

**WYDZIAŁ ELEKTRONIKI MIKROSYSTEMÓW I FOTONIKI
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ**

**MODEL FIZYCZNY
CIENKOWARSTWOWYCH
MODUŁÓW FOTOWOLTAICZNYCH
II-(III)-VI
PRACUJĄCYCH W WARUNKACH
NATURALNYCH**

**Barbara Agnieszka WERNER
Rozprawa doktorska**

**promotor:
prof. dr hab. inż. Andrzej Dzedzic**

**słowa kluczowe:
ogniwo fotowoltaiczne, CIGS, CdTe,
zastępczy model elektryczny,
model fizyczny**

WROCŁAW 2010

Praca została wykonana w ramach grantu promotorskiego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N N515 054 935 pt:” Model fizyczny cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych typu II–(III)–VI, pracujących w warunkach naturalnych”.

Chciałabym podziękować:

Mojemu promotorowi, **prof. dr hab. inż. Andrzejowi Dzedzicowi** za opiekę, wsparcie, motywację oraz wszelką pomoc udzieloną w trakcie realizacji niniejszej rozprawy.

Panu **dr inż. Tadeuszowi Żdanowiczowi** i zespołowi pracowników laboratorium SolarLab za dużą życzliwość i pomoc w czasie prowadzenia wspólnych badań i ich publikowania w okresie pracy nad doktoratem.

Panu **prof. dr hab. inż. Karolowi Nitschowi**, Panu **dr inż. Tomaszowi Piaseckiemu** i Panu **mgr inż. Marcinowi Dudkowi** za pomoc w pomiarach i analizie wyników dotyczących pracy dynamicznej cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych II-(III)-VI.

Panu **dr inż. Kazimierzowi Drabczykowi** z Laboratorium Fotowoltaicznego Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk za pomoc w interpretacji wyników związanych z pomiarami sprawności kwantowej cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych CIGS.

Mojemu synkowi – **Michałowi**, narzeczonemu – **Włodzimierzowi** oraz mojej **Mamie** za cierpliwość i wsparcie, bez których realizacja powyższej rozprawy nie byłaby możliwa.

Spis treści

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I AKRONIMÓW.....	7
1. WSTĘP – CEL I ZAKRES BADAŃ	12
2. FOTOWOLTAIKA – INFORMACJE PODSTAWOWE, STAN AKTUALNY I PERSPEKTYWY ROZWOJU	16
2.1. Światło słoneczne i jego właściwości	16
2.2. Wpływ atmosfery na widmo promieniowania słonecznego.....	17
2.2.1. Współczynnik masy powietrza AM	18
2.2.2. Natężenie nasłonecznienia i temperatura powietrza w Polsce	19
2.3. Efekt fotowoltaiczny.....	24
2.4. Fotowoltaika – dzisiaj i jutro	25
3. CIENKOWARSTWOWE MODUŁY FOTOWOLTAICZNE TYPU II-(III)- VI – BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI	32
3.1. Ogniwa/moduły fotowoltaiczne z warstwą CIGS.....	32
3.2. Ogniwa/moduły fotowoltaiczne z warstwą CdTe	37
3.3. Porównanie modułów fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu i modułów cienkowarstwowych typu II-(III)-VI.....	39
4. STAŁOPRĄDOWY ELEKTRYCZNY MODEL ZASTĘPCZY.....	45
4.1. Podstawy fizyczne działania ogniwa fotowoltaicznego	45
4.1.1. Prąd unoszenia.....	46
4.1.2. Prąd dyfuzyjny.....	47
4.1.3. Prąd generacyjno-rekombinacyjny	48
4.1.4. Całkowity prąd elektryczny w złączu $p-n$	51
4.1.5. Równanie diody idealnej	52
4.1.6. Równanie diody rzeczywistej.....	52

4.2.	Charakterystyki prądowo–napięciowe	53
4.2.1.	Charakterystyka i parametry oświetlonego ogniwa fotowoltaicznego ...	53
4.2.2.	Charakterystyka nieoświetlonego ogniwa fotowoltaicznego	55
4.3.	Elektryczne modele zastępcze.....	57
4.3.1.	Model jednodiodowy SEM.....	57
4.3.2.	Model dwudiodowy DEM	58
4.4.	Opis stanowiska badawczego	60
4.5.	Modelowanie charakterystyk prądowo-napięciowych.....	63
4.6.	Wnioski	73
5.	ZMIENNOPRĄDOWY ELEKTRYCZNY MODEL RÓWNOWAŻNY ...	75
5.1.	Pojemności złącza p - n	76
5.2.	Spektroskopia impedancyjna	78
5.3.	Opis stanowiska badawczego	82
5.4.	Pomiary i analiza widma impedancyjnego	83
5.4.1.	Pomiar i analiza w zależności od amplitudy sygnału.....	83
5.4.2.	Pomiar i analiza charakterystyk impedancyjnych w funkcji temperatury pracy modułu	85
5.4.3.	Pomiar charakterystyk impedancyjnych w funkcji natężenia oświetlenia	95
5.5.	Wnioski	97
6.	MODELOWANIE PARAMETRÓW FIZYCZNYCH.....	99
6.1.	Podstawowe parametry materiałowe modułów typu CIGS.....	99
6.1.1.	Wartość przerwy energetycznej E_g	100
6.1.2.	Powinowactwo elektronowe χ	104
6.1.3.	Przenikalność elektryczna względna ϵ_s	106
6.1.4.	Masa efektywna m^*	107
6.1.5.	Przewodność cieplna κ	108
6.1.6.	Koncentracja nośników nadmiarowych N_D , N_A	108
6.1.7.	Ruchliwość nośników μ	109
6.1.8.	Czas życia nośników mniejszościowych τ	110
6.1.9.	Współczynnik załamania światła n	112
6.1.10.	Współczynnik absorpcji światła α	112
6.1.11.	Sprawność kwantowa QE	114
6.2.	Wyznaczanie parametrów materiałowych	119
6.3.	Struktury cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych CIGS.....	125
6.4.	Opis programu SCAPS	127
6.5.	Przebieg procesu symulacji.....	131
6.6.	Wnioski	143
7.	PODSUMOWANIE.	144
	Bibliografia.....	147

