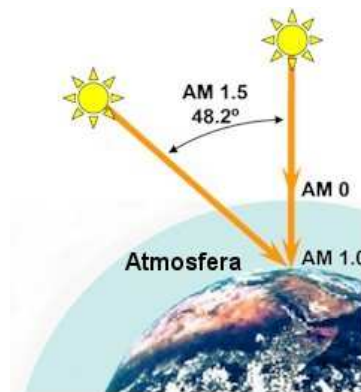


## Ćwiczenie nr 9

### Cienkowarstwowe ogniwo słoneczne

#### 1. Promieniowanie słoneczne

Słońce jest najważniejszym źródłem energii na Ziemi: do powierzchni atmosfery w południe na równiku dociera moc równa stałej słonecznej  $P=1,3661 \text{ kW/m}^2$ . Wartość tej mocy przyjęto się oznaczać jako A.M. (air mass) 0. Patrz rys.1. Energia promieniowania słonecznego jest częściowo absorbowana przez atmosferę, tak więc do powierzchni dociera ok. 73 % (A.M. 1).

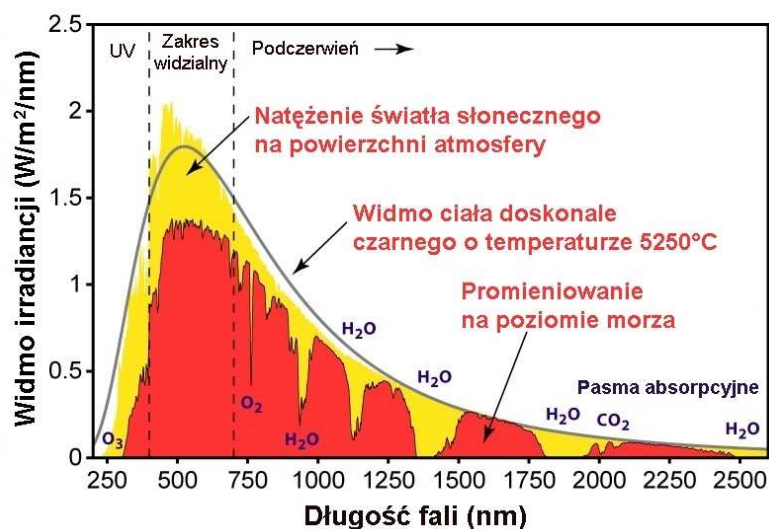


**Rys. 1.** Definicja oznaczenia A.M.

Wartość ta odpowiada mocy, która najkrótszą drogą (prostopadle) osiąga powierzchnię Ziemi – czyli w południe na równiku. Dla innych szerokości geograficznych ilość energii docierającej do powierzchni będzie zależała od kąta, pod którym to promieniowanie pada na danej szerokości geograficznej i można łatwo ją obliczyć z relacji:

$$AM_X = AM_1 / \cos \phi \quad (1)$$

W naszej szerokości geograficznej za standard przyjmuje się wartość mocy odpowiadającej ok. A.M. 1.5 równą  $1000 \text{ W/m}^2$ . Wydajności ogniw słonecznych są podawane właśnie dla tej standardowej mocy promieniowania. Na obszarze Polski całkowita wartość energii słonecznej docierającej średnio w ciągu roku wynosi ok.  $1000 \text{ kWh/m}^2$ .



**Rys. 2.** Widmo promieniowania słonecznego

Biorąc pod uwagę, że zapotrzebowanie na energię elektryczną przeciętnego gospodarstwa domowego w Polsce wynosi ok. 2 150 kWh (stan na rok 2008, badanie verivox.pl), widzimy, że nawet w kraju o niezbyt sprzyjającym położeniu geograficznym i warunkach klimatycznych, wykorzystanie energii słonecznej do przynajmniej częściowego zaspokajania potrzeb energetycznych nie jest pozbawione sensu.

Oprócz całkowitej mocy, ważnym parametrem promieniowania słonecznego, który trzeba uwzględnić projektując urządzenie do jego wykorzystywania, jest rozkład spektralny. Z rys. 2. wynika, że maksimum rozkładu znajduje się dla długości fali  $\lambda = 550$  nm, ok. 90% fotonów zawiera się w obszarze energii odpowiadającym długościom fali pomiędzy 250 a 1540 nm, a sam rozkład dosyć dobrze można przybliżyć rozkładem promieniowania Plancka ciała doskonale czarnego w  $T=5520$  K.

## 2. Półprzewodniki

### 2.1. Struktura pasmowa, elektrony i dziury

Przypomnijmy, że w ciele stałym zbudowanych z wielu blisko siebie położonych atomów dyskretne dozwolone poziomy energetyczne, na których mogą przebywać elektrony w pojedynczych atomach, rozszczepiają się w pasma energetyczne – ciągłe obszary dozwolonych energii. Najniższe w pełni obsadzone pasmo, odpowiadające walencyjnemu poziomowi energetycznemu, to pasmo walencyjne, a kolejne wyżej położone pasmo dozwolonych energii – to pasmo przewodnictwa. W półprzewodnikach pasmo to jest oddzielone od pasma przewodnictwa obszarem zabronionych energii zwanych przerwą (energiją) wzbronioną. Gdy elektron uzyska w wyniku termicznego lub optycznego wzbudzenia wystarczającą energię, aby przejść z pasma walencyjnego do niemal pustego pasma przewodnictwa (proces generacji) może poruszać się pod wpływem np. pola elektrycznego w paśmie przewodnictwa. Poruszać może się też puste miejsce po elektronie paśmie walencyjnym – dziura – tak jakby to był ładunek dodatni. Wskutek występowania przerwy energetycznej nawet w temperaturze pokojowej w czystym niedomieszkowanym półprzewodniku takim jak krzem w paśmie przewodnictwa jest bardzo niewielka koncentracja swobodnych elektronów (i odpowiadająca im koncentracja swobodnych dziur) tak więc czysty materiał w temperaturze pokojowej jest izolatorem. Wprowadzając odpowiednie domieszki do półprzewodnika, o wyższej (lub niższej) walencyjności od materiału gospodarza, możemy zwiększyć koncentracje

swobodnych elektronów (lub dziur) uzyskując materiał typu n (lub p) Dzieje się tak dlatego, że bardzo niewielka energia potrzebna jest do uwolnienia elektronu (dziury) który jest „nadmiarowy” (lub którego brak) w porównaniu do energii niezbędnej do oderwania tych elektronów walencyjnych, które biorą udział w wiązaniu.

## 2.2. Transport prądu

Swobodne dziury i elektrony mogą tworzyć prąd elektryczny. W ogólności ma on dwie składowe zwane prądem dyfuzji i prądem unoszenia (dryfu). Dla materiału typu n:

$$\vec{j} = ne\mu_e \vec{E} + eD_e \nabla n \quad (2)$$

gdzie  $\mu$  to ruchliwość elektronów, a  $D$  – stała dyfuzji, która wynosi:

$$D_e = \frac{k_B T}{e} \mu_e \quad (3)$$

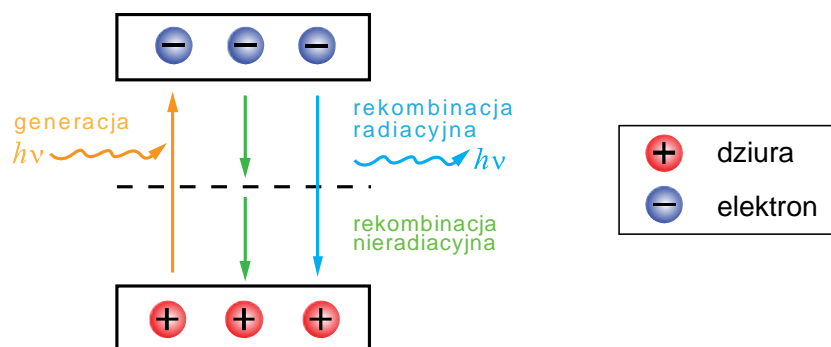
Prąd unoszenia związany jest z występowaniem pola elektrycznego, które „unoszą” swobodne nośniki w kierunku zgodnym z wektorem  $E$  w przypadku dziur i w kierunku przeciwnym w przypadku elektronów. Prąd dyfuzji powstaje w obecności gradientu koncentracji nośników i płynie tak, aby doprowadzić do jednorodnego rozkładu nośników w objętości półprzewodnika. Ruchliwość definiujemy jako prędkość dryfu na jednostkę pola elektrycznego:

$$\mu = v_d / E \quad (4)$$

i jest ona miarą zdolności poruszanie się swobodnych nośników w kierunku pola: im więcej niedoskonałości (defektów, drgań sieci krystalicznej) tym jest ona mniejsza. (więcej informacji w instrukcji do ćw. 12).

## 2.3. Generacja i rekombinacja

Fotony, jeśli tylko mają energię większą od energii przerwy wzbronionej, również mogą spowodować powstanie pary swobodnych nośników. Procesem odwrotnym do generacji pary elektron-dziura, który spowoduje powrót do stanu równowagi termodynamicznej (np. po wyłączeniu oświetlenia) jest rekombinacja (p. rys. 3).



**Rys. 3.** Optyczna generacja i rekombinacja (radiacyjna i za pośrednictwem defektu) pary elektron-dziura

Miarą prawdopodobieństwa rekombinacji jest tzw. „czas życia nośnika”  $\tau$ , po którym większość nierównowagowych elektronów i dziur łączy się z nośnikiem przeciwnego znaku i znika. Energia wydzielana w tym procesie może być w postaci fotonu – mówimy wtedy o rekombinacji promienistej – albo przekazywana sieci, na ogół za pośrednictwem

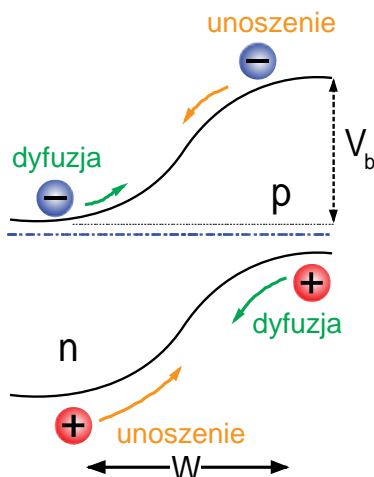
defektów – rekombinacja bezpromienista. Najdłuższy możliwy czas życia nadmiarowych nośników występuje, gdy dominuje rekombinacja promienista. Ma to miejsce w bardzo czystych materiałach, z niewielką ilością defektów struktury. Rekombinacja nieradiacyjna w niezbyt silnie domieszkowanych materiałach zachodzi przede wszystkim z udziałem defektów. Prawdopodobieństwo tego procesu zależy między innymi od ilości defektów w materiale, tzw. centrów rekombinacyjnych. Zwróćmy też uwagę, że z natury rzeczy na powierzchniach i międzypowierzchniach struktury półprzewodnikowej występuje szczególnie duża koncentracja defektów w postaci np. wiszących wiązań, dyfundujących zanieczyszczeń itp. Zatem, oprócz rekombinacji w objętości materiału, w realnych strukturach półprzewodnikowych należy uwzględniać rekombinację powierzchniową jako ważny czynnik wpływający na całkowite prawdopodobieństwo rekombinacji fotogenerowanych nośników. Całkowity czas życia zależy od sumy odwrotności czasów życia charakterystycznych dla wszystkich procesów:

$$\tau^{-1} = \tau_{obj}^{-1} + \tau_{pow}^{-1} \quad (5)$$

### 3. Efekt fotowoltaiczny w złączu pn

#### 3.1. Złącze pn

Ogniwo słoneczne przetwarza energię promieniowania słonecznego na energię elektryczną, wykorzystując wewnętrzny efekt fotoelektryczny w złączu pn. Przypomnijmy sobie więc najpierw podstawowe informacje dotyczące złącza półprzewodnikowego (bardziej szczegółowe informacje zawarte są w instrukcji do ćw. 20). Złącze pn powstaje, gdy na przykład w jednorodnym materiale półprzewodnikowym wytworzono obszary o przewodnictwie typu n i typu p (homozłącze) lub gdy wytworzono styk dwu różnych materiałów o różnym typie przewodnictwa (heterozłącze). Ponieważ w obszarze typu n duża jest koncentracja elektronów, a w p - koncentracja dziur, nastąpi przepływ (dyfuzja) obu typów nośników wskutek naturalnego w warunkach niejednorodnej koncentracji dążenia do jej wyrównania. Zauważmy jednak że ubytek elektronów z obszaru n zakłóca neutralność elektryczną tego obszaru – pozostają nieskompensowane jony donorów, czyli w obszarze przystykowym pojawia się ładunek dodatni niezrównoważony przez swobodne elektrony. Podobnie w obszarze p – ubytek dziur pozostawia za sobą ładunek ujemny nieskompensowanych jonów akceptorów. Tam gdzie jest nieskompensowany ładunek, pojawia się pole elektryczne, które hamuje dalszy przepływ dyfuzyjny dziur i elektronów. W warunkach równowagi termodynamicznej wypadkowy przepływ ładunku jest równy zero a na styku złącza występuje obszar pola elektrycznego, z którego wymiecione są wszystkie swobodne nośniki, tzw. warstwa zubożona. Pole elektryczne jest źródłem różnicy potencjału pomiędzy neutralnymi obszarami złącza: tworzy się tzw. bariera potencjału, ograniczająca dalszy przepływ prądu dyfuzji. Bez przeszkód przez złącze może zawsze przepływać prąd unoszenia nośników mniejszościowych generowanych termicznie lub optycznie w złączu. W rezultacie w warunkach równowagi termodynamicznej schemat pasmowy złącza pn ma postać przedstawioną na rys. 4.



