

STUDIUL INTERACȚIUNILOR DE SCHIMB DE LA INTERFEȚELE CELULELOR SOLARE CdS/CdTe

Dumitru DUCA, Tamara POTLOG

Universitatea de Stat din Moldova

În această lucrare este studiată influența interfețelor din celulele fotovoltaice SnO₂/CdS/CdTe și SnO₂/TiO₂/CdS/CdTe asupra parametrilor fotovoltaici ai dispozitivelor respective. A fost determinată starea chimică a elementelor prezente și compoziții de la interfețe. S-a constatat că factorul ce micșorează în special densitatea curentului de scurtcircuit în celula solară SnO₂/TiO₂/CdS/CdTe este TiS₂, care pentru un singur strat de atomi are o bandă interzisă de 1,0 eV. Prin urmare, la interfața TiO₂/TiS₂ se formează o barieră de potențial care duce la micșorarea concentrației purtătorilor de sarcină și, respectiv, la micșorarea eficienței de conversie a energiei solare în energie electrică.

Cuvinte-cheie: celule solare, spectre XPS, interfață, CdS, CdTe.

STUDY EXCHANGE INTERFACE INTERACTIONS IN CdS/CdTe SOLAR CELLS

In this paper the study of the influence of interfaces from SnO₂/CdS/CdTe and SnO₂/TiO₂/CdS/CdTe photovoltaic devices on photovoltaic parameters of the devices are discussed. It was determined the chemical status of elements and compounds present at the interface. It was established that the factor that lower especially short-circuit current density in the SnO₂/TiO₂/CdS/CdTe solar cell is TiS₂ which for a single atomic layer has a band gap of 1.0 eV. Thus, TiO₂/TiS₂ interface potential barrier is formed which leads to decrease of the concentration of charge carriers, and respectively, to the decrease of the efficiency of solar energy conversion into electricity.

Keywords: solar cells, XPS, interface, CdS, CdTe.

În ultimii ani, straturile subțiri obținute în baza compușilor A₂B₆ prezintă un mare interes pentru elaborarea celulelor fotovoltaice la un preț redus. Celula fotovoltaică clasică în baza compușilor A₂B₆ este cea de CdS/CdTe. În calitate de contact ohmic pentru CdS în astfel de celulă se folosește stratul de SnO₂. Neajunsul acestei structuri este faptul că interfața SnO₂/CdS absoarbe 36% din radiația incidentă, ceea ce duce la micșorarea randamentului de conversie a celulei. Pentru lichidarea acestui neajuns la interfața SnO₂/CdS s-a utilizat stratul de TiO₂. Cunoașterea proprietăților suprafețelor este esențială în tehnologiile de fabricație a componentelor dispozitivului, precum și în obținerea straturilor subțiri. La studierea suprafețelor se iau în considerare multe fenomene, dintre care pot fi menționate: relaxarea, reconstrucția, segregarea, chemisorbția, adsorbția fizică și nucleația. Așadar, în această lucrare celulele fotovoltaice cu structurile SnO₂/CdS/CdTe și SnO₂/TiO₂/CdS/CdTe au fost comparate. În Figura 1 sunt ilustrate caracteristicile curent-tensiune ale acestor structuri.

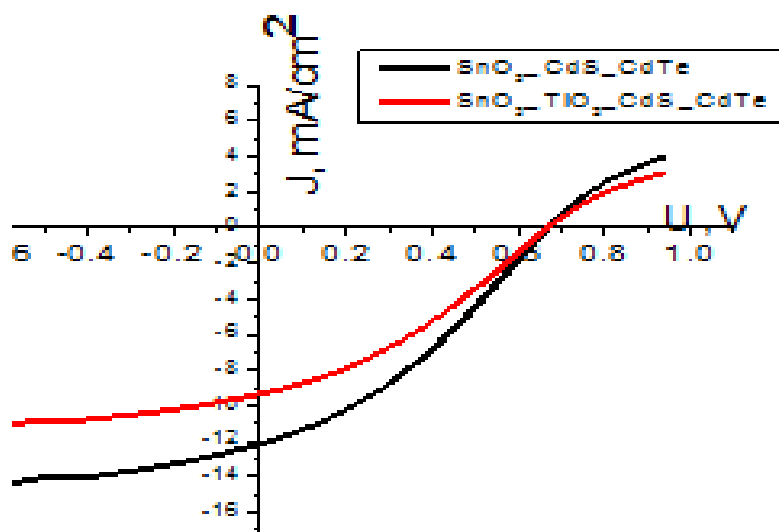


Fig.1. Caracteristica curent-tensiune a celulelor solare CdS-CdTe.