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ I AKRONIMÓW

A – współczynnik doskonałości diody

AM – współczynnik masy powietrza (ang. *Air Mass*)

AR – elektroujemność pierwiastka w skali Allreda

a – stała sieci krystalicznej

BP – błąd procentowy

b – stała sieci krystalicznej

CBO – przesunięcie pasma przewodnictwa (ang. *Conduction Band Offset*)

CGS – $CuGaSe_2$ – dwuselenek galowo-miedziowy (ang. *Copper Gallium Diselenide*)

$CIGS$ – $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ – dwuselenek galowo-indowo-miedziowy (ang. *Copper Indium Gallium Diselenide*)

CIS – $CuInSe_2$ – dwuselenek indowo-miedziowy (ang. *Copper Indium Diselenide*)

CPE – element stałofazowy (ang. *Constant Phase Element*)

C_d – pojemność dyfuzyjna

C_j – pojemność złączowa

C_s – pojemność odzwierciedlająca zmiany ładunku spowodowane rekombinacją par elektron-dziura na złączu metal (tylni kontakt)/półprzewodnik (warstwa absorbera)

c – a) parametr wygięcia pasm, b) prędkość światła w próżni, c) koncentracja nośników mniejszościowych w warstwie (w programie SCAPS)

D_n – stała dyfuzji elektronów

D_p – stała dyfuzji dziur

E – natężenie pola elektrycznego

E_A – energia aktywacji

E_g – szerokość przerwy energetycznej

E_t – poziom energii stanu pułpkowego

E_0 – amplituda sygnału

$E(t)$ – potencjał elektryczny w czasie

EQE – zewnętrzna sprawność kwantowa (ang. *External Quantum Efficiency*)

f_t – funkcja obsadzenia stanów pułpkowych

FF – współczynnik wypełnienia (ang. *Fill Factor*)

G – natężenie nasłonecznienia modułu

G_{ipoa} – globalne natężenie nasłonecznienia

g – szybkość generacji

$H(\omega)$ – transmitancja widmowa sygnału

h – stała Plancka ($h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 4,14 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$)

$h\nu$ – energia fotonu

I_0 – a) natężenie prądu stałego płynącego przez złącze, b) amplituda sygnału

I_R – natężenie prądu rekombinacyjnego

I_S – natężenie prądu w kierunku zaporowym (ciemny prąd nasycenia)

I_{S1} – składowa dyfuzyjna ciemnego prądu nasycenia diody

I_{S2} – składowa rekombinacyjna ciemnego prądu nasycenia diody

I_{SC} – natężenie prądu zwartego ogniwa fotowoltaicznego (ang. *Short-Circuit Current*)

$I(t)$ – natężenie prądu w czasie

I_m – natężenie prądu w punkcie mocy maksymalnej

In_{Cu}^{+2} – podstawienie atomu indu (In) w miejsce atomu miedzi (Cu)

I_{phsi} – natężenie prądu zwarciovego wykalibrowanego ogniwa wzorcowego

I_Φ – natężenie dodatkowego prądu związanego z występowaniem wewnętrznego efektu fotoelektrycznego

IQE – wewnętrzna sprawność kwantowa (ang. *Internal Quantum Efficiency*)

J_{SC} – gęstość prądu zwarciovego

j_{dn} – składowa elektronowa gęstości prądu dyfuzji

j_{dp} – składowa dziurowa gęstości prądu dyfuzji

j_n – składowa elektronowa gęstości sumarycznego prądu płynącego przez złącze p - n

j_p – składowa dziurowa gęstości sumarycznego prądu płynącego przez złącze p - n

j_u – gęstość prądu unoszenia

k – stała Boltzmanna ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$)