**Rys. 4.** Schemat pasmowy złącza w warunkach równowagi termodynamicznej.

Szerokość warstwy zubożonej  $W$  oraz wysokość bariery potencjału  $V_b$  zależą od koncentracji donorów i akceptorów i od szerokości przerwy wzbronionej materiału. Można też wpływać na  $W$  i  $V_b$  przykładając zewnętrzne napięcia do złącza. Jeśli napięcie zewnętrzne powoduje wzrost bariery potencjału (kierunek zaporowy) prąd dyfuzyjny nośników większościowych spada do zera, płynie jedynie prąd dryfu nośników mniejszościowych (patrz rys. 5) na wielkość którego pole elektryczne w obszarze złącza nie ma wpływu. Jeśli napięcie przyłożone jest tak że zmniejsza wysokość bariery potencjału (kierunek przewodzenia), rośnie prąd dyfuzyjny nośników większościowych. Szczegółowy opis własności złącza PN oraz wpływu przyłożonego napięcia na przepływ

prądu zawarty jest w instrukcji do ćw. 20. W ogólnym przypadku zależność prądu od napięcia w złączu ma postać:

$$I_{dark} = J_o \left( \exp\left\{ \frac{eV}{Ak_B T} \right\} - 1 \right) \quad (6)$$

$$J_o = J_{oo} \exp\left\{ \frac{-eE_a}{k_B T} \right\} \quad (7)$$

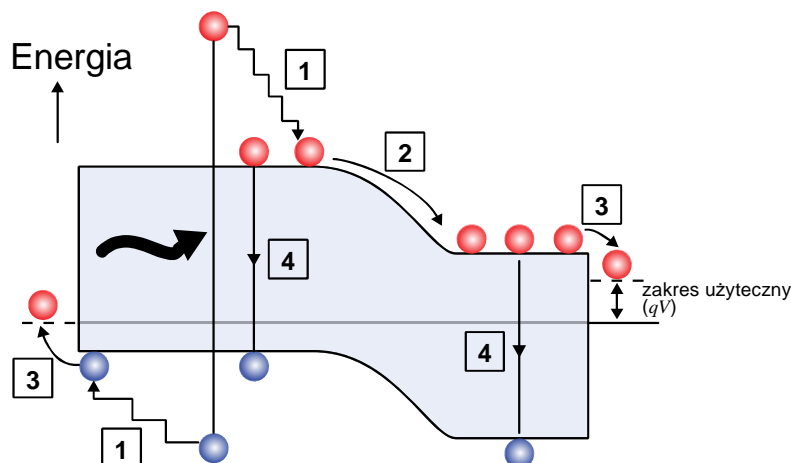
gdzie współczynniki  $A$  (współczynnik idealności złącza, i  $I_o$  (prąd nasycenia) zależą od dominującego mechanizmu transportu w złączu (patrz tabela 1.)

**Tabela 1.** Wartości współczynnika idealności i energii aktywacji prądu nasycenia a współczynniki charakterystyki IV

Mechanizm transportu	$A$	$E_a$
Dyfuzja	1	$E_g$
Rekombinacja w objętości absorbera	$1 < A < 2$	$AE_a = E_g$
Rekombinacja z udziałem stanów na interfejsie	$1 < A < 2$	$E_a = V_b$
j.w. z udziałem tunelowania do tych stanów	$A > 2$	$E_a < V_b$

### 3.2. Efekt fotowoltaiczny

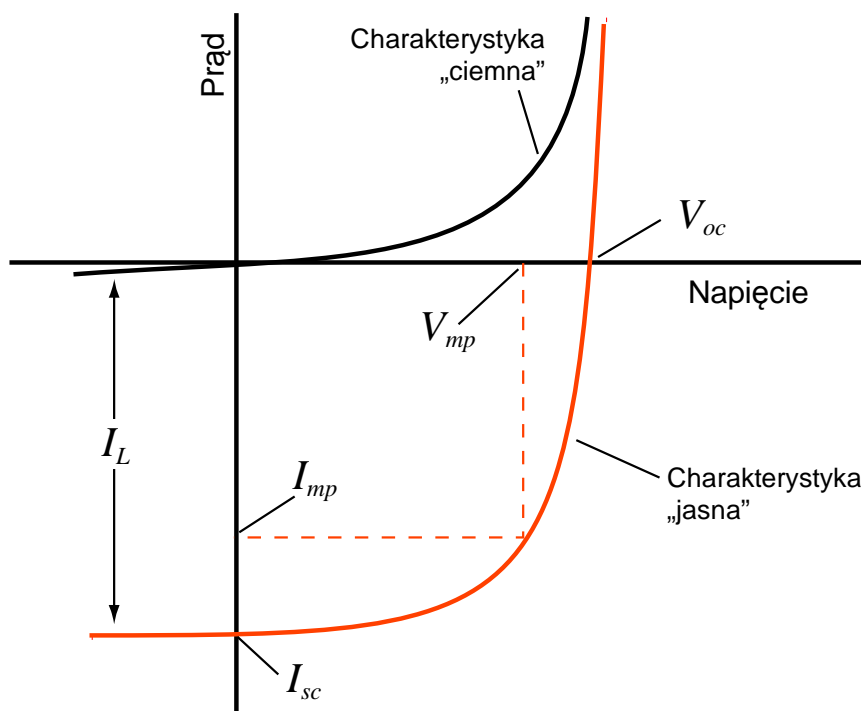
Jeśli oświetlimy złącze pn światłem o energii fotonów większej od szerokości przerwy energetycznej, nastąpi generacja nierównowagowych swobodnych nośników. Wbudowane wewnętrzne pole elektryczne w złączu spowoduje, że generowane światłem nośniki zamiast zrekombinować są rozdzielane i poruszają się w przeciwnych kierunkach tworząc dodatkowy fotoprąd (rys. 5).



**Rys. 5.** Procesy w oświetlonym złączu następujące po fotogeneracji pary elektron-dziura: 1. termalizacja (przekazanie sieci nadmiaru energii); 2. dyfuzja w polu elektrycznym złącza; 4. rekombinacja.

Pojawienie się dodatkowych nośników większościowych nie ma większego wpływu na prąd dyfuzyjny w złączu, gdyż większościowych nośników i tak jest bardzo dużo, a ich przepływ jest ograniczony przez barierę potencjału. Natomiast nierównowagowe nośniki mniejszościowe przepływają bez przeszkód na drugą stronę złącza, zatem prąd

unoszenia wzrasta o wiele rzędów wielkości. Na wykresie charakterystyka prądowo-napięciowa oświetlonego złącza przesuwana jest więc w dół w stosunku do ciemnej charakterystyki, gdyż pojawia się dodatkowy fotoprąd o znaku przeciwnym do znaku prądu dyfuzyjnego (rys. 6). Gdy zewrzymy ogniwo, prąd ten, tzw. prąd zwarcia  $I_{sc}$  (ang. *short circuit current*) popłynie w obwodzie. Natomiast gdy ogniwo pozostanie rozwarte, ładunek równoważny ładunkowi mniejszościowych nośników ładunku, które przepłyną na drugą stronę złącza i zrekombinują z nośnikami przeciwnego znaku, spowoduje powstanie różnicy potencjałów zwanej napięciem otwartego obwodu  $V_{oc}$  (ang. *open circuit voltage*).



**Rys. 6** Jasna i ciemna charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa i parametry określające wydajność ogniwa.

W sytuacji, gdy oświetlenie produkuje dodatkowe nośniki, ale nie zmienia nic w mechanizmie transportu, charakterystyka prądowo-napięciowa oświetlonego złącza ma postać (zasada superpozycji):

$$I_l = I_d - I_{sc} \quad (8)$$

$$I_l = I_o \left( \exp \left\{ \frac{eV}{Ak_B T} \right\} - 1 \right) - I_{sc} \quad (9)$$

Z tej zależności wynika relacja między napięciem otwartego obwodu a prądem zwarcia, gdyż dla  $I=0$ ,  $V=V_{oc}$  i stąd:

$$V_{oc} = \frac{Ak_B T}{e} \ln \left( \frac{I_{sc}}{I_o} + 1 \right) \cong \frac{Ak_B T}{e} \ln \left( \frac{I_{sc}}{I_o} \right) \quad (10)$$

Możemy również zauważyć, że jeśli wykorzystamy wyrażenie (7) na prąd nasycenia, otrzymamy liniową zależność między napięciem otwartego obwodu a temperaturą (dla ustalonej wartości natężenia światła):

$$eV_{oc} = AE_a - Ak_B T \ln \frac{I_{sc}}{I_{oo}} \quad (11)$$

#### 4. Wydajność ogniwa

Od wartości parametrów  $I_{sc}$  i  $V_{oc}$  zależy wydajność ogniwa. Zauważmy bowiem, że wydajność konwersji fotowoltaicznej określa stosunek maksymalnej mocy wytwarzanej w ogniwie do mocy promieniowania padającego na to ogniwo:

$$\eta = \frac{I_{mp} V_{mp}}{P_{in}} \quad (12)$$

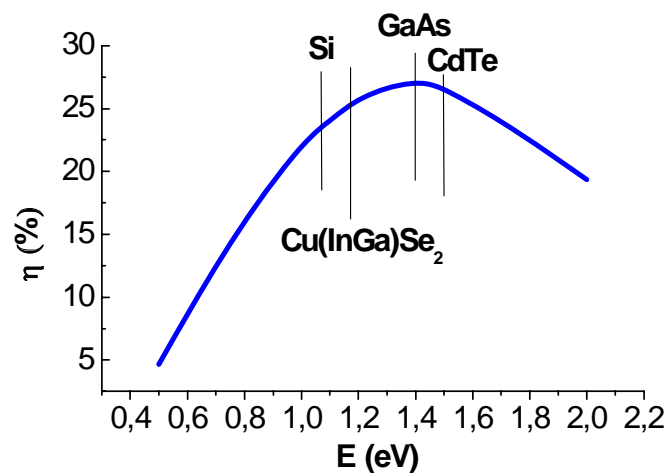
Przyjęto, że maksymalną moc wyraża się poprzez tzw. współczynnik wypełnienia FF (patrz Rys. 5)

$$FF = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (13)$$

skąd wynika, że:

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (14)$$

Nominalna wydajność konwersji ogniwa jest określana dla standardowych warunków oświetlenia i temperatury:  $1000 \text{ W/m}^2$  (A.M.1.5) przy  $T=25^\circ\text{C}$ . W tabeli 2. podano rekordowe wartości parametrów dla różnych ogniw.