Densitatea curentului electric prin joncțiune e descrisă de relația:

$$J = J_{oj} \exp\left(\frac{qU_j}{nkT} - 1\right) - J_L, \quad (1)$$

unde n este factorul diodic și indică mecanismul de transport în structura dată. La polarizarea directă a probeilor se observă aspectul neconvențional al caracteristicii curent-tensiune.

Se observă curbarea caracteristicii la polarizare directă. Aceasta se datorează barierei de potențial de la contactul CdTe/Ni. Altfel spus, deoarece Ni nu are suficient de mare valoarea lucrului de ieșire a electronilor, nu este un bun contact ohmic pentru CdTe. Barierea de contact servește ca o diodă secundară conectată în serie, dar cu polaritate opusă diodei principale ce generează curentul în celulă. Așa barieră, conform modelului elaborat [1], duce la formarea curburii la tensiuni directe și la micșorarea factorului de umplere. De aceea, la relația care descrie caracteristica curent-tensiune a joncțiunii se mai adaugă și termenul care descrie densitatea de curent prin bariera de la contactul CdTe/Ni.

$$J_p = J_{oc} \exp\left(-\frac{qU_c}{kT} - 1\right), \quad (2)$$

unde J_{oc} – curentul de saturație de la contactul CdTe/Ni. Tensiunea aplicată se divide și o parte tranversează joncțiunea p-n, iar altă parte tranversează bariera CdTe/Ni; $U = U_j + U_c$. Toți purtătorii de sarcină electrică vor contribui la curentul total de contact: $J = J_n + (-J_p)$. Luând în considerare procesele de recombinare din regiunea sarcinii spațiale a contactului CdTe/Ni la tensiuni joase, rezultă:

$$J_n = J_{noc} \left[\exp\left(\frac{qU_j}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{qU_c}{kT}\right) \right], \quad (3)$$

unde J_{noc} este densitatea curentului de saturație egală cu:

$$J_{noc} = q \frac{n_j^2 D_n}{N_A L_n} f(L_n, \alpha), \quad (4)$$

unde L_n este lungimea de difuzie a purtătorilor minoritari, iar $\frac{D_n}{L_n} f(L_n, \alpha)$ este raportul dintre concentrația electronilor de la frontiera stratului de sarcină spațială al joncțiunii și concentrația lor de la frontiera contactului CdTe/Ni. La tensiuni directe mari atât la întuneric, cât și la iluminare se observă o tensiune la care curentul se modifică foarte puțin. Această tensiune o vom numi *tensiune de saturație*. Relația pentru valoarea ei la întuneric este:

$$U_{jsat} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{oc}}{J_{oj}}\right), \quad (5)$$

iar la iluminare:

$$U_{jsat} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{oc} + L_L}{J_{oj}}\right) \quad (6)$$

Deoarece U_{jsat} atinge valori cu mult mai mari la iluminare decât la întuneric, contribuția curentului electronilor duce la creșterea curentului total de saturație. Tensiunea la care se observă curbura este:

$$U_r = \frac{nkT}{q} \ln\left(1 + \frac{J_{oc}}{J_{noc}}\right) \quad (7)$$

Rezultă că există o singură tensiune la iluminare unde toți termenii care descriu caracteristica curent-tensiune se vor intersecta, indicând că toate curbele au aceeași densitate a curentului de saturație de contact și, de asemenea, aceeași densitate a curentului electronilor. În Tabelul ce urmează sunt prezentați parametrii fotovoltaici ai celulelor solare cu diferite straturi de oxid.