L_n – długość drogi dyfuzji elektronów

L_p – długość drogi dyfuzji dziur

m_e^* – masa efektywna elektronu

m_h^* – masa efektywna dziury

m_0 – masa elektronu swobodnego w próżni

N_A – koncentracja domieszek akceptorowych

N_A^- – koncentracja zjonizowanych akceptorów

N_C – efektywna gęstość stanów w paśmie przewodzenia

N_D – koncentracja domieszek donorowych

N_D^+ – koncentracja zjonizowanych donorów

N_V – efektywna gęstość stanów w paśmie walencyjnym
 N_t – gęstość stanów pułapkowych
 n – a) koncentracja elektronów, b) współczynnik przesunięcia w elemencie stałofazowym,
 c) współczynnik załamania światła
 n_i – koncentracja nośników w półprzewodniku samoistnym
 n_{n0} – koncentracja równowagowa elektronów w półprzewodniku typu n
 n_t – gęstość wychwyconych elektronów
 n_0 – koncentracja początkowa elektronów
 OVC – zorganizowana warstwa wakansów (ang. *Ordered Vacancy Compound*)
 OVD – zorganizowana warstwa defektów (ang. *Ordered Defect Compound*)
 P_{in} – moc padającego promieniowania świetlnego
 P_m – moc maksymalna ogniwa rzeczywistego
 P_{nom} – moc nominalna
 p – koncentracja dziur
 p_0 – koncentracja początkowa dziur
 Q – ładunek elektryczny
 Q_b – całkowity ładunek nośników nadmiarowych w bazie
 Q^0 – numeryczny odpowiednik admitancji Y w elemencie stałofazowym
 QE – sprawność kwantowa (ang. *Quantum Efficiency*)
 q – ładunek elektryczny elementarny ($q = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 1 \text{ e}$)
 R_a – wychwyt elektronu
 R_b – emisja elektronu
 R_c – wychwyt dziury
 R_d – emisja dziury
 R_n – szybkość rekombinacji elektronów
 R_p – szybkość rekombinacji dziur
 R_{ref} – współczynnik odbicia światła
 R_S – rezystancja szeregową w modelu stałoprądowym (ang. *Series Resistance*)
 R_{SH} – rezystancja upływu w modelu stałoprądowym (ang. *Shunt Resistance*)
 r – a) promień walencyjny, b) współczynnik proporcjonalności
 r_S – rezystancja szeregową w modelu zmiennoprądowym
 r_{SH} – rezystancja upływu w modelu zmiennoprądowym
 S – powierzchnia modułu
 SR – odpowiedź spektralna ogniwa (ang. *Spectral Response*)

T – temperatura
 T_{am} – temperatura otoczenia
 T_m – temperatura pracy złącza
 T_{NOCT} – nominalna temperatura pracy modułu (ang. *Nominal Operating Cell Temperature*)
 t – czas
 t_{zd} – średni czas między dwoma zderzeniami
 U_C – wartość napięcia przyłożonego do kontaktu
 U_D – napięcie dyfuzyjne
 U_m – napięcie w punkcie mocy maksymalnej
 U_{OC} – napięcie ogniwa rozwartego (ang. *Open-Circuit Voltage*)
 u – wartość przyłożonego napięcia
 V_{Cu}^- – wakans atomu miedzi
 V_{Se} – wakans atomu selenu
 v – prędkość rozchodzenia się fali elektromagnetycznej w danym ośrodku
 v_{th} – prędkość dryftu termicznego
 W – szerokość obszaru czynnego złącza (warstwy zubożonej)
 x – a) zawartość galu (Ga) w stopie CIGS, b) grubość warstwy
 x_n – szerokość obszaru czynnego złącza po stronie n
 x_p – szerokość obszaru czynnego złącza po stronie p
 $Y(\omega)$ – admitancja widmowa ośrodka
 y – stosunek molowy Ga/(Ga+In)
 Z_0 – moduł impedancji
 $Z(\omega)$ – impedancja widmowa ośrodka
 Δn – koncentracja wprowadzonych elektronów
 Δp – koncentracja wprowadzonych dziur
 Φ – gęstość strumienia ciepła
 α – współczynnika absorpcji
 ε – przenikalność elektryczna półprzewodnika
 ε_0 – przenikalność elektryczna próżni
 ε_s – przenikalność elektryczna względna materiału
 ς – współczynnik ekstynkcji
 η – sprawność konwersji energii słonecznej na elektryczną
 θ – kąt odchylenia w płaszczyźnie pionowej (od zenitu)

κ – przewodność cieplna

λ – długość fali

μ_e – ruchliwość elektronów

μ_h – ruchliwość dziur

ρ – szybkość rekombinacji bezpośredniej

σ – konduktywność (przewodność elektryczna właściwa)

σ_n – przekrój czynny na wychwyt elektronu

σ_p – przekrój czynny na wychwyt dziury

τ – czas życia nośników nadmiarowych

τ_e – czas życia elektronów mniejszościowych

τ_h – czas życia dziur mniejszościowych

τ_{ob} – czas życia dla rekombinacji objętościowej

τ_{pow} – czas życia dla rekombinacji powierzchniowej

φ – przesunięcie fazowe

φ_B – wartość bariery potencjału

φ_T – potencjał elektrokinetyczny

χ – powinowactwo elektronowe

ω – częstotliwość kołowa

$\hat{\sigma}$ – estymowana wartość odchylenia standardowego σ

$\rho(\mathbf{n}, \mathbf{p})$ – ładunek elektryczny zlokalizowany w głębokich stanach pułapkowych

$\tilde{n}$ – zespolony współczynnik załamania światła

∇ – operator nabra (w kartezjańskim układzie współrzędnych $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$)

1. WSTĘP – CEL I ZAKRES BADAŃ

Odkrycie zjawiska fotowoltaicznego przez Aleksandra Edmunda Becquerela w 1863 r. i wykorzystanie go do budowy struktur detektorów światła słonecznego zaowocowało możliwością stopniowego uniezależniania się od konwencjonalnych źródeł energii elektrycznej. W dobie zmniejszania się zasobów surowców naturalnych (węgla kamiennego i brunatnego, ropy naftowej, gazu ziemnego) oraz wzrostu poziomu świadomości ekologicznej pożądane i konieczne jest promowanie przemysłu fotowoltaicznego (w skrócie PV) jako czystego i bezpiecznego źródła energii elektrycznej.

Najpopularniejsze i powszechnie stosowane ogniwa słoneczne są wykonane z krzemu krystalicznego. Krzemowe moduły fotowoltaiczne, dostępne komercyjnie i pracujące w warunkach naturalnych, osiągają sprawność konwersji energii słonecznej na elektryczną rzędu 20% [1].

W fotowoltaice materiałem alternatywnym do krzemu jest polikrystaliczny stop telluru kadmu CdTe ze sprawnością powyżej 10%. Jednak ze względu na problemy związane z procesami technologicznymi wytwarzania modułów z warstwą CdTe oraz barierę, związaną z zawartością w nich toksycznego pierwiastka, jakim jest kadm, niewiele firm fotowoltaicznych chce inwestować w seryjną produkcję modułów cienkowarstwowych tego typu.