**Rys. 7** Maksymalna wydajność jednozłączowego ogniwa w funkcji  $E_g$  absorbera. Zaznaczono wartości przerwy różnych materiałów fotowoltaicznych

Omówmy pokrótce najważniejsze czynniki, które wpływają na wydajność ogniwa. Wartość prądu zwarcia zależy od tego ile fotonów zostanie zaabsorbowanych w ogniwie, czyli od natężenia światła, a także od wartości ma przerwy energetycznej materiału i jaki jest współczynnik absorpcji. Zauważmy, że im mniejsza jest przerwa energetyczna, tym więcej fotonów ma szansę wytworzyć pary elektron-dziura, więc  $I_{sc}$  rośnie, gdy  $E_g$  maleje. Z drugiej strony,  $V_{oc}$  nie może być wyższe niż bariera na złączu, a więc jego maksymalna wartość jest ograniczona wartością przerwy energetycznej materiału absorbującego



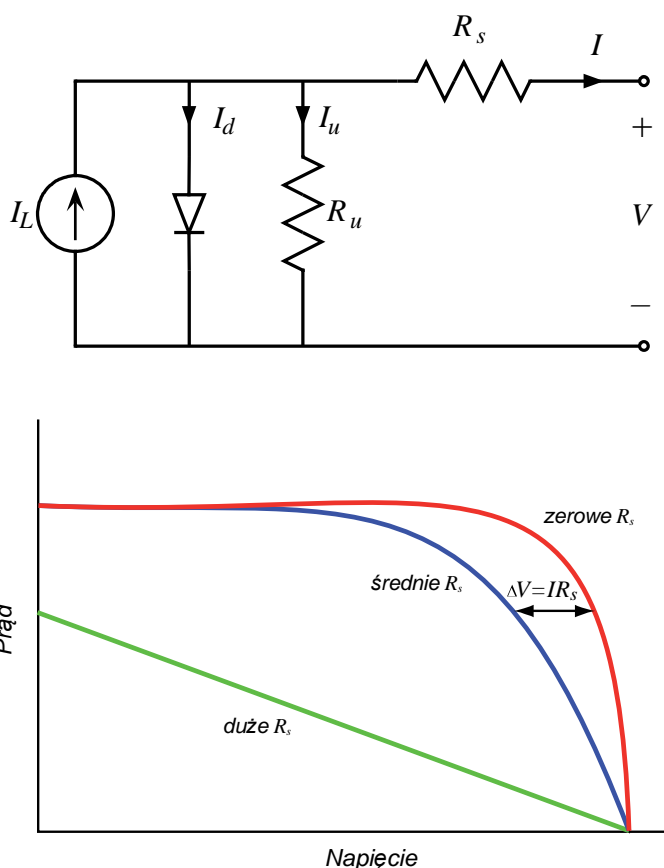
światło. Wynika stąd optymalna wartość przerwy energetycznej absorbera równa ok. 1,5 eV. Na rys. 7. przedstawiono teoretycznie obliczoną zależność maksymalnej wydajności ogniwa od przerwy absorbera, otrzymaną przy założeniu, że jedynym źródłem strat jest rekombinacja radiacyjna. W realnym ogniwie o wydajności decyduje na ogół prawdopodobieństwo rekombinacji nieradiacyjnej nośników z udziałem defektów w różnych obszarach ogniwa – w objętości materiału, w obszarach przy-powierzchniowych, także na międzypowierzchni w ogniwach heterozłączowych.

**Tabela 2.** Rekordowe wydajności ogniw słonecznych różnego typu (wg. *Prog. Photovolt: Res. Appl. 2015; 23:1–9, Solar cell efficiency tables (Version 45), Martin A. Green et al.*)

Classification <sup>a</sup>	Efficiency (%)	Area <sup>b</sup> (cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	Fill factor (%)
<u>Silicon</u>					
Si (crystalline)	25.6 ± 0.5	143.7 (da)	0.740	41.8 <sup>d</sup>	82.7
Si (multicrystalline)	20.8 ± 0.6	243.9 (ap)	0.6626	39.03	80.3
Si (thin transfer submodule)	21.2 ± 0.4	239.7 (ap)	0.687 <sup>f</sup>	38.50 <sup>e,f</sup>	80.3
Si (thin film minimodule)	10.5 ± 0.3	94.0 (ap)	0.492 <sup>f</sup>	29.7 <sup>f</sup>	72.1
<u>III–V cells</u>					
GaAs (thin film)	28.8 ± 0.9	0.9927 (ap)	1.122	29.68 <sup>h</sup>	86.5
GaAs (multicrystalline)	18.4 ± 0.5	4.011 (t)	0.994	23.2	79.7
InP (crystalline)	22.1 ± 0.7	4.02 (t)	0.878	29.5	85.4
<u>Thin film chalcogenide</u>					
CIGS (cell)	20.5 ± 0.6	0.9882 (ap)	0.752	35.3 <sup>d</sup>	77.2
CIGS (minimodule)	18.7 ± 0.6	15.892 (da)	0.701 <sup>f</sup>	35.29 <sup>f,i</sup>	75.6
CdTe (cell)	21.0 ± 0.4	1.0623 (ap)	0.8759	30.25 <sup>e</sup>	79.4
<u>Amorphous/microcrystalline Si</u>					
Si (amorphous)	10.2 ± 0.3 <sup>k</sup>	1.001 (da)	0.896	16.36 <sup>e</sup>	69.8
Si (microcrystalline)	11.4 ± 0.3 <sup>l</sup>	1.046 (da)	0.535	29.07 <sup>e</sup>	73.1
<u>Dye sensitised</u>					
Dye	11.9 ± 0.4 <sup>m</sup>	1.005 (da)	0.744	22.47 <sup>n</sup>	71.2
Dye (minimodule)	10.0 ± 0.4 <sup>m</sup>	24.19 (da)	0.718	20.46 <sup>e</sup>	67.7
Dye (submodule)	8.8 ± 0.3 <sup>m</sup>	398.8 (da)	0.697 <sup>f</sup>	18.42 <sup>f</sup>	68.7
<u>Organic</u>					
Organic thin-film	11.0 ± 0.3 <sup>o</sup>	0.993 (da)	0.793	19.40 <sup>e</sup>	71.4
Organic (minimodule)	9.5 ± 0.3 <sup>o</sup>	25.05 (da)	0.789 <sup>f</sup>	17.01 <sup>e,f</sup>	70.9
<u>Multijunction devices</u>					
InGaP/GaAs/InGaAs	37.9 ± 1.2	1.047 (ap)	3.065	14.27 <sup>j</sup>	86.7
a-Si/nc-Si/nc-Si (thin-film)	13.4 ± 0.4 <sup>p</sup>	1.006 (ap)	1.963	9.52 <sup>n</sup>	71.9
a-Si/nc-Si (thin-film cell)	12.7 ± 0.4% <sup>k</sup>	1.000(da)	1.342	13.45 <sup>e</sup>	70.2

O tym, ile swobodnych nośników na jeden foton dopływa do zewnętrznego obwodu mówi spektralny rozkład wydajności kwantowej fotogeneracji. Można ten rozkład określić, jako stosunek ilości **padających** fotonów o długości fali z określonego przedziału do wytworzonych przez nie swobodnych nośników, którym uda się dotrzeć do obwodu zewnętrznego (ang. *external quantum efficiency*) lub jakiej części **zaabsorbowanych** fotonów się to uda (ang. *internal quantum efficiency*). Różnią się te dwa rozkłady ilością fotonów, które odbijają się od powierzchni ogniwa i dlatego nie ulega absorpcji. Ogniwo z reguły pokrywane jest powłoką antyrefleksyjną, aby zminimalizować straty na odbicie ograniczając je do ok. 5%. Analizując spektralną wydajność kwantową, możemy wyciągnąć wnioski, czy straty fotoprądu dotyczą rekombinacji w objętości absorbera, czy w innych miejscach struktury. Dla struktur fotowoltaicznych opartych o mono i polikrystaliczne półprzewodniki nieorganiczne wewnętrzna wydajność kwantowa sięga 90-98 %.

Współczynnik wypełnienia  $FF$  jest miarą tego, jak bardzo charakterystyka prądowo-napięciowa złącza różni się od prostokąta wyznaczonego przez  $I_{sc}$  i  $V_{oc}$ . Na jego wpływ, oprócz kształtu charakterystyki I-V wynikającego ze szczegółowych własności mechanizmu transportu prądu przez złącze, ma wpływ szeregowy i równoległy opór ogniwa (patrz schemat zastępczy przedstawiony na rys. 8a). Opór szeregowy ma szczególnie negatywny wpływ na  $FF$  (patrz rys. 8b), a składa się nań m. in. opór omowy obszaru neutralnego absorbera, opór elektrody zbierającej (emiter w homozłęczu, „okno” w heterozłęczu), opór kontaktów i doprowadzeń. Optymalizacja poziomu domieszki oraz powierzchni i własności kontaktów elektrycznych prowadząca do minimalizacji  $R_s$  jest ważnym elementem projektowania struktury fotowoltaicznej. Opór równoległy  $R_u$  związany jest z upływnością po granicach ziaren, krawędziach, itp. i dla niewadliwej struktury nie ma praktycznego wpływu na  $FF$ .

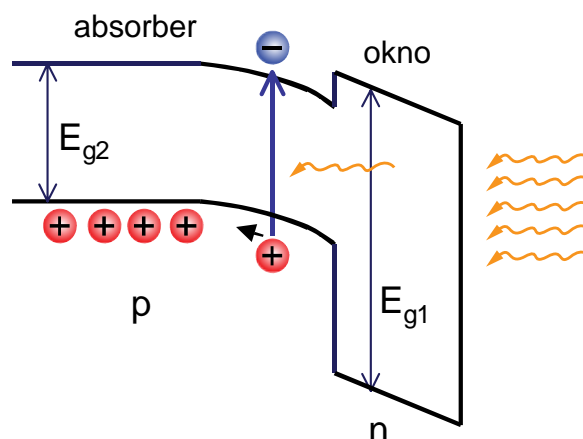


**Rys. 8. a)** Schemat zastępczy ogniwa. **b)** wpływ oporu szeregowego na  $FF$ .

## 5. Cienkowarstwowe ogniwo słoneczne CIGS

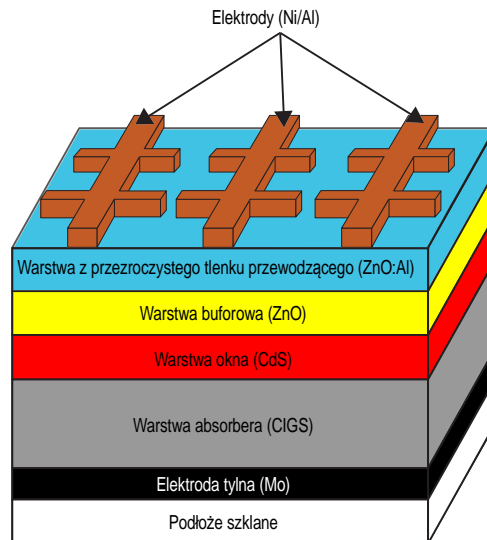
Najbardziej rozpowszechnioną technologią ogniw słonecznych jest technologia oparta o homozłącze pn w krzemie monokrystalicznym (98% światowej produkcji w 2008 r.). Ogniwa takie mają wysoką wydajność, ale ich wytwarzanie jest materiałowo-energochłonne, gdyż krzem to półprzewodnik o skośnej przerwie energetycznej i wynikającym stąd niewielkich wartościach współczynnika absorpcji. Trzeba więc grubej, rzędu 0,5 mm warstwy półprzewodnika, aby zaabsorbować 99 % promieniowania energii większej od  $E_g$ . Tańszą alternatywą wydają się być cienkowarstwowe ogniwa heterozłączowe, którego schemat przedstawiono na rys. 9. Tu złącze to styk dwu

różnych materiałów. Jeden, o mniejszej przerwie energetycznej, stanowi absorber – w nim następuje proces generacji swobodnych nośników. Drugi, zwany oknem to materiał o szerokiej przerwie energetycznej, przezroczysty dla światła słonecznego. Można wybrać absorber o prostej przerwie energetycznej i optymalnej, zbliżonej do 1,5 eV jej wartości. Dzięki prostej przerwie wartości współczynnika absorpcji są na tyle duże, że wystarczy warstwa o grubości 2-4  $\mu\text{m}$  aby niemal całkowicie zaabsorbować wszystkie fotony o energii  $h\nu > E_g$ . „Okno”, oprócz tego że jest niezbędnym elementem dzięki któremu powstaje pole elektryczne w absorberze, jednocześnie służy jako elektroda zbierająca fotogenerowane nośniki. Żeby mogło spełniać tę rolę, wytwarza się je z materiału który daje się silnie domieszkować. W takiej strukturze, w odróżnieniu od ogniwa homozłączowego, absorpcja nośników jest najsilniejsza nie na powierzchni struktury, ale przede wszystkim w obszarze silnego pola elektrycznego niedaleko granicy rozdziału. Dzięki temu rozdzielanie nośników jest bardzo efektywne. Pojawiają się jednak dodatkowe problemy związane z występowaniem heterointerfejsu. Istnieją na nim bowiem liczne defekty, na których może zachodzić niekorzystny proces rekombinacji. Dwa materiały tworzące strukturę muszą mieć podobne współczynniki rozszerzalności cieplnej. Dobrze jest także, gdy mają zbliżone stałe sieci, gdyż wtedy mniejsza jest ilość defektów i dyslokacji w pobliżu interfejsu. Poza tym ważny jest przebieg pasm przewodnictwa na granicy rozdziału, tzn. brak lub niewielka wartość nieciągłości tych pasm.