Tabel

Parametrii fotovoltaici ai celulelor solare CdS/CdTe cu și fără stratul de oxid TiO₂

	J_{sc} , mA/cm ²	U_{cd} , V	FF, %	η , %	R_{sh} , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_s , $\Omega \cdot \text{cm}^2$
<i>SnO₂/TiO₂/CdS/CdTe</i>	9,37	0,67	33,09	2,07	54,81	189,20
<i>SnO₂/CdS/CdTe</i>	12,14	0,67	34,17	2,78	42,23	148,06

Parametrii celulei fotovoltaice cu stratul de TiO_2 sunt mai mici decât ai celei fără de acest strat: se micșorează densitatea curentului de scurt-circuit, FF, randamentul, se măresc rezistențele șunt și serie, pe când tensiunea de circuit deschis rămâne practic neschimbată. Pentru a găsi cauzele acestei înrăutățiri și, pe parcurs, a le elimina, au fost studiate interfețele din celula cu și fără stratul de TiO_2 utilizând metoda spectroscopiei fotoelectronilor de radiație X (XPS). Spectrele XPS totale, de înaltă rezoluție și de valență, au fost achiziționate utilizând spectrometrul de fotoelectroni de raze X *PHI-5000 VersaProbe*, *PHI-Ulvac/Physical Electronics*, cu radiație $\text{AlK}\alpha$ monocromatică (1486,7 eV). Fotoelectronii au fost colectați sub un unghi de 45° . Cuantificarea suprafeței s-a realizat conform procedurii standard, spectrele XPS de înaltă rezoluție fiind procesate cu ajutorul software-ului *PHI-MultiPak*. Pozițiile peak-urilor din spectrele XPS au fost calibrate în raport cu poziția peak-ului C 1s, a cărui valoare a energiei de legătură (Binding Energy – BE) este de 284,6 eV. Concentrațiile atomice ale elementelor chimice au fost determinate din ariile peak-urilor, ținându-se cont de factorii de sensibilitate a elementelor analizate. Spectrele largi XPS ale interfeței CdS/CdTe pentru proba fără stratul de TiO_2 și proba cu stratul de TiO_2 sunt ilustrate în figurile 2 și 3. Spectrele de rezoluție înaltă corespund liniilor Cd3d, Te3d, Sn3d, S2p, Ti2p și O1s. Spectrele colectate de pe suprafața probelor au fost contaminate accidental cu carbon.

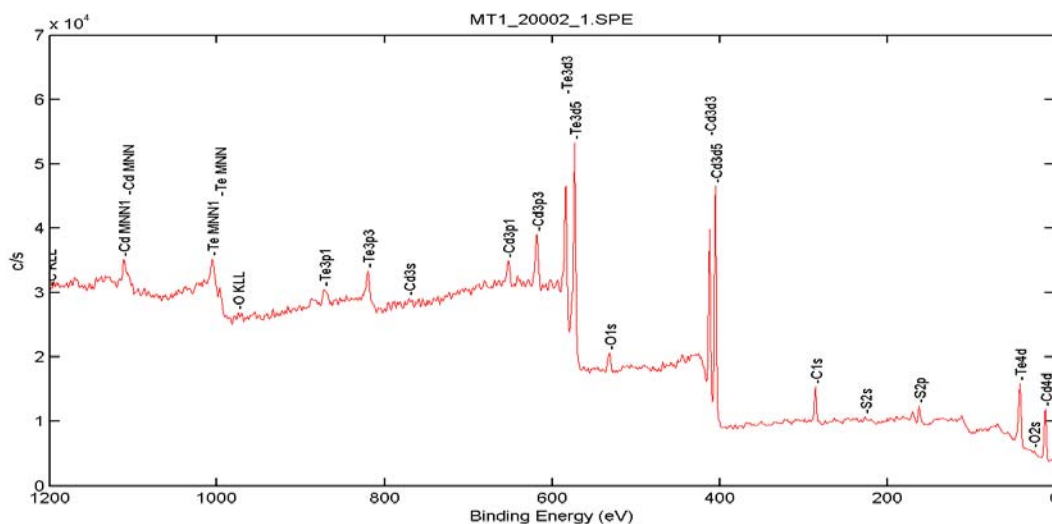


Fig.2. Spectrul XPS larg al interfeței CdS/CdTe pentru proba fără stratul de TiO_2 .