Innym typem polikrystalicznych, cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych są te z warstwą dwuselenku galowo-indowo-miedziowego $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (znane też jako CIGS), które osiągają sprawność rzędu 12÷13%. Ich konkurencyjność w stosunku do tradycyjnych modułów krzemowych wynika z wysokiej wydajności i niskich kosztów wytwarzania – zdecydowanie niższych niż w przypadku modułów krzemowych. Jednak główną przeszkodą na drodze do szerszego rozpowszechnienia ogniw i modułów typu CIGS jest niedostateczna znajomość zachodzących w nich procesów fizycznych. Wprawdzie istnieją modele fizyczne, które próbują opisać mechanizmy transportu i rekombinacji nośników prądu elektrycznego w tego typu ogniwach. Jednak były one tworzone na podstawie badań w warunkach laboratoryjnych. Nie uwzględniają więc specyficznych warunków meteorologicznych, w jakich pracują moduły zainstalowane w systemach fotowoltaicznych.

W niniejszej rozprawie autorka zajęła się **opracowaniem modelu fizycznego cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych typu II-(III)-VI, opisującego ich działanie w warunkach naturalnych (przy szerokim zakresie zmienności globalnego natężenia nasłonecznienia i temperatury pracy modułów)**. Wybór ten był podyktowany możliwością uzupełnienia luki w informacjach tłumaczących związek między zjawiskami fizycznymi, za-

chodzącymi w strukturze cienkowarstwowego modułu (ogniwa) fotowoltaicznego, i relacjami między nimi a zmiennymi warunkami meteorologicznymi oraz wpływ tych zmian na parametry użytkowe modułu (prąd zwarcia, napięcie rozwarcia, moc nominalna, współczynnik wypełnienia, sprawność). Zastosowanie opracowanych modeli powinno pozwolić na zwiększenie sprawności konwersji energii słonecznej na elektryczną przez zmianę sposobu wytwarzania i montażu tego typu modułów, a przez to zwiększenie ich udziału na rynku fotowoltaicznym. Konkurencyjność modułów typu II-(III)-VI w porównaniu z modułami z krystalicznego krzemu mogła by znacznie wzrosnąć, co w dalszej konsekwencji powinno wpłynąć na obniżenie cen zbytu i wzrost znaczenia fotowoltaiki w dziedzinie przemysłu energetycznego, a przez to na zmniejszenie zużycia paliw kopalnych i emisji gazów cieplarnianych.

Teza niniejszej rozprawy brzmi:

Możliwe jest opracowanie modelu fizycznego cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych typu II-(III)-VI pracujących w warunkach naturalnych wyłącznie na podstawie znajomości ich wyjściowych parametrów elektrycznych i przy uwzględnieniu wpływu natężenia nasłonecznienia oraz temperatury pracy modułu na mechanizmy generacji, rekombinacji i transportu nośników prądu elektrycznego.

Udowodnienie tak postawionej tezy wymagało:

1. Szczegółowego przeanalizowania parametrów elektrycznych cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych, mierzonych w warunkach naturalnych na przestrzeni kilku lat.
2. Zweryfikowania użyteczności modeli fizycznych, opracowanych wcześniej do opisu zjawisk fizycznych w ogniwach/modułach fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu, na potrzeby heterozłączowych cienkowarstwowych ogniw (modułów) fotowoltaicznych.
3. Zinterpretowania wyników otrzymanych na podstawie weryfikacji istniejących modeli fizycznych.
4. Modelowania numerycznego zjawisk fizycznych zachodzących w cienkowarstwowych ogniwach/modułach fotowoltaicznych typu II-(III)-VI przy uwzględnieniu wpływu warunków atmosferycznych.
5. Wykonania szeregu symulacji komputerowych celem zweryfikowania zmodyfikowanych modeli numerycznych i fizycznych, opisujących działanie cienkowarstwowych ogniw/modułów fotowoltaicznych typu II-(III)-VI.

Wszystkie badania prowadzono na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej; głównie w funkcjonującym tu laboratorium fotowoltaicznym Solarlab. Dotychczasowe doświadczenia pracowników laboratorium w zakresie pomiarów i analizy parametrów elektrycznych modułów fotowoltaicznych pracujących w warunkach naturalnych, bogata baza danych pomiarowych, zawierająca wartości wyjściowych parametrów elektrycznych różnych modułów fotowoltaicznych, mierzonych na przestrzeni kilku lat oraz możliwość porównania wpływu warunków atmosferycznych na parametry elektryczne modułów fotowoltaicznych przez pomiar charakterystyk prądowo-napięciowych ($I-U$) tak w warunkach laboratoryjnych jak i naturalnych, pozwoliły autorce na pełną realizację zadań pośrednich, niezbędnych do osiągnięcia celu rozprawy.

Szczegółowe badania obejmowały:

1. Opracowanie metodyki eksperymentu.
2. Określenie wpływu czynników atmosferycznych (temperatury pracy modułu i globalnego natężenia nasłonecznienia) na wyjściowe parametry elektryczne ogniw/modułów.
3. Weryfikację stałoprądowych elektrycznych modeli zastępczych – jedno- i dwudiodowego - na podstawie danych pochodzących z pomiarów modułów cienkowarstwowych.
4. Pomiar i analizę spektrów impedancyjnych cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych typu II-(III)-VI i opracowanie zmiennoprądowego elektrycznego modelu równoważnego tych modułów.
5. Określenie korelacji między parametrami elektrycznymi a fizycznymi cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych celem znalezienia zestawu parametrów materiałowych, charakteryzujących poszczególne warstwy w ogniwie (module) typu II-(III)-VI.
6. Symulację parametrów modułów cienkowarstwowych typu II-(III)-VI w programie SCAPS, przeznaczonym do jednowymiarowej analizy tego typu modułów, w oparciu o bazę materiałową zawierającą część parametrów materiałowych, wyznaczonych przez autorkę na podstawie pomiarów stało- i zmiennoprądowych modułów, ich opracowanych (zweryfikowanych) modeli zastępczych i związków między parametrami elektrycznymi a fizycznymi.