**Rys. 9** Heterozłączone ogniwo słoneczne.

Jedną z nielicznych struktur półprzewodnikowych, w których te wymagania są spełnione, dzięki czemu jej rekordowa wydajność jest bliska 20%, to heterozłącze, w którym absorberem jest wieloskładnikowy półprzewodnik CIGS (patrz rys. 10). Należy on do rodziny materiałów o strukturze chalkopiryty wywodzących się z potrójnego półprzewodnika  $\text{CuInSe}_2$ . Charakteryzują się one bardzo dużym współczynnikiem absorpcji sięgającym  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . CIS ma przerwę energetyczną o wartości 1,03 eV, część atomów indu zastępuje się więc atomami galu, dzięki czemu przerwa przyjmuje wartości bliższe optymalnej. Ogniwa o rekordowej wydajności mają skład  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  i przerwę ok. 1,2 eV. Schemat struktury CIGS przedstawiono na rys. 8b. Warstwę absorbera otrzymuje się przez termiczne naparowanie z czterech źródeł na pokryte metalem szkło sodowe. Metalizacja ta to tylny kontakt omowy ogniwa, do którego podłączone są przewody odprowadzające prąd i stanowi ją cienka warstwa molibdenu – metalu dającego omowy kontakt z CIGS.



**Rys. 10** Cienkowarstwowa struktura CIGS

Okno w tych heterostrukturach to najczęściej ZnO o grubości 300-400 nm domieszkowane aluminium; stosuje się także takie materiały jak ZnS i ZnSe. Wartości przerwy energetycznej tych materiałów wynoszą odpowiednio: 3,4 eV, 3,54 eV, 2,7 eV. ZnO ma najszerszą przerwy energetycznej, więc jest materiałem optymalnym, ale wysoką wydajność ogniwa uzyskuje się tylko wtedy, gdy pomiędzy ZnO, a absorberem znajduje się warstwa buforowa. Najlepsze rezultaty uzyskuje się, gdy warstwa ta to 40-50 nm siarczku kadmu typu n nanoszonego elektrochemicznie z roztworu. Dobroczynne działanie warstwy buforowej wiąże się prawdopodobnie z lepszym dopasowaniem krawędzi pasma przewodnictwa na interfejsie CdS/CIGS a także z elektrochemicznym oddziaływaniem roztworu używanego w procesie nanoszenia na koncentrację i rodzaj defektów na heterointerfejsie.

Na górnej powierzchni ogniwa napyla się tzw. grid (siatkę) ze stopu niklu z aluminium w postaci cienkich „palców” odchodzących od nieco grubszych „szyn”. Polepsza to zbieranie fotoprądu i redukuje opór szeregowy ogniwa. Cała struktura ma grubość ok. 3  $\mu\text{m}$  i można ją stosunkowo łatwo wytwarzać w skali przemysłowej. W 2009 roku istniało na świecie już kilka zakładów produkujących tego typu ogniwa na świecie, m.in. Heliovolt (USA), Global Solar Energy (USA i Niemcy), Jenn Feng (Tajwan), Wuerth Solar (Niemcy), Shova Shell (Japan), Q-cell&Solibro (Szwecja i Niemcy). Trwają prace nad wdrażaniem technologii CIGS na elastycznych podłożach, m.in. na plastikowych foliach. Jest to kolejny krok mający na celu dalszą redukcję kosztów oraz rozszerzający wachlarz możliwości zastosowań tego typu ogniwa słonecznych.

### Pytania kontrolne

1. Przedstaw i omów procesy generacji i rekombinacji pary elektron dziura na schemacie pasmowym półprzewodnika
2. Wyjaśnij, posługując się schematem pasmowym złącza PN na czym polega efekt fotowoltaiczny
3. Narysuj ciemną i jasną charakterystykę prądowo napięciową ogniwa słonecznego i wyjaśnij, dlaczego prąd zwarcia ma kierunek przeciwny do prądu płynącego w złączu w kierunku przewodzenia.
4. W jaki sposób wielkość prądu zwarcia i napięcie otwartego obwodu zależą od szerokości przerwy energetycznej absorbera i dlaczego.

5. Jakie własności powinno mieć „okno”, a jakie absorber w heterozłączowym ogniwie słonecznym?
6. Co to jest wydajność kwantowa ogniwa?

## 6. Wykonanie ćwiczenia

**Uwaga: Przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczenia należy zapoznać się z opisem stanowiska i oprogramowania – patrz Dodatki 1, 2 i 3.**

Badane ogniwo słoneczne o powierzchni ok.  $0,5 \text{ cm}^2$  jest zamontowane na podłożu o temperaturze regulowanej w zakresie  $0 - 90^\circ\text{C}$ . Oświetlenie ogniwa stanowi biała dioda LED, której moc można regulować za pomocą potencjometru. Maksymalna moc światła odpowiada w przybliżeniu  $1000 \text{ W/m}^2$ . Do tylnego i przedniego kontaktu dotykają elektrody łączące ogniwo z zewnętrznym obwodem w postaci „czarnej skrzynki” sterowanej komputerowo, która wytwarza żądane napięcia w zakresie od  $-1 \text{ V}$  do  $+1 \text{ V}$  i jednocześnie mierzy prąd płynący przez ogniwo.

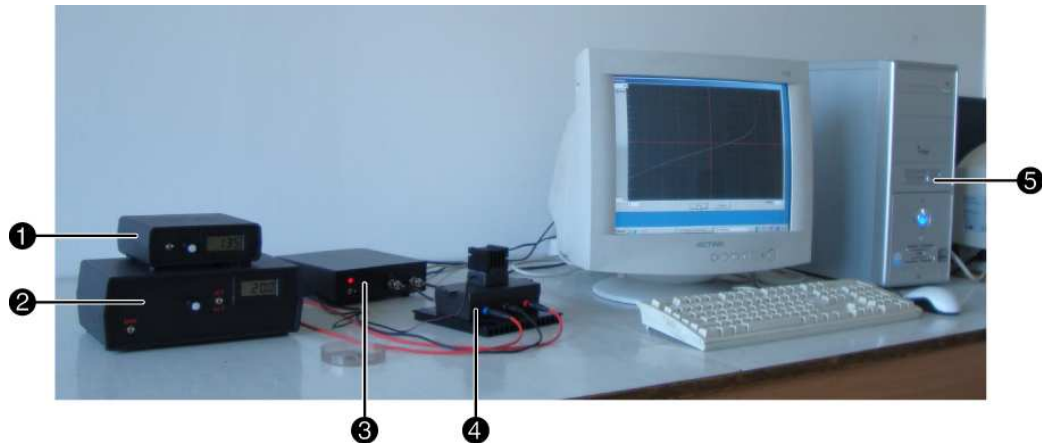
1. Wykonać pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych ogniwa przy maksymalnym natężeniu prądu zasilającego diodę LED w temperaturach od  $5$  do  $85^\circ\text{C}$  ze skokiem  $10^\circ\text{C}$ .
2. Wyznaczyć parametry  $V_{oc}$ ,  $I_{sc}$ , FF i  $\eta$  dla wszystkich charakterystyk. Zaobserwować, jak zmieniają się w funkcji temperatury, wykonać ich wykresy i wyciągnąć wnioski.
3. Dla  $25^\circ\text{C}$  wykonać serię charakterystyk dla różnych natężeń światła, zmieniając je tak, aby prąd zwarcia zmniejszał się stopniowo o mniej więcej czynnik 2 oraz zmierzyć charakterystykę ciemną
4. Obliczyć wydajność ogniwa dla różnych natężeń światła, zakładając proporcjonalność między  $I_{sc}$  a natężeniem światła. Wyciągnąć wnioski dotyczące działania ogniwa przy słabszym oświetleniu.
5. Porównać ciemną charakterystykę z jasnymi i wyciągnąć wnioski dotyczące „zasady superpozycji” dla badanego ogniwa.

Układ pomiarowy zawierający monochromator wykorzystamy do zmierzenia rozkładu spektralnego wydajności kwantowej. Posłużymy się wyznaczonym uprzednio rozkładem spektralnym widma światła emitowanego przez lampę halogenową użytą w doświadczeniu.

1. Zmierzyć fotoprąd wytwarzany w ogniwie w funkcji długości fali w zakresie  $4000-1200 \text{ nm}$ . Wartości długości fali dobrać tak, aby punkty pomiarowe były równomiernie i wystarczająco gęsto (nie rzadziej niż co  $0,05 \text{ eV}$ ) rozłożone w skali energii.
2. Wykorzystując plik **photon flux** zawierający rozkład spektralny światła padającego na próbkę, wykonać wykres rozkładu fotoprądu w funkcji energii padających fotonów znormalizowany na jeden padający foton (ponieważ nie znamy dokładnej liczby fotonów padających na strukturę, możemy jedynie określić ten rozkład w jednostkach dowolnych)
3. Wyznaczyć wartość przerwy energetycznej absorbera posługując się metodą „w połowie krawędzi”.
4. Wyznaczyć energię odpowiadającą wysokoenergetycznej krawędzi rozkładu. Czemu on odpowiada?
5. Porównać wartość  $V_{oc}(T)$  dla  $T \rightarrow 0$  z wartością przerwy energetycznej otrzymaną z ekstrapolacji zależności  $V_{oc}(T)$  do  $0^\circ\text{K}$ , wyciągnąć wnioski.

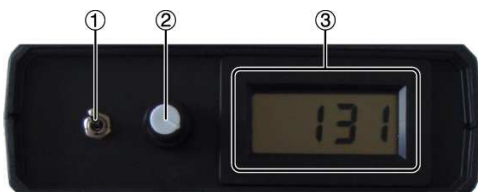
# Dodatek 1. Opis stanowiska do pomiaru charakterystyk IV

Do rejestracji charakterystyk IV służy stanowisko przedstawione na zdjęciu poniżej.



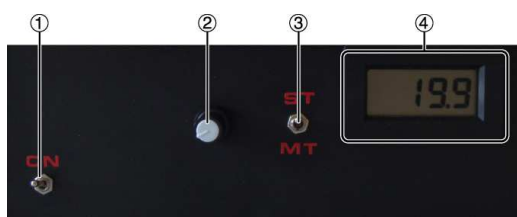
Poszczególne elementy zestawu to:

## ❶ Zasilacz sterujący mocą diody oświetlającej próbkę



- ❶ Włącznik
- ❷ Regulator natężenia prądu – zakres regulacji od 0 do 999 mA
- ❸ Wyświetlacz bieżącej wartości natężenia prądu (w mA)

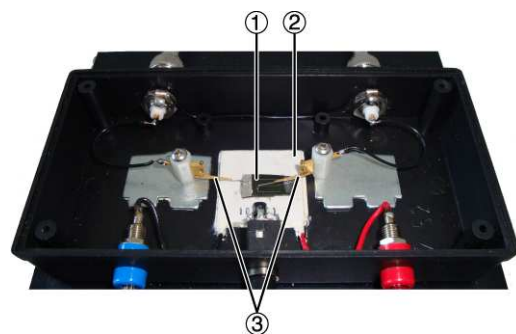
## ❷ Regulator temperatury próbki



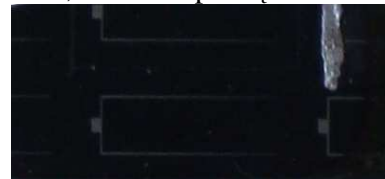
- ❶ Włącznik
- ❷ Regulator temperatury – zakres regulacji od 0 do 90°C – regulacji dokonywać, gdy przełącznik ❸ znajduje się w położeniu „ST”
- ❸ Przełącznik trybu pracy wyświetlacza: ST: wskazanie ustawionej temperatury MT: bieżący pomiar temperatury
- ❹ Wyświetlacz

## ❸ Przetwornik analogowo-cyfrowy umożliwiający rejestrację charakterystyki IV

## ❹ Moduł do instalacji próbek (widok z góry po otwarciu pokrywy)



## ❶ Próbka, widok w powiększeniu:



- ❷ Ogniwo Peltier
- ❸ Elektrody

## ❺ Komputer z programem zbierającym dane pomiarowe

Patrz opis obsługi programu na stronie następnej.

**Przed przystąpieniem do pomiarów należy upewnić się, że w module pomiarowym ❹ znajduje się próbka, a następnie włączyć zasilanie poszczególnych elementów ❶, ❷ i ❸.**



## Dodatek 2. Opis stanowiska do pomiaru fotoprądu

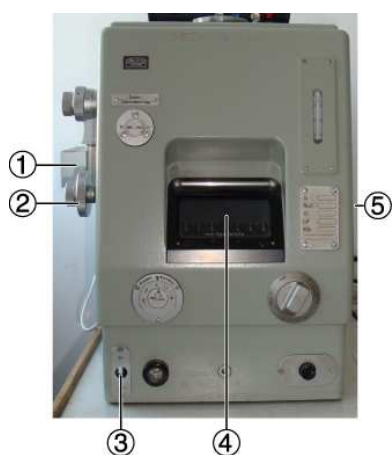
Do pomiarów fotoprądu służy stanowisko przedstawione na zdjęciu poniżej.