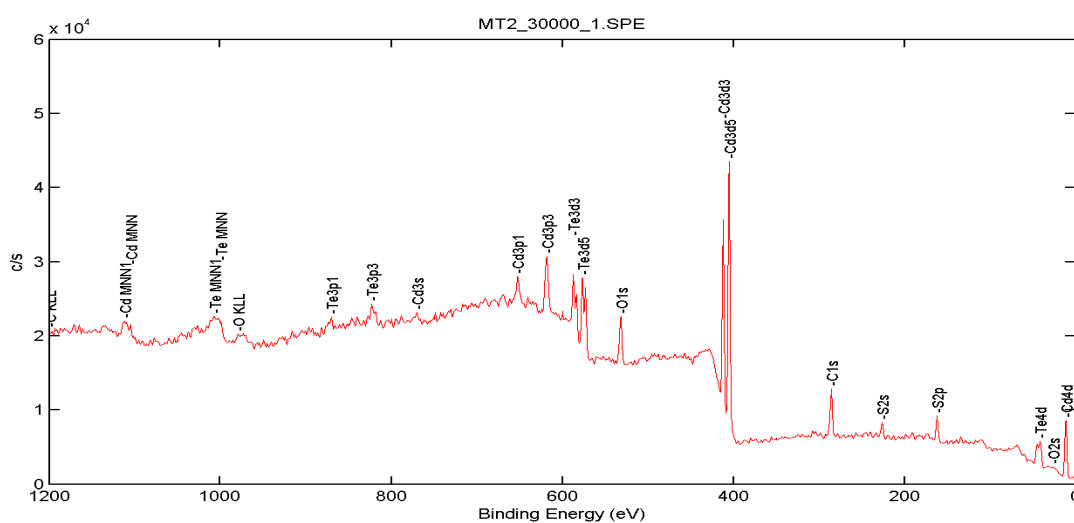


Fig.3. Spectru XPS larg al interfeței CdS/CdTe pentru proba cu stratul de TiO_2 .

În urma deconvoluției spectrelor XPS de înaltă rezoluție corespunzătoare stării O1s energia de legătură în ambele cazuri corespunde oxigenului ca parte componentă a oxidului, deviația cu 0,034 eV se explică prin

faptul că în al doilea caz sunt prezenți doi oxizi; deoarece Sn este mai electronegativ ca Ti, energia de legătură scade. Mărirea energiei de legătură în cazul Sn poate fi cauzată de oxidarea SnO în SnO₂ în timpul depunerii stratului de TiO₂ [2]. Mărirea cu 0,102 eV a energiei de legătură a titanului la interfața TiO₂/CdS, în comparație cu cea SnO₂/TiO₂, atestă că în timpul depunerii stratului de CdS a avut loc oxidarea parțială a Ti³⁺ în Ti⁴⁺ conform ecuației: $2\text{Ti}^{3+} + \text{S}^0 \rightarrow 2\text{Ti}^{4+} + \text{S}^{2-}$.