Fakt, że ten obszar jest ciągle stosunkowo mało poznany sprawił, że badania zaprezentowane w niniejszej rozprawie objęły szeroki zakres wiedzy teoretycznej. I tak, w rozdziale drugim przedstawiono podstawowe właściwości światła słonecznego, zasoby energii słonecz-

nej w Polsce i sposoby jej wykorzystania, a także aktualny stan i prognozy rozwoju przemysłu fotowoltaicznego.

W rozdziale trzecim autorka rozprawy omówiła podstawy działania cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych typu II-(III)-VI i ich szczególne właściwości w porównaniu z modułami z krystalicznego krzemu.

Rozdział czwarty poświęcono analizie i weryfikacji dwóch podstawowych elektrycznych stałoprądowych modeli zastępczych – jednodiodowego i dwudiodowego. W tym celu wykorzystano charakterystyki prądowo-napięciowe ($I-U$) monitorowanych cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych, mierzone i gromadzone w funkcjonującym na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej systemie bazodanowym.

W rozdziale piątym przy wykorzystaniu spektroskopii impedancyjnej i programu ZView 2 zweryfikowano dotychczasowe i opracowano nowe zmiennoprądowe elektryczne modele równoważne.

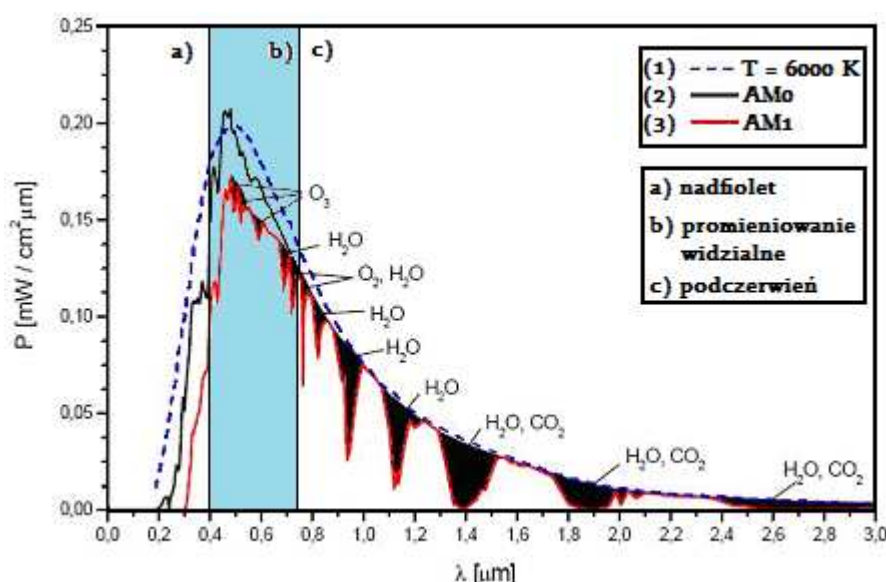
W rozdziale szóstym na podstawie parametrów elektrycznych modułów, przeanalizowanych w poprzednich rozdziałach, wyznaczono bazę materiałową podstawowych fizycznych parametrów materiałowych i optycznych. Następnie, przy użyciu programu SCPAS, dokonano szeregu symulacji komputerowych w celu uzyskania charakterystyk prądowo-napięciowych i ich porównania charakterystykami eksperymentalnymi. Zastosowanie analiz numerycznych i symulacji komputerowych pozwoliło zawęzić analizowany obszar do specyfikacji mechanizmów rekombinacji nośników i ich wpływu na wyjściowe parametry elektryczne ogniw. Rozdział siódmy zawiera podsumowanie i omówienie wyników badań wraz z najważniejszymi wnioskami. Rozprawa kończy się spisem cytowanej literatury.

2. FOTOWOLTAIKA – INFORMACJE PODSTAWOWE, STAN AKTUALNY I PERSPEKTYWY ROZWOJU

2.1. Światło słoneczne i jego właściwości

Najsilniejszym źródłem światła docierającego do Ziemi jest Słońce, które promieniuje energię powstałą w wyniku zachodzących w jego wnętrzu reakcji termojądrowych. Słońce emituje promieniowanie we wszystkich zakresach fal elektromagnetycznych. Najwięcej, bo 49% energii, wysyłane jest w obszarze promieniowania widzialnego (o długości fali $380\div 760$ nm) [1]. Fale o długości większej od 800 nm przenoszą 44% energii słonecznej. Natomiast w bliskim nadfiolecie ($120\div 300$ nm) emitowane jest 7% tej energii. Promieniowanie rentgenowskie i w dalekim nadfiolecie stanowi nie więcej niż 0,001% całkowitej energii. Słońce pozostaje również źródłem fal radiowych (o długości większej od 1 mm). Jednak energia tego promieniowania jest pomijalnie mała (rzędu $10^{-10}\%$).

Widmo promieniowania Słońca przypomina rozkład ciała doskonale czarnego o temperaturze 5800 K – rys. 2.1.1. Największe natężenie promieniowania (maksimum rozkładu) przypada dla fali o długości ok. 500 nm, co odpowiada barwie zielonożółtej [1]. Na ciągły rozkład promieniowania (widmo ciągłe) nakładają się ciemne prążki, które tworzą widmo absorpcyjne (prążki Fraunhoffera).