Poszczególne elementy zestawu to:

### ❶ Monochromator

Monochromator – jest przyrządem optycznym umożliwiającym rozszczepienie światła białego i uzyskanie z niego wiązki o węższym spektrum niż wiązka wejściowa.



- ❶ Źródło światła
- ❷ Pokrętło regulacji długości fali
- ❸ Włącznik
- ❹ Skala
- ❺ Wylot wiązki o zawężonym widmie (monochromatycznej)

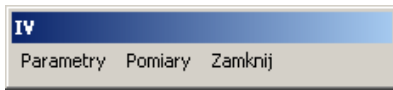
❷ **Multimetr cyfrowy** – w wykorzystywanym zestawie umożliwia wyznaczenie natężenia prądu uzyskiwanego z badanej próbki. Miernik pracuje w trybie pomiaru napięcia i jest podłączony równolegle do rezystora o rezystancji  $100\text{ k}\Omega$ . Rezystor ten jest zasilany bezpośrednio do badanego ogniwa, a więc fotoprąd można wyznaczyć z prawa Ohma.



## Dodatek 3. Opis programu pomiarowego

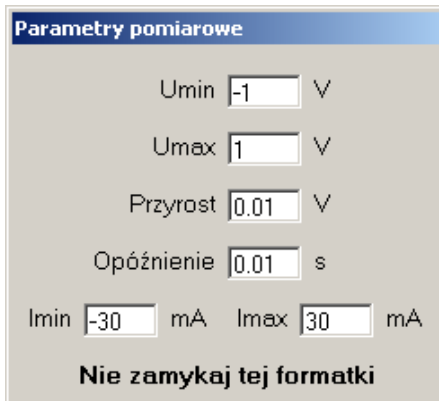
### 1. Kliknij ikonę *IV.exe* na pulpicie.

- Na ekranie pojawi się następujące okno:



### 2. Z menu wybierz polecenie *Parametry*, żeby ustawić warunki pomiaru.

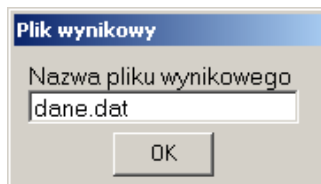
- Na ekranie pojawi się następujące okno:



- Upewnij się, że wprowadzone są właściwe zakresy pomiarów.  
**Uwaga: Nie wolno ustawiać natężeń prądów poza zakresem  $\pm 30$  mA.**
- Wartości natężenia prądu zasilającego diodę oświetlającą próbkę i temperatury ustawia się przy pomocy odpowiednich pokręteł na zasilaczu diody i zasilaczu ogniwa Peltier – patrz opis stanowiska w Dodatku 1.

### 3. W oknie *IV* pokazanym w punkcie 1. wybierz polecenie *Pomiary*, żeby przejść do fazy pomiarów.

- Na ekranie pojawi się następujące okno:

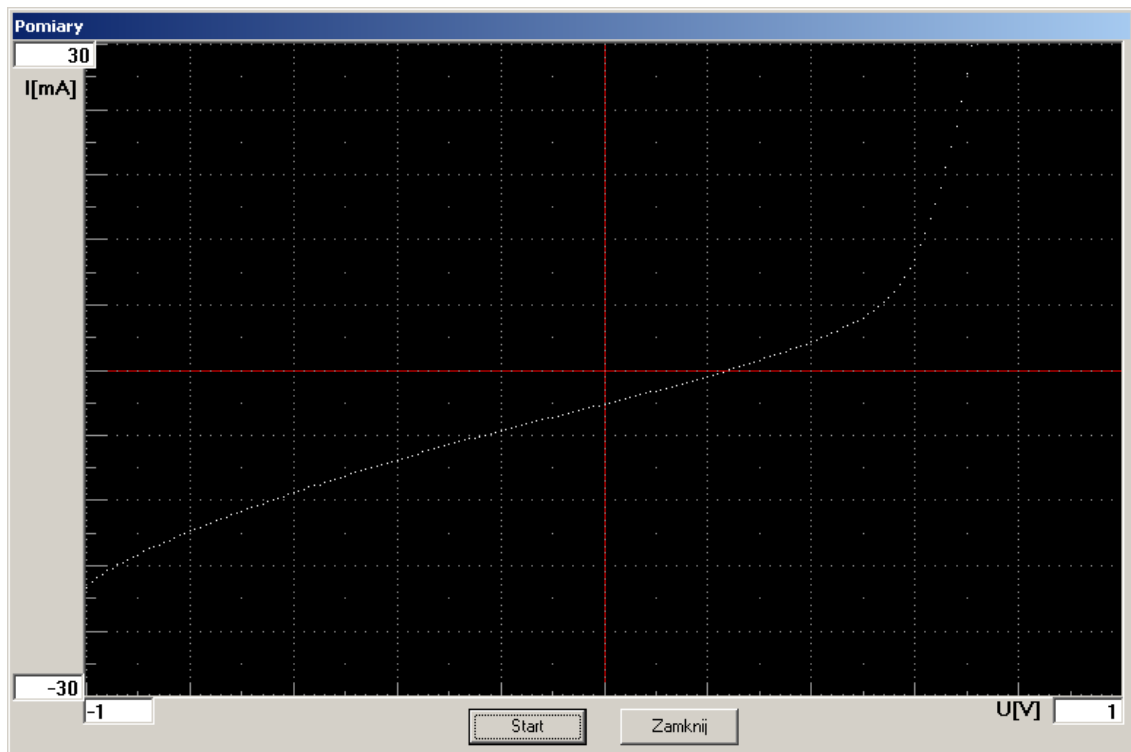


### 4. Wpisz nazwę pliku, w którym mają być zapisane wyniki pomiarów, a następnie kliknij przycisk *OK*.

- Jeśli nie zostanie podana dokładna ścieżka dostępu, plik zostanie zapisany w folderze  $C:\IV2\$ .
- Dane zapisywane są w pliku tekstowym w dwóch kolumnach. Na rysunku poniżej pokazano fragment okna programu Excel z wczytanymi danymi:

	A	B	C	D
1	U[V]	I[A]		
2	-1.00	-0.024		
3	-0.99	-0.023		
4	-0.98	-0.023		

- Jeśli nazwa pliku nie zostanie podana, dane pomiarowe nie zostaną zapisane.
- Na ekranie pojawi się następujące okno:



#### 6. Kliknij przycisk **Start**, żeby rozpocząć pomiar.

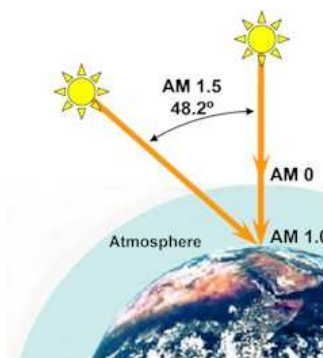
- Zarejestrowane punkty pomiarowe będą się kolejno pojawiały w oknie wykresu.
- Po zakończeniu pomiaru można zamknąć okno wykresu, klikając przycisk **Zamknij**.
- Zarejestrowane dane pomiarowe zostaną zapisane w pliku podanym w punkcie 4.
- Żeby przeprowadzić pomiar z innymi ustawieniami, kliknij przycisk **Zamknij**, a następnie powtórz czynności od 2. do 6.
- Żeby zakończyć pracę z programem, kliknij przycisk **Zamknij**, a następnie wybierz polecenie **Zamknij** w menu okna pokazanego w punkcie 1.

## Excercise no 9

### Thin-film Photovoltaic Cell

#### 1. Solar radiation

Sun is the most important source of energy on Earth: the solar constant power equal to  $P = 1.3661 \text{ kW / m}^2$  reaches the surface of the atmosphere at noon at the equator. The value of this power is usually denoted as A.M. (Air Mass) 0. See Figure 1. Solar energy is partly absorbed by the atmosphere, so that the surface reaches approx. 73% (A.M. 1).

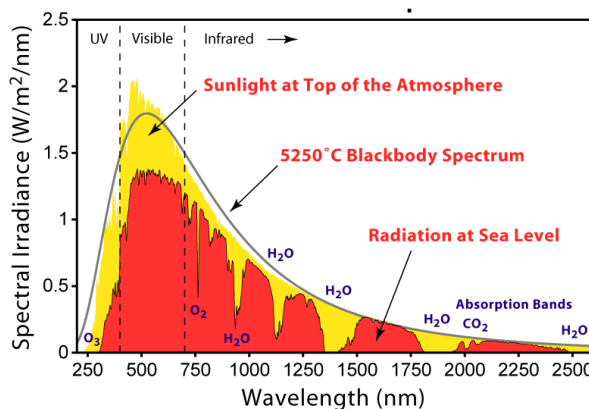


**Fig. 1.** Definition of the symbol A.M. [source: [http://solarwiki.ucdavis.edu/The\\_Science\\_of\\_Solar/Solar\\_Basics/B...Basics\\_of\\_the\\_Sun/V...Air\\_Mass](http://solarwiki.ucdavis.edu/The_Science_of_Solar/Solar_Basics/B...Basics_of_the_Sun/V...Air_Mass)]

This value corresponds to the power that reaches the Earth's surface through the shortest path (perpendicular) – i.e. at noon at the equator. For the other latitudes, the amount of energy reaching the surface will depend on the angle at which radiation is incident on a given latitude and can easily be calculated from the relationship:

$$AMX = AM1 / \cos \phi \quad (1)$$

At latitudes in Poland, the value of solar power corresponds to approx. AM 1.5 of  $800 \text{ W / m}^2$ . Efficiency of solar cells is defined for the standard radiation power. In the area of Poland, the total value of solar energy yield on average per year is approx.  $1000 \text{ kWh / m}^2$ .



**Fig. 2.** Solar radiation spectrum [source: [https://en.wikipedia.org/wiki/Air\\_mass\\_\(solar\\_energy\)#/media/File:Solar\\_Spectrum.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Air_mass_(solar_energy)#/media/File:Solar_Spectrum.png)]

Taking into consideration that the demand for electricity of an average household in Poland is approx. 2 150 kWh (as of 2008, based on the verivox.pl study), we see that even in a country with not very favourable geographical and climatic conditions, the use of solar energy to at least partially meet the energy needs is not meaningless.

In addition to the total power, the spectral distribution of the solar radiation is an important parameter that must be taken into account at the cell design stage. It can be concluded from Fig. 2 that the maximum of the distribution is at the wavelength  $\lambda = 550$  nm, and approx. 90% of the photons is within the field of energy corresponding to the wavelengths between 250 and 1540 nm, and the distribution can be approximated quite well with the distribution of the Planck radiation of the blackbody at  $T = 5520$  K.

## 2. Semiconductors

### 2.1. Band structure, electrons and holes

Let us remind that in a solid state composed of many atoms located close to each other, where there are allowed only a discrete energy levels which split in the energy bands - continuous regions of allowed energies. The lowest, fully occupied band, corresponding to the valence energy level, is the valence band and another band of allowed energy is the conduction band.

In the semiconductor, this band it is separated from the conduction band with the forbidden energy area called a band gap or forbidden band. When the electron gets, through thermal or optical excitation, enough energy to jump from the valence band to the almost empty conduction band (generation process), it can move under the influence of for example the electric field in the conduction band.

The empty space (a hole) left by the electron in the valence band can move as well - as if it were a positive charge. As a result of the occurrence of the energy gap, at room temperature, even in a pure, undoped, semiconductor such as silicon, in the conduction band, there are very low concentrations of free electrons (and the corresponding concentration of free holes). Thus the pure material is an insulator at room temperature. By introducing the appropriate dopant to a semiconductor, with the higher (or lower) valence value than the "host" material the concentration of free electrons (or holes) can be increased to give create the n-type (or p-type) material. This is because very little energy is needed to release electron (hole) which is the "excess" (or the absence) compared to the energy required to pull the valence electrons which are involved in binding.