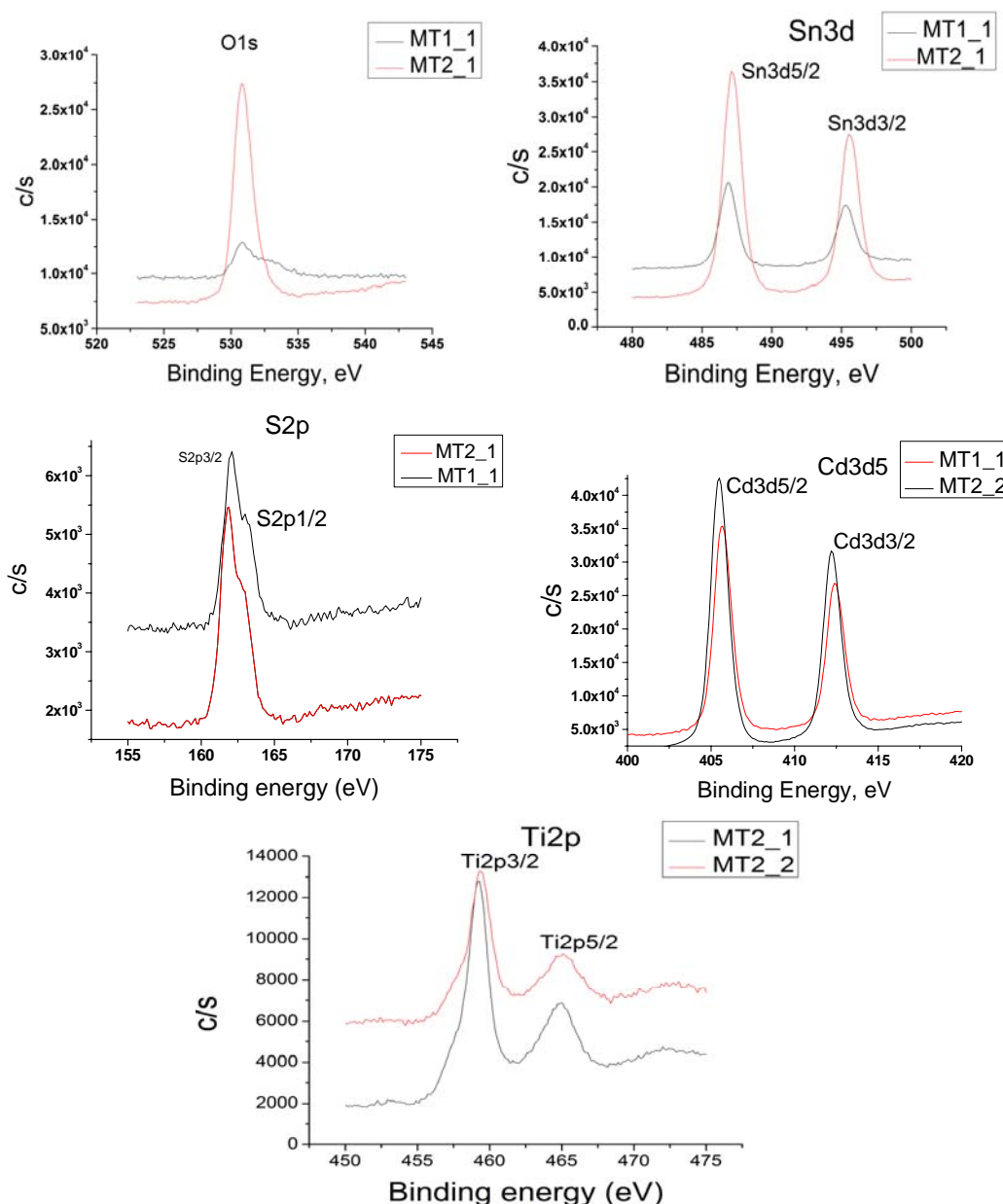


Fig.4. Spectrele XPS ale regiunilor O1s, Sn3d, S2p, Cd3d și Ti2p.

Energia de legătură a sulfului în proba fără de stratul de TiO₂ corespunde celei din compusul Cd-S, iar energia pentru proba cu stratul de TiO₂, acesta fiind mai mic, corespunde celei din compusul Ti-S₂. Poziția pic-ului cadmiului în proba cu TiO₂ la 405,5 eV denotă schimbarea legăturii din Cd-S în Cd-O. Cercetând interfețele celulelor fotovoltaice cu și fără stratul de TiO₂, a fost identificată starea chimică a elementelor prezente; astfel, au fost determinați compușii de la interfețe. Factorul ce micșorează caracteristicile celulei cu stratul de TiO₂ poate fi TiS₂, acesta fiind un semimetal, începând de la grosimea de

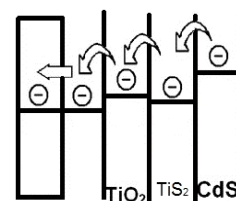


Fig.5. Diagrama energetică a interfeței SnO₂/TiO₂/CdS.

11 straturi atomice, iar pentru un singur strat de atomi aceasta are o bandă interzisă de 1,0 eV. Prin urmare, la interfața $\text{TiO}_2/\text{TiS}_2$ se poate forma o barieră de potențial care duce la micșorarea concentrației purtătorilor de sarcină, deci și a parametrilor celulei [3]. Odată cu micșorarea purtătorilor de sarcină se micșorează și curentul de saturație, deci și curentul de scurt-circuit care e proporțional cu primul; tensiunea de circuit deschis variază mai puțin din cauza dependenței logaritmice.

Bibliografie:

1. ESPINÓS, J.P., MARTIN-CONCEPCION, A.I. X-ray photoelectron spectroscopy study of the nucleation processes and chemistry of CdS thin films deposited by sublimation on different solar cell substrate materials. In: *J.Vac. Sci. Technol.*, A 24 (4), 2006, p.919-928.
2. FANG, C.M., de GROOT, R.A., and HAAS, C. Bulk and surface electronic structure of 1T-TiS₂ and 1T-TiSe₂. In: *Phy. Rev. B*, vol.56, Is.8, 1997, p.4455-4463.
3. QIAO, Yan-Bin, ZHONG, Guo-Hua. Strongly Correlated Effect in TiS₂. In: *Chinese Phys. Lett.*, vol.24, Is.4, 2007, p.1050-1053.

Prezentat la 20.05.2014