Rys. 2.1.1. Widmo promieniowania słonecznego:

- (1) - promieniowanie ciała doskonale czarnego dla temperatury 6000 K,
- (2) - promieniowanie słoneczne docierające do górnej warstwy atmosfery ziemskiej,
- (3) – promieniowanie słoneczne na poziomie morza (z uwzględnieniem strat związanych z obecnością w atmosferze cząstek O_2 , O_3 , H_2O i CO_2) [2]

Atmosfera ziemska ma inną przepuszczalność dla promieniowania słonecznego, a inną dla ziemskiego, gdyż zdecydowanie różnią się one długością fali. Część bezpośredniego promieniowania słonecznego docierająca do górnych warstw atmosfery ziemskiej jest pochłaniana lub rozpraszana w atmosferze przez aerozole, hydrometeory (dowolne cząstki wodne porwane z powierzchni Ziemi, takie jak krople chmurowe, deszczowe, kryształy lodowe i in.) oraz cząsteczki gazów [3].

W zakresie promieniowania słonecznego fale dalszego ultrafioletu (UV) są zatrzymywane w atmosferze przez warstwy tlenu (O_2) i ozonu (O_3), których zakresy absorpcji uniemożliwiają przenikanie do powierzchni Ziemi promieniowania ultrafioletowego o dużej częstotliwości [3].

2.2. Wpływ atmosfery na widmo promieniowania słonecznego

W fotowoltaice wykorzystuje się tę część widma promieniowania słonecznego, która generowana jest w fotosferze, tj. górnej warstwie strefy konwekcyjnej Słońca [2]. W czasie przejścia promieniowania słonecznego przez atmosferę ziemską fotony promieniowania słonecznego oddziałują ze znajdującymi się w niej atomami, cząsteczkami, aerozolami i pyłami na drodze dwóch zjawisk fizycznych [2]:

- absorpcji, czyli osłabienia mocy promieniowania przy zachowaniu kierunku rozchodzenia się fali. Najważniejszymi składnikami atmosfery, na których zachodzi absorpcja, są ozon (O_3), dwutlenek węgla (CO_2) i para wodna (H_2O). Ozon absorbuje promieniowanie ultrafioletowe, natomiast dwutlenek węgla – w zakresie średniej podczerwieni (fale o długości $\lambda = 1300$ nm i większej). Para wodna absorbuje fale w zakresie światła widzialnego oraz bliskiej i średniej podczerwieni (fale o długości $\lambda = 600$ nm i większej), przy czym stopień absorpcji fal przez cząsteczki H_2O zmienia się wraz z układem chmur.
- rozpraszania, czyli zmiany kierunku toru fotonu pod wpływem zetknięcia się z cząstkami aerozoli lub pyłów zawartych w atmosferze. Wyróżnia się trzy typy rozpraszania. Pierwsze z nich, rozpraszanie Rayleigha, zachodzi w górnych warstwach atmosfery ziemskiej, gdy wielkość cząstek, na których zachodzi rozpraszanie (azot – N_2 , tlen – O_2), jest dużo mniejsza niż długość fali elektromagnetycznej. Rozpraszanie Mie zachodzi w dolnych warstwach atmosfery, gdy wielkość cząstek (pyłki, dymy, zanie-

czyszczenia, para wodna) jest porównywalna z długością fali elektromagnetycznej. Trzecim typem rozpraszania jest rozpraszanie nieselektywne, w przypadku którego nie ma znaczenia długość fali elektromagnetycznej, ponieważ rozmiar cząstek (krople wody, duże cząsteczki zanieczyszczeń), na których zachodzi ten proces, jest dużo większa od długości fali.

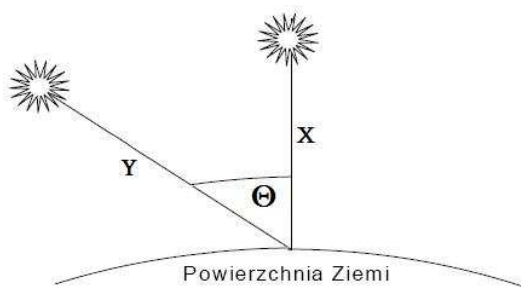
Współczynnik transmisyjności atmosfery, zależny od stopnia absorpcji i rozpraszania, jest mniejszy od 1. Zgodnie z prawem Beera-Lamberta-Bouguera prowadzi to do zmniejszenia wartości natężenia promieniowania proporcjonalnie do drogi przejścia przez atmosferę, która charakteryzowana jest przez wielkość zwaną współczynnikiem masy powietrza AM (ang. *Air Mass*) [2].

2.2.1. Współczynnik masy powietrza AM

Współczynnik masy powietrza AM to parametr określający drogę optyczną, jaką musi przebyć promień słoneczny przechodzący przez atmosferę, znormalizowaną do najkrótszej możliwej drogi (gdy Słońce znajduje się w zenicie). Wyraża się go wzorem:

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (2.1),$$

gdzie θ – kąt odchylenia w płaszczyźnie pionowej (od zenitu). Poniżej (rys. 2.2.1) przedstawiono graficzną interpretację wartości współczynnika masy powietrza AM.