### 2.2. Current transport

The free holes and electrons can create an electric current. In general, it has two components known as the "diffusion current" and "drift current". For n-type material:

$$\vec{j} = ne\mu_e \vec{E} + eD_e \nabla n \quad (2)$$

where  $\mu$  is the electron mobility, and  $D$  – diffusion constant that equals:

$$D_e = \frac{k_B T}{e} \mu_e \quad (3)$$

The drift current is associated with the presence of an electric field that carries the free carriers in the direction of the vector  $E$  in the case of holes (and vice versa in the case of the electron). The diffusion current is formed in the presence of the carrier concentration

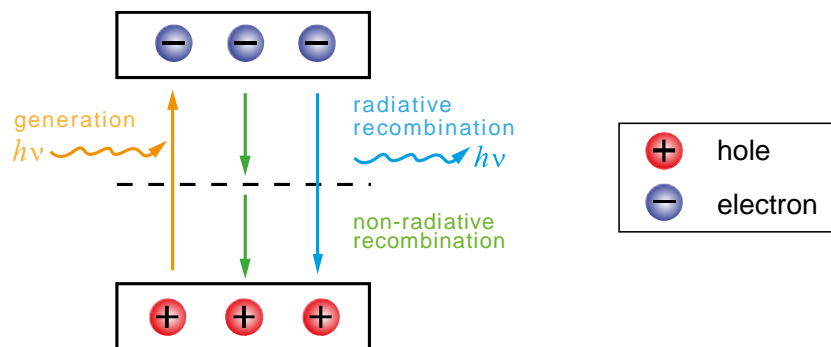
gradient and flows to achieve a homogenous distribution of carriers in a volume of semiconductor. The mobility is defined as the drift velocity per unit of the electric field:

$$\mu = v_d / E \quad (4)$$

and it is a measure of the movement of free carriers in the direction of the field: the more imperfections (defects, crystal lattice vibration) there are, the smaller it is.

### 2.3. Generation and recombination

Photons, if they have energy greater than the energy band gap may also lead to creation of pairs of free carriers. The reverse process to generation of electron-hole pairs, which causes the return to the state of thermodynamic equilibrium (i.e. when the lighting has been switched off) is called “recombination” (see Fig. 3).



**Fig. 3.** Optical generation and recombination (radiative and through defect levels)

A measure of the probability of recombination is called “carrier lifetime”  $\tau$ , after which most of the non-equilibrium electrons and holes are combined with carriers of the opposite sign and disappear. Energy released in this process may be visible in the form of a photon - we call it the radiative recombination; or transmitted to the lattice - non-radiative recombination. The longest possible lifetime of excess carriers is observed when radiative recombination dominates. This takes place in very pure materials with a small amount of defect structure. The non-radiative recombination takes place in the not too heavily doped materials, and proceeds with the participation of defects.

The probability of this process depends, among other things, on the number of defects in the material which are called “recombination centres”. Note also that a significantly high concentration of defects can be found on surfaces and internal surfaces of the semiconductor structure. These are, for instance, hanging bonds or diffused impurities.

Therefore, apart from recombination in the volume of material, in real semiconductor structures, one should take into account also surface recombination as an important factor influencing the overall probability of recombination of the photogenerated carriers. The total time of life depends on the sum of the inverse lifetimes characteristic of all processes:

$$\tau^{-1} = \tau_{vol}^{-1} + \tau_{surf}^{-1} \quad (5)$$

### 3. Photovoltaic Effect in the p-n Junction

#### 3.1. p-n Junction

The solar cell converts the energy of the solar radiation into the electric energy based on the internal photoelectric effect in the p-n junction. That is why one should recall the basics of the semiconductor junction.

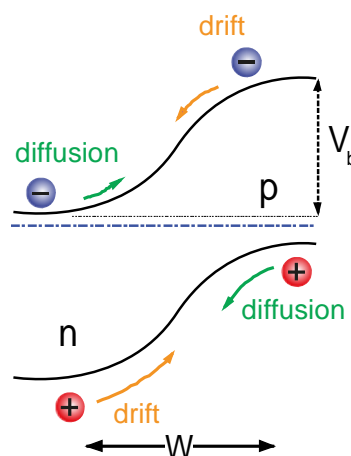
The p-n junction is created, for example, in the homogenous semiconductor material with region of the n-type and p-type conduction (homojunction) or on the junction of two materials with different conduction types (heterojunction). As the electron concentration in the n-type region is high and respectively hole concentration in the p-type region, this will lead to flow (diffusion) of both carrier types due to the natural pursuit to balance the non-homogenous concentration.

Nevertheless, one should note that the loss of electron from the n-region interferes with the electric neutrality of the region – there remain uncompensated donor ions, namely in the nearest proximity of the junction and it leads to a positive charge unbalanced by free electrons.

Analogically for the p-region – the lack of holes leads to the existence of unbalanced acceptor ions. The unbalanced charge creates the electric field that inhibits further diffusion of holes and electrons. In the thermal equilibrium, the overall charge flow equals 0, and in the contact region there is a region of the electric field where all the free carriers are swept out – this is called the depletion layer.

The electric field is a source of the potential difference between the neutral regions of the junction: the so-called potential barrier is being created that restricts any further flow of the diffusion current.

The drift current of the minority carriers generated thermally or optically can always flow without any obstacles. As a result, the band structure of the p-n junction in the thermal equilibrium looks like in the Fig 4a.



**Fig. 4 a) Band diagram of the junction in the thermodynamic equilibrium conditions.**

The width of the depleted layer  $W$  and the potential barrier height  $V_b$  depends on the donor and acceptor concentration and on the band gap width of the material.

One can influence  $W$  and  $V_b$  values, by applying the external voltage to the junction. If the external voltage causes increase of the potential barrier height (reverse direction), the diffusion current of the majority carriers falls to zero and only the drift current of the

minority carriers (see Fig. 4b) which is not influenced by the electric field in the junction region. If the voltage is applied in such a way that it reduces the barrier height (direction of the conduction), the diffusion current of the majority carriers increases as well. In general case, the current vs. voltage dependence is as follows:

$$I_{dark} = J_o \left( \exp \left\{ \frac{eV}{Ak_B T} \right\} - 1 \right) \quad (6)$$

$$J_o = J_{oo} \exp \left\{ \frac{-eE_a}{k_B T} \right\} \quad (7)$$

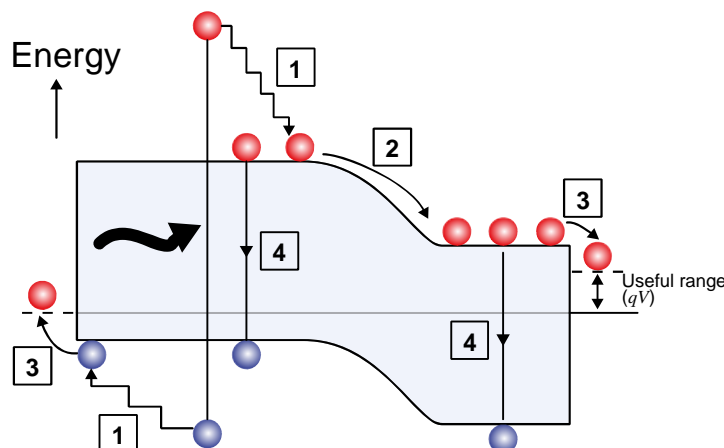
where  $A$  (junction ideality factor) and  $I_o$  (saturation current) factors depend on the dominating transport mechanism in the junction (see Table 1).

**Table 1.** Ideality factor and activation energy of the saturation current vs. IV curve parameters

Transport mechanism	$A$	$E_a$
Diffusion	1	$E_g$
Recombination within the absorber volume	$1 < A < 2$	$AE_a = E_g$
Recombination through the interface states	$1 < A < 2$	$E_a = V_b$
Same as above with tunnelling of these states	$A > 2$	$E_a < V_b$

### 3.2. Photovoltaic Effect

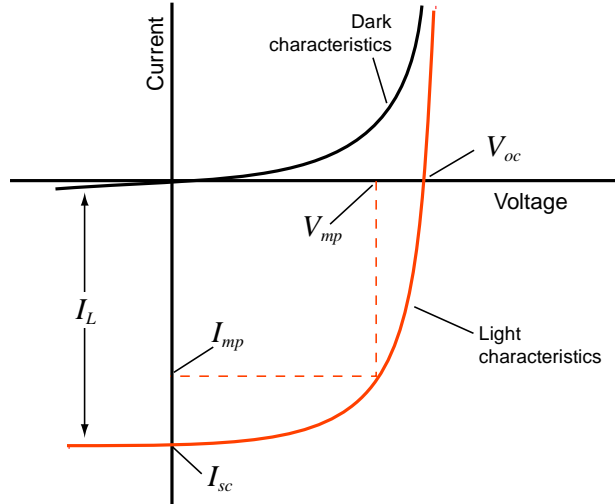
If one illuminates p-n junction with a light of energy higher than the energetic band gap, non-balanced free carriers will be generated. Internal electric field will cause that generated with light carriers instead of recombining are separated and move towards the opposite directions, creating an additional photocurrent (Fig 4b).



**Fig. 4 b)** Processes in the illuminated junction following the photogeneration of the electron-hole pairs: 1. Thermalisation (transfer of the energy exceed to the lattice); 2. Drift in the electric field of the junction; 3. Recombination on the front and back surface; 4. Recombination.

The additional majority carriers do not have a significant influence on the diffusion current in the junction. On the other hand, the non-balanced minority carriers flow without any obstacles on the other side of the junction so the drift current increases by several orders of magnitude. On the chart, the current-voltage (or IV) characteristic moves

downwards relative the so-called dark characteristics, because of the appearance of the additional photocurrent with the opposite sign to the diffusion current (Fig. 5). When one short-cuts the cell, this current (the so-called *short circuit current* -  $I_{sc}$ ) will flow in the circuit. In contrast, when the cell remains open, the charge equivalent to the charge of the minority charge carriers that will flow on the opposite side of the junction and will recombine with the carrier of the opposite sign will cause the potential difference, called *open circuit voltage* ( $V_{oc}$ ).



**Fig. 5** Light and dark IV characteristics of the cell and parameters defining the cell efficiency

If the illumination produces additional carriers and does not alter the transport mechanism, the characteristic of the illuminated junction is as follows (superposition rule):

$$I_l = I_d - I_{sc} \quad (8)$$

$$I_l = I_o \left( \exp \left\{ \frac{eV}{Ak_B T} \right\} - 1 \right) - I_{sc} \quad (9)$$

This formula defines the relation between the open circuit voltage and the short circuit current, because for  $I=0$ ,  $V=V_{oc}$ , and then:

$$V_{oc} = \frac{Ak_B T}{e} \ln \left( \frac{I_{sc}}{I_o} + 1 \right) \cong \frac{Ak_B T}{e} \ln \left( \frac{I_{sc}}{I_o} \right) \quad (10)$$

One can also notice that if we use the formula (7) for the saturation current, one will obtain the linear dependence between the open circuit voltage and the temperature (for the fixed illumination value):

$$eV_{oc} = AE_a - Ak_B T \ln \frac{I_{sc}}{I_{oo}} \quad (11)$$



#### 4. Cell Efficiency

The  $I_{sc}$  and  $V_{oc}$  parameters determine the cell efficiency. If one notices that the photovoltaic conversion value is defined by the ratio of the maximum produced power to the power of radiation illuminating the cell:

$$\eta = \frac{I_{mp} V_{mp}}{P_{in}} \quad (12)$$

Usually, the maximum power is expressed through the so-called fill-factor ( $FF$ ) – see the Fig. 5.

$$FF = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (13)$$

so it can be written as:

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (14)$$

Nominal conversion efficiency of a cell is usually specified for the standard conditions of the irradiance and temperature:  $1000 \text{ W/m}^2$  (A.M.1.5) at  $T=25^\circ\text{C}$ . The maximum parameters for different materials can be found in the Table 2.

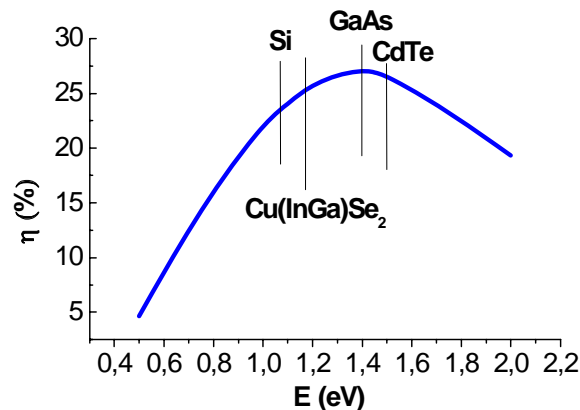
**Table 2.** Maximum efficiencies of the solar cells of the different type [full data at source article: Prog. Photovolt: Res. Appl. 2015; 23:1–9, Solar cell efficiency tables (Version 45), Martin A. Green et al.]

