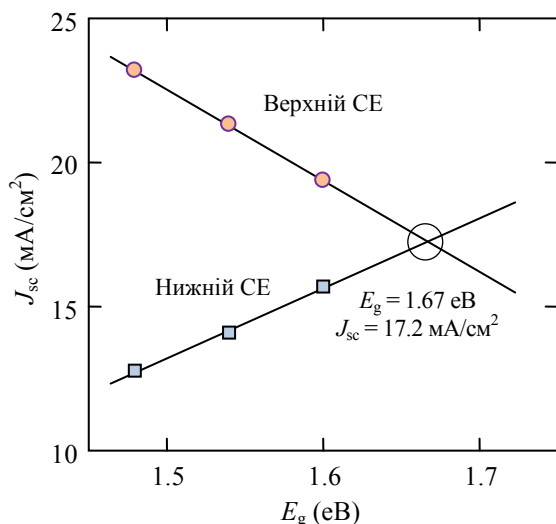
$$r_2^2 = \frac{(n_4 - n_5)^2 + (\kappa_4 - \kappa_5)^2}{(n_4 + n_5)^2 + (\kappa_4 + \kappa_5)^2}, \quad (11)$$

$$r_3^2 = \frac{(n_5 - 1)^2 + \kappa_5^2}{(n_5 + 1)^2 + \kappa_5^2}, \quad (12)$$

n_3, n_4 і n_5 – показники заломлення SnO₂, CdS і CdMgTe:

$$\beta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_4 d_4, \quad (13)$$

$$\beta_2 = \frac{2\pi}{\lambda} n_5 d_5, \quad (14)$$



8. Залежність густини струму короткого замикання верхнього (кружечки) і нижнього (квадратики) сонячного елемента (СЕ) від ширини забороненої зони CdMgTe.

Формула (9) виведена для прозорих матеріалів. Для плівки CdMgTe в спектральній області $h\nu < E_g$ поглинання можна ігнорувати, але при наближенні до краю прозорості коефіцієнт поглинання поступово зростає. Це можна врахувати для одного проходження світла, ввівши в формулу для прозорості множник $\exp(-\alpha_3 d_3)$. Аналогічно можна зробити для CdS, але це не вплине на пропускання, оскільки зростання поглинання в CdS відбувається на ділянці сильного поглинання CdMgTe. Відчутне поглинання в SnO₂ відбувається у всій області спектра від 800 до 1250 нм, що можна врахувати множником $\exp(-\alpha_3 d_3)$. Треба також врахувати відбивання світла на межі поділу повітря/скло (R_{12}) і скло/SnO₂ (R_{23}). В результаті матимемо вираз для пропускання верхнього сонячного елемента при оптичному контакті CdMgTe з повітрям:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{\text{dabl}}) \exp(-\alpha_3 d_3) \times \exp(-\alpha_4 d_4) \exp(-\alpha_5 d_5), \quad (15)$$

де R_{dabl} – коефіцієнт відбивання, який визначається формулою (9).

На рис. 7 результат розрахунку пропускання верхнього сонячного елемента за формулою (15) при товщині плівок CdMgTe і CdS відповідно 1240 і 50 нм показано штриховою лінією (віддаль між максимумами в спектрах чутлива до товщини плівок). Як видно, розрахована осцилююча крива добре відтворює експериментальні дані в усіх деталях, що й підтверджує коректність застосованої фізичної моделі.

3. Висновки

Основні результати проведеного дослідження тандемного сонячного елемента CdMgTe/CuInSe₂ можна звести до наступного. (1) На ділянці з низьким оптичним пропусканням, де амплітуда періодичних змін (осциляцій), зумовлених інтерференцією при багаторазовому відбиванні в плівках SnO₂:F, CdS і CdTe, значно послаблена, визначено ширину забороненої зони 1,47 eV для CdTe, 1,54 і 1,6 eV для двох зразків CdMgTe. (2) При вимірюванні пропускання коефіцієнт відбивання на межі поділу повітря/CdMgTe перевищує 23–25%, а у монолітній тандемній структурі на контакті CdMgTe/ZnTe коефіцієнт відбивання на 2-3 порядки менший. Це пояснює спостережувані осциляції в спектрах пропускання та їх практичну відсутність у спектрах квантової ефективності сонячного елемента. (3) Інтегральні характеристики сонячного елемента, якими є густина потоку фотонів і струму короткого замикання, можна достатньо точно визначити без урахування багаторазових відбивань та інтерференційних ефектів. (4) Пропускання верхнього сонячного елемента в спектральній області 850–1150 нм в тандемній структурі перевищує 85%. (5) Оптимальне значення ширини забороненої зони Cd_{1-x}Mg_xTe для тандемної структури з нижнім CuInSe₂ сонячним елементом при однаковій ефективності фотоелектричного перетворення становить ~ 1,65 eV.

Список використаної літератури

1. P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann and M. Powalla. Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8% // Phys. Status Solidi (RRL)

- 8, pp. 219–222 (2014).
2. T.J. Coutts, J.S. Ward, D.L. Young, K.A. Emery, T.A. Gessert, and R. Noufi. Critical Issues in the Design of Polycrystalline, Thin-film Tandem Solar Cells // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. **11**, pp. 359–375 (2003).
3. A.D. Compaan, A. Gupta, S. Lee, S. Wang, J. Drayton. High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells. // Solar Energy **77**, pp. 815–822 (2004).
4. Z.-H. Dai, R.-J. Zhang, J. Shao, Y.-M. Chen, Y.-X. Zheng, J.-D. Wu and L.-Y. Chen. Optical Properties of Zinc-oxide Films Determined Using Spectroscopic Ellipsometry with Various Dispersion Models. // J. Korean Phys. Soc. **55**, pp. 1227–1232 (2009).
5. S. Ninomiya, S. Adachi. Optical properties of wurtzite CdS // J. Appl. Phys. **78** pp. 1183–1190 (1995).
6. P.D. Paulson, R. W. Birkmire, and W. N. Shafarman. Optical characterization of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ alloy thin films by spectroscopic ellipsometry. // J. Appl. Phys. **94**, pp. 879–888 (2003).
7. A. Compaan, R. Collins, V. Karpov, D. Giolando. Fabrication and Physics of CdTe Devices by Sputtering // Annual Technical Report. 2006 – 2007. Contract No. RXL-5-44205-01. The University of Toledo.
8. S. Ozaki, S. Adachi. Optical constants of $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ alloys. // Jpn. Appl. Phys. **32**, pp. 2620-2625 (1993).
9. V.L. Bonch-Bruevich. Interband optical transitions in disordered semiconductors. // Phys. Status Solidi (b). **42**(1), pp. 35-42 (1970).
10. L.A. Kosyachenko, X. Mathew, P.D. Paulson, V.Ya. Lytvynenko, O.L. Maslyanchuk. Optical and recombination losses in thin-film $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells **130**, pp. 291–302 (2014).
11. A.D. Compaan, R. Collins, V.G. Karpov, and D. Giolando. Sputtered II-VI Alloys and Structures for Tandem PV // Sub-contract Report NREL/SR-520-43954, 2008. pp. 1-50.
12. L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, X. Mathew. Quantitative assessment of optical losses in thin-film CdS/CdTe solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells **96**(1), pp. 231–237 (2012).
13. Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions. Standard of International Organization for Standardization ISO 9845-1:1992.
14. E.Y. Wang, F.T.S. Yu, V.L. Sims, E.W. Brandhorst, J.D. Broder. Optimum Design of Anti-reflection coating for silicon solar cells // 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. 1973, pp. 168-171.

Стаття надійшла до редакції 08.10.2014 р.