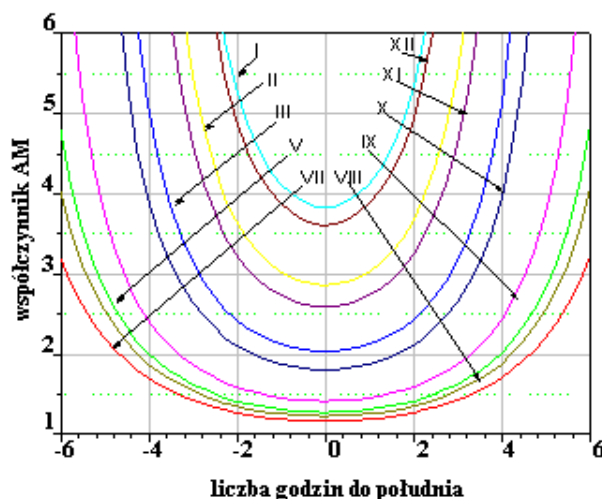
Rys. 2.2.1. Interpretacja graficzna wartości współczynnika masy powietrza [4]

Według przyjętego standardu [5], AM0 dotyczyć będzie promieniowania słonecznego w kosmosie, poza atmosferą ziemską. Natomiast AM1 odnosić się będzie do sytuacji, gdy $\theta = 0^\circ$, co oznacza, że Słońce znajduje się w zenicie (strefa równikowa). Stosowany w większości przypadków symulacji działania ogniw fotowoltaicznych współczynnik AM1,5 dotyczy promieniowania słonecznego w sytuacji, gdy $\theta = 48,2^\circ$ [6].

Wyrażenie (2.1) znajduje zastosowanie przy pomiarach efektywnej ilości promieniowania słonecznego, które po przejściu przez atmosferę ziemską dociera do powierzchni Ziemi w sytuacji, gdy $\theta < 83^\circ$. Jest to spowodowane założeniem, że atmosfera jest płaską warstwą horyzontalną. Ze względu na rzeczywiste zakrzywienie atmosfery dla $\theta \geq 83^\circ$, współczynnik masy powietrza AM dla $\theta \geq 83^\circ$ wyznaczany jest z następującej zależności [7]:

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta) + 0,50572 \cdot (96,07995 - \theta)^{-1.36364}} \quad (2.2).$$

Na rys. 2.2.2 przedstawiono roczny przebieg wartości współczynnika masy powietrza AM, wyznaczony w zależności od pory dnia, dla Opola [7].



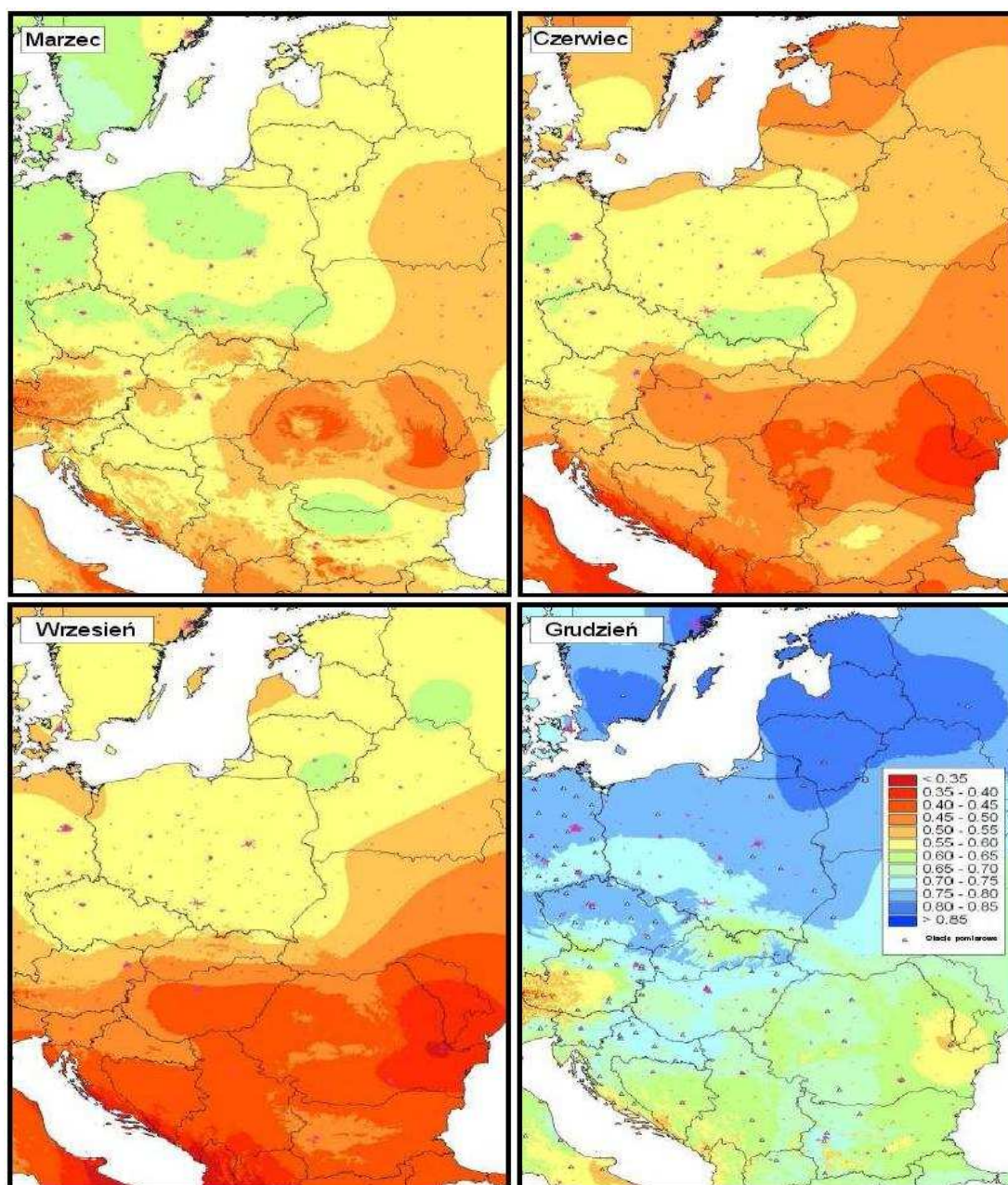
Rys. 2.2.2. Przebieg wartości współczynnika masy powietrza AM w zależności od pory dnia (godziny) poszczególnych miesięcy dla Opola [7]

2.2.2. Natężenie nasłonecznienia i temperatura powietrza w Polsce

Zasoby energii słonecznej charakterystyczne dla danego obszaru są związane z szerokością geograficzną, odpowiadającą położeniu geograficznemu obszaru, oraz z lokalnymi warunkami meteorologicznymi, zależnymi od ukształtowania terenu.