Classification <sup>a</sup>	Efficiency (%)	Area <sup>b</sup> (cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Fill factor (%)
<b>Silicon</b>					
Si (crystalline)	25.6 ± 0.5	143.7 (da)	0.740	41.8 <sup>d</sup>	82.7
Si (multicrystalline)	20.8 ± 0.6	243.9 (ap)	0.6626	39.03	80.3
Si (thin transfer submodule)	21.2 ± 0.4	239.7 (ap)	0.687 <sup>f</sup>	38.50 <sup>e,f</sup>	80.3
Si (thin film minimodule)	10.5 ± 0.3	94.0 (ap)	0.492 <sup>f</sup>	29.7 <sup>f</sup>	72.1
<b>III–V cells</b>					
GaAs (thin film)	28.8 ± 0.9	0.9927 (ap)	1.122	29.68 <sup>h</sup>	86.5
GaAs (multicrystalline)	18.4 ± 0.5	4.011 (t)	0.994	23.2	79.7
InP (crystalline)	22.1 ± 0.7	4.02 (t)	0.878	29.5	85.4
<b>Thin film chalcogenide</b>					
CIGS (cell)	20.5 ± 0.6	0.9882 (ap)	0.752	35.3 <sup>d</sup>	77.2
CIGS (minimodule)	18.7 ± 0.6	15.892 (da)	0.701 <sup>f</sup>	35.29 <sup>f,i</sup>	75.6
CdTe (cell)	21.0 ± 0.4	1.0623 (ap)	0.8759	30.25 <sup>e</sup>	79.4
<b>Amorphous/microcrystalline Si</b>					
Si (amorphous)	10.2 ± 0.3 <sup>k</sup>	1.001 (da)	0.896	16.36 <sup>e</sup>	69.8
Si (microcrystalline)	11.4 ± 0.3 <sup>j</sup>	1.046 (da)	0.535	29.07 <sup>e</sup>	73.1
<b>Dye sensitised</b>					
Dye	11.9 ± 0.4 <sup>m</sup>	1.005 (da)	0.744	22.47 <sup>n</sup>	71.2
Dye (minimodule)	10.0 ± 0.4 <sup>m</sup>	24.19 (da)	0.718	20.46 <sup>e</sup>	67.7
Dye (submodule)	8.8 ± 0.3 <sup>m</sup>	398.8 (da)	0.697 <sup>f</sup>	18.42 <sup>f</sup>	68.7
<b>Organic</b>					
Organic thin-film	11.0 ± 0.3 <sup>o</sup>	0.993 (da)	0.793	19.40 <sup>e</sup>	71.4
Organic (minimodule)	9.5 ± 0.3 <sup>o</sup>	25.05 (da)	0.789 <sup>f</sup>	17.01 <sup>e,f</sup>	70.9
<b>Multijunction devices</b>					
InGaP/GaAs/InGaAs	37.9 ± 1.2	1.047 (ap)	3.065	14.27 <sup>j</sup>	86.7
a-Si/nc-Si/nc-Si (thin-film)	13.4 ± 0.4 <sup>p</sup>	1.006 (ap)	1.963	9.52 <sup>n</sup>	71.9
a-Si/nc-Si (thin-film cell)	12.7 ± 0.4% <sup>k</sup>	1.000(da)	1.342	13.45 <sup>e</sup>	70.2

Let us analyse briefly the most important factors that determine the cell efficiency. The short circuit value depends on the number of photons absorbed in the cell or the irradiance value, and on the material band gap value and the absorption coefficient. Let's notice that the smaller band gap the higher number of photons has a chance to create

electron-hole pairs so  $I_{sc}$  increases when  $E_g$  decreases. On the other hand  $V_{oc}$  cannot be higher than the junction barrier so its maximum value is limited by the band gap size of the material absorbing the light. This results in the optimum band gap value equalling approx. 1.5 eV.

In the Fig. 6, one can find the theoretically calculated value of the maximum cell efficiency versus the absorber band gap, obtained under the assumption that the only source of losses is the radiative recombination. In the real cell, the efficiency is usually determined by the probability of the non-radiative recombination of carriers through the defects in the different areas of the cell – in the material volume, in the translayer areas and on the translayer in the heterojunction cells.



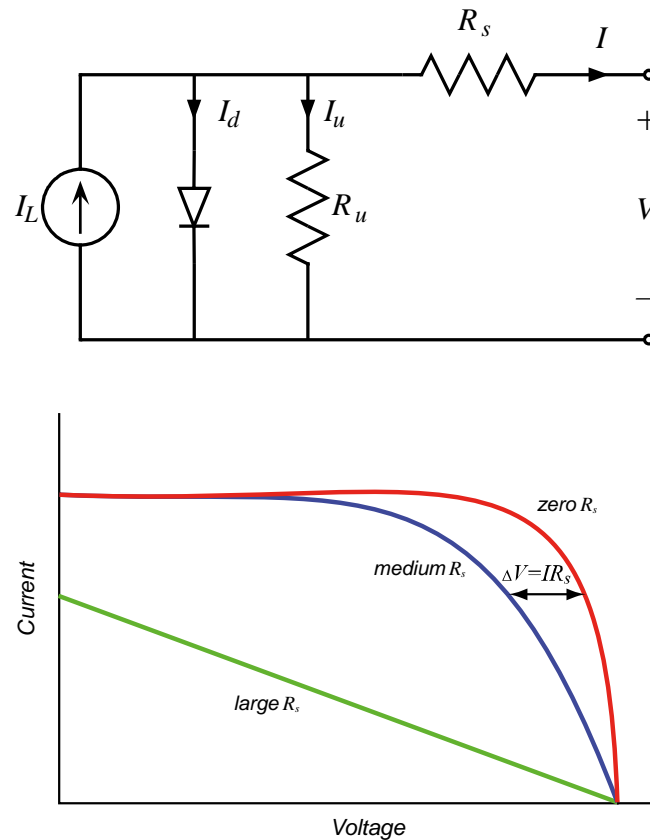
**Fig. 6** Maximum efficiency of the mono-junction cell in the function of the absorber  $E_g$ . Band gap values for the various photovoltaic materials have been marked.

The number of the free carriers per photon that reach the external circuit is determined by the spectral distribution of the quantum efficiency of the photogeneration. One considers often two types of quantum efficiency of a solar cell: External Quantum Efficiency (EQE) which is the ratio of the number of charge carriers collected by the solar cell to the number of photons of a given energy shining on the solar cell from outside (incident photons). On the other hand, Internal Quantum Efficiency (IQE) is the ratio of the number of charge carriers collected by the solar cell to the number of photons of a given energy that shine on the solar cell from outside and are absorbed by the cell.

These two distributions differ with the number of photons that are reflected from the cell surface and are not absorbed. The cell is usually covered with an antireflexion layer, to minimise the reflection losses, and limiting them to approx. 5%. Analysing the spectral quantum efficiency we can draw conclusions on the kind of photocurrent losses (recombination in the absorber volume or the other areas of the structure). For the structures based on mono- and polycrystalline non-organic semiconductors, the quantum efficiency reaches approx. 90-98%.

The fill factor FF is the measure how much the IV curve of the junction differs from the rectangle determined by  $I_{sc}$  and  $V_{oc}$ . Apart from the shape of the IV curve which results from the specific properties of the transport mechanism through the junction, the fill factor is affected by the serial and parallel resistance of the cell (see the equivalent circuit shown in the Figure 7a). The serial resistance has a particularly negative influence on the FF (see the figure 7b). It consists, among others, of the ohmic resistance of the neutral region of the absorber, resistance of the collecting electrode (emitter in the homojunction and the “window” in the heterojunction), resistance of the contacts and wires. Optimisation of the doping level and the contacts’ surface and properties leading to the minimisation of  $R_s$  is an essential part of the photovoltaic structure design. The

parallel resistance  $R_u$  is related to the leakage on the grain boundaries, edges etc. and for a non-faulty structure does not have a practical influence on FF.

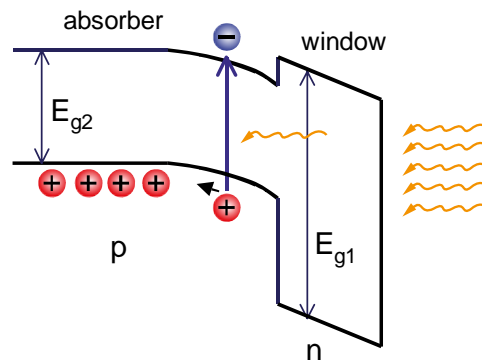


**Fig. 7. a)** Equivalent cell diagram. **b)** Influence of the serial resistance on FF.

## 5. Thin-film solar cell CIGS

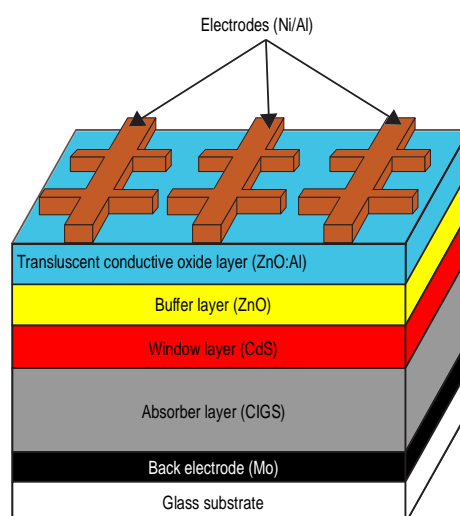
The most common technology of solar cell production is the technology based on the p-n homojunction in crystalline silicon (more than 90% of the worldwide production in 2014, source Fraunhofer Institute Report). These cells feature a high efficiency, but their production is material- and energy-consuming, because Silicon is a semiconductor with an indirect band gap thus results in small values of the absorption coefficient. This is why one needs a thick semiconductor layer (approx. 0.5 mm) to absorb 99% of the radiation with the energy higher than  $E_g$ . The thin-film heterojunction cells appear to be a cheaper alternative. Their junction consists of two different materials and its diagram is presented in the Figure 6a. One material, with a smaller band gap, works as absorber – here the generation process of the free carriers takes place, and the second one, called window is made of material with a wide band gap, translucent for the solar light. One can choose an absorber with a direct band gap and its optimum value near 1.5 eV. Thanks to a direct band gap, absorption coefficient values are large enough that even the layer of the thickness 2-4  $\mu\text{m}$  is capable to absorb all the photons with the energy  $h\nu > E_g$ . The “window”, apart from being the necessary element thanks to which the electric field in the absorber is being created, is used also like the electrode collecting the photogenerated carriers. So that it works properly, it is produced of the material that can be highly doped. In such a structure, by contrast to the homojunction cell, the carrier absorption is not the strongest on the structure layer but first of all in the region of the strong electric field in

the boundary of separation. Thanks to this fact, the carrier separation is very effective. On the other hand there are some problems with the hetero interface effect as there are numerous defects on it that can cause an adverse recombination process. Two materials creating the structure have to have similar coefficients of thermal expansion. It is also favourable when they have similar lattice constants as this assures a lower number of defects and dislocations in the proximity of the interface. Apart from that, the course of conduction bands on the separation boundary is important – i.e. lack of discontinuity or scarce the discontinuity of these bands.



**Fig. 8 a)** Heterojunction solar cell

One of the rare semiconductor structures that fill these conditions, resulting in record 20% efficiency is the heterojunction with the multielement semiconductor – CIGS (see Figure 8a). It belongs to the family of materials with the chalcopyrite structure originating from the ternary  $\text{CuInSe}_2$  semiconductor. They feature a very high absorption coefficient reaching  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . The CIS band gap equals 1.03 eV, so some Indium atoms are replaced with Gallium atoms, and thanks to this the band gap value is near the optimum value. The cells with the record efficiency have the  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$  stoichiometry and the band gap of 1.2 eV. The diagram of the CIGS structure is shown in the figure 8b. The absorber layer is obtained through the evaporation of elements from four sources onto the sodium glass substrate. The back contact of the cell is constructed of a thin layer Molybdenum that assures an ohmic contact with the CIGS structure.



**Fig. 8 b)** Thin-film CIGS structure

The windows in these heterostructures are mainly constructed of ZnO with a thickness of 300-400 nm, doped with aluminium; one uses also the other materials like ZnS and ZnSe.

The band gap values of these materials are respectively: 3.4 eV, 3.54 eV, 2.7 eV.

ZnO features the largest band gap so it is an optimum material but the highest cell efficiency is obtained only in case when there is buffer layer between ZnO and the absorber. The best results are obtained when the buffer layer is made of 40-50 nm of n-type cadmium sulphate electrochemically deposited from the solution. A beneficial action of the buffer layer is probably related with the better matching of the conduction edge on the CdS/CIGS and with the electrochemical impact of the solution used in the process of the deposition on the concentration and type of defects on the heterointerface.

On the top layer of the cell, a so-called grid is sprayed. The grid is made of the nickel-aluminium alloy that is formed like narrow fingers departing from a larger "rails". This improves collection of the photocurrent and reduces the serial resistance of the cell. The entire structure is 3  $\mu\text{m}$  and can be relatively easily produced industrially. There are several plants producing these cells worldwide: Heliovolt (USA), Global Solar Energy (USA and Germany), Jenn Feng (Taiwan), Wuerth Solar (Germany), Shova Shell (Japan), Q-cell&Solibro (Sweden and Germany).