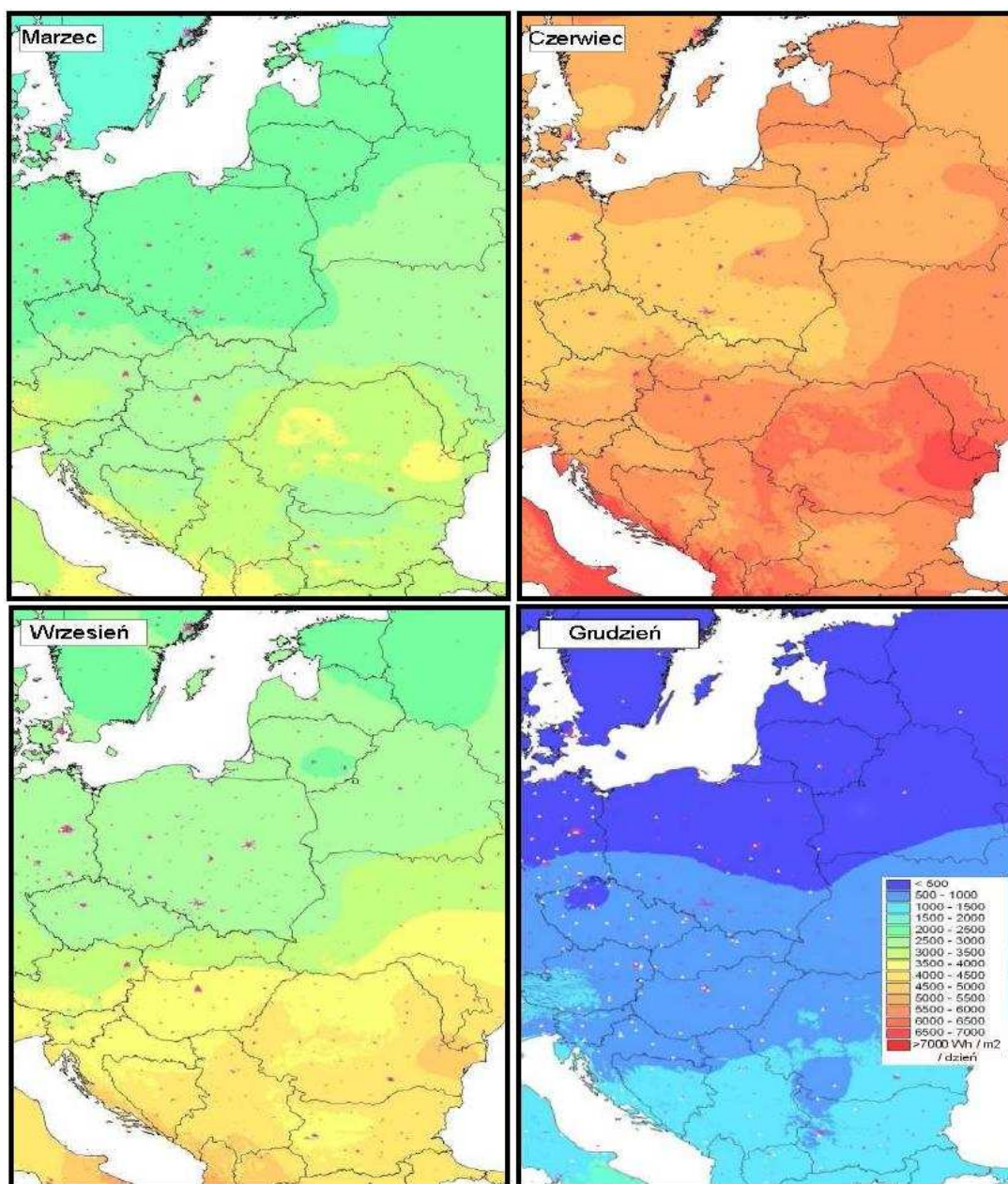
Polska leży w strefie klimatu przejściowego, między strefą klimatu umiarkowanego oceanicznego na zachodzie a strefą klimatu umiarkowanego kontynentalnego na wschodzie. Nad Polską ścierają się różne masy powietrza, co jest wynikiem położenia w centrum Europy oraz równoleżnikowego układu krain geograficznych. Ze względu na zmienne warunki klimatyczne użyteczne zasoby energii słonecznej Polski są dużo mniejsze w porównaniu z krajami leżącymi na południu Europy i zróżnicowane w skali czasowej oraz geograficznej.

Ta część energii słonecznej, która dociera do powierzchni Ziemi po przejściu przez atmosferę ziemską, składa się z trzech części: energii promieniowania bezpośredniego, rozproszonego oraz odbitego, ale docierającego do Ziemi. Struktura promieniowania słonecznego w Polsce w znacznej mierze uzależniona jest od składowej rozproszonej (w skali roku jest to powyżej 50%, w okresie zimowym nawet ok. 70%) docierającego do Ziemi promieniowania słonecznego [8]. Na rys. 2.