There are also works on the implementation of the CIGS technology in elastic substrates, for example plastic foil. This is the next step, leading to the further cost reduction and expanding the scope of possible applications of the solar cells of that type.

### **Test questions**

- 1. Explain the nature of the photovoltaic effect.**
- 2. Draw and explain the equivalent diagram of the photovoltaic cell and write down the diode equation.**
- 3. What is the influence of the serial resistance on the cell efficiency?**
- 4. Draw the dark and light characteristics of a solar cell.**
- 5. Name and describe the most important parameters characterising the efficiency of the solar cell.**
- 6. What is the fill factor?**
- 7. What is the quantum efficiency of the cell?**

## 6. Tasks to be completed

**Caution: Before starting the experiments please refer to the Appendix 1, 2 and 3 to learn more on the measurement setup and the software.**

For calculations assume maximum photo flux  $F_{\max}=800 \text{ W/m}^2$ , cell area  $S =5 \text{ mm}^2$ . Please confirm the above with your tutor.

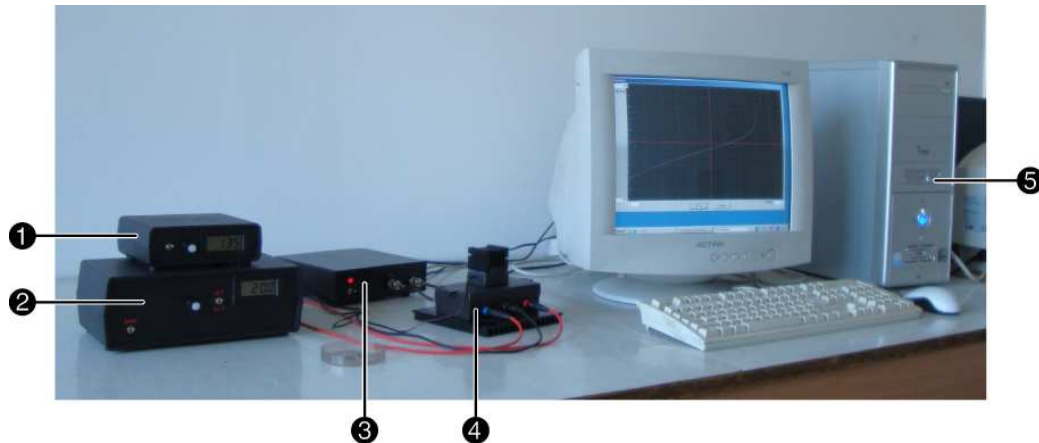
1. Measure I-V characteristics at room temperature at various light intensities:  $F_{\max}$ ,  $0.5 F_{\max}$ ,  $1/4F_{\max}$ ,  $1/8F_{\max}$ ,  $1/16F_{\max}$ ,  $1/32 F_{\max}$ , dark. Calculate a dependence of efficiency on light intensity. Which parameter is mostly responsible for the changes? Plot  $\ln(I_{sc})$  vs  $V_{oc}$  and calculate ideality factor of the diode. Put dark I-V curve on the same plot and conclude on the superposition principle.
2. Measure I-V characteristics at a maximum light intensity at temperatures between 5 and 60°C with 10 C step. Plot  $V_{oc}$  vs temperature and extrapolate the plot to 0 K. Read the extrapolated value of  $V_{oc}$  and compare to the band gap of material derived from spectral dependence of short circuit current (task 3). Repeat the measurement at  $0.5 F_{\max}$  and compare the result. Calculate a dependence of efficiency on temperature (take data for  $F_{\max}$ ) and write conclusions on the performance of the cell at low and high temperature. Which parameter is most affected by temperature?
3. Measure spectral distribution of short circuit current (external quantum efficiency). Use "photon flux" file and normalize the spectrum to the same photon flux at each wavelength. Make a plot of the normalized  $I_{sc}$  vs photon energy and read the value of band gap energy. Comment on the shape of distribution.

Literature: <http://pveducation.org/pvcdrom>

Chapter 4 : Solar cell operation

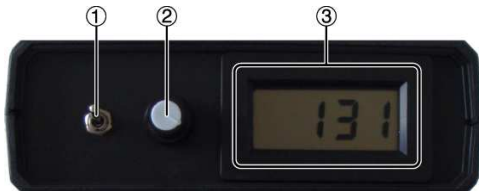
# Appendix 1. IV characteristics measurement setup

IV characteristics can be recorded with the setup presented below.



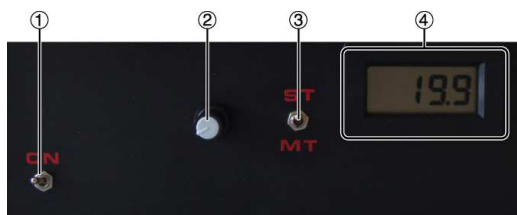
Main parts of the setup are as follows:

## ① Power supply of the lighting diode



- ① Power switch
- ② Current control knob – control range from 0 to 999 mA
- ③ Current value display (mA)

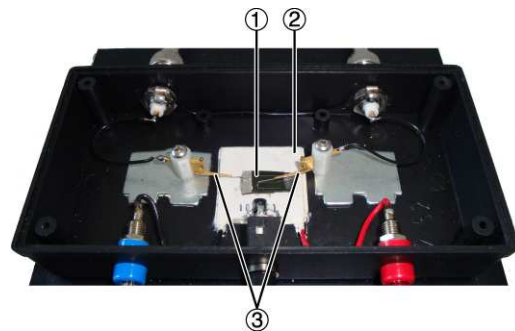
## ② Sample temperature controller



- ① Power switch
- ② Power control knob – control range from 0 to 90°C – please set the value while the mode selector ③ is in the „ST” position
- ③ Operation mode selector:  
ST: set temperature display  
MT: present temperature display
- ④ Display

## ③ IV characterograph

### ④ Measurement module (top view with the cover open)



### ① Sample, enlarged view:



- ② Peltier cell
- ③ Electrodes

## ⑤ Computer with data acquisition software

Please see software manual on the following pages.

**Before starting the measurement please make sure that the sample is properly positioned in the measurement module ④. Afterwards, please set the power of the other modules (①, ② and ③) on.**

## Appendix 2. Photocurrent measurement setup

The photocurrent can be measured using the setup presented below.

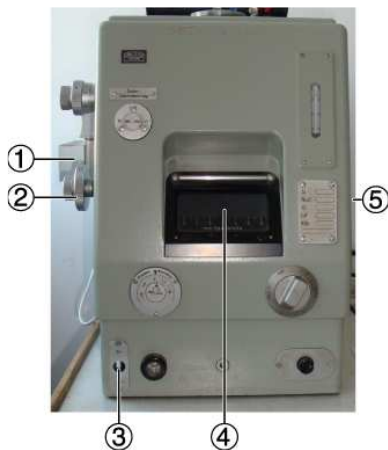


Main parts of the setup are as follows:

### ❶ Monochromator

Monochromator – is an optical device that transmits a mechanically selectable narrow band of wavelengths of light or other radiation chosen from a wider range of wavelengths available at the input.

❷ **Digital multimeter** – in the setup it is used to measure the current of the sample. The meter operates in the voltage measurement mode and is parallel connected to the voltage-current converter with the conversion ratio 10:5 [V/A].



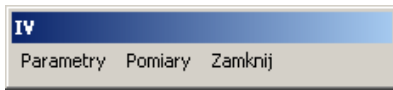
- ❶ Light source
- ❷ Wavelength control knob
- ❸ Power switch
- ❹ Scale
- ❺ Output of the monochromatic beam



## Appendix 3. Software description

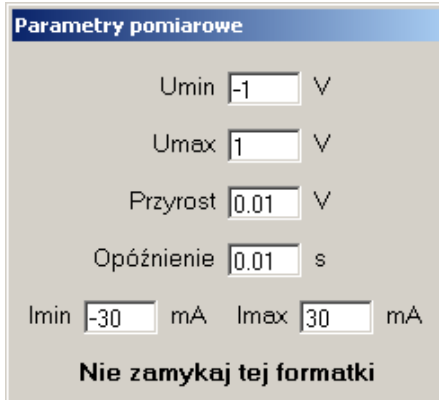
### 1. Click the *IV.exe* icon on the desktop.

- A following window will appear on the screen:



### 2. From the menu bar choose *Parametry* to set the measurement conditions.

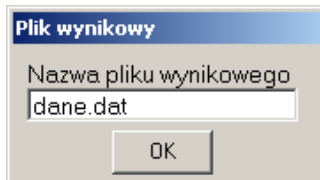
- A following window will appear on the screen:



- Please make sure that the proper measurement ranges are set.  
**Caution: Do not set the current values out of the range  $\pm 30$  mA.**
- Value of the current supplying the light diode and the temperature are set with the knobs on the diode power supply and on the power supply of the Peltier cell – refer Appendix 1.

### 3. In the window *IV* shown in the step 1 choose *Pomiary* command, to move to the measurement phase.

- A following window will appear on the screen:



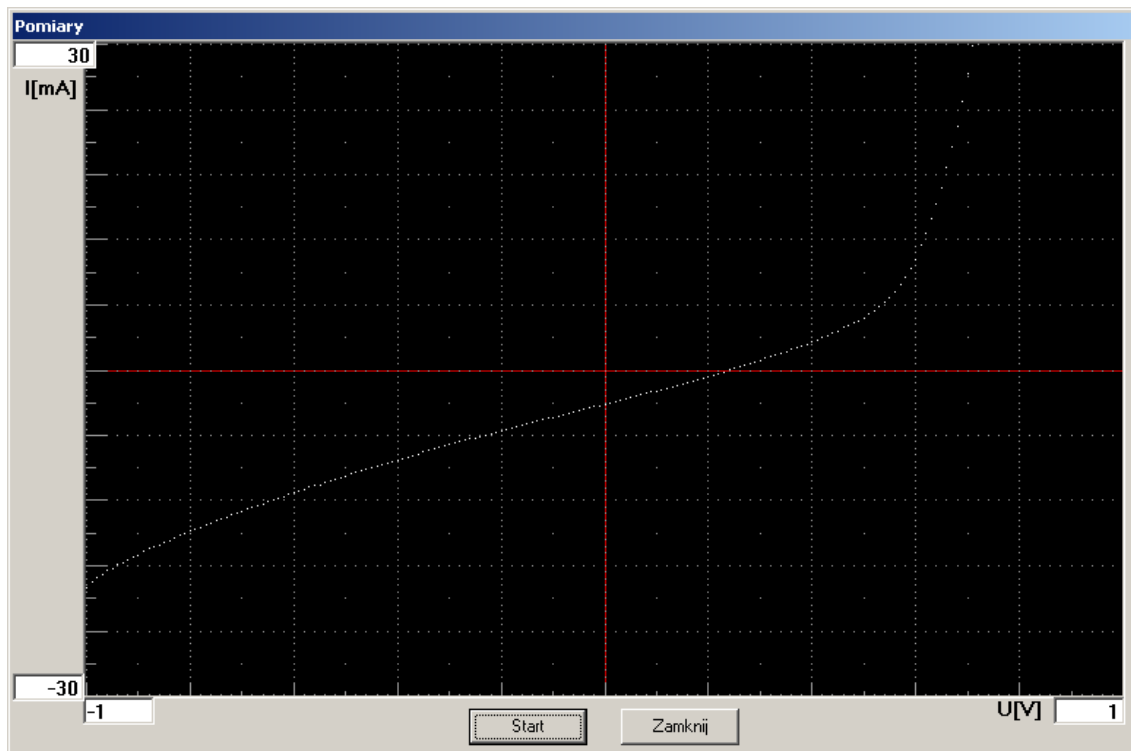
### 4. Please give a name to the file where the measurement results are to be saved and then please click *OK* button.

- If the path is not given, the file will be saved in the *C:\IV2\* folder.
- The data is saved in the text file in two columns. The part of the Excel window with the data is shown in the image below:

	A	B	C	D
1	U[V]	I[A]		
2	-1.00	-0.024		
3	-0.99	-0.023		
4	-0.98	-0.023		

- If the file name is not given, the data will not be saved to disk.

- A following window will appear on the screen:



**5. Click *Start* button to start the measurement.**

- Measured data points will be displayed in the plot window one by one.
- As soon as the measurement is completed, the plot window can be closed with the *Zamknij* button.
- Recorded measurement data will be saved to the file defined in the step 4.
- To perform a measurement with a different settings, please click *Zamknij* button, and then repeat steps from 2 to 6.
- To finalize the work with the software, please click *Zamknij* button, and then please choose the *Zamknij* command from the menu bar of the window shown in the step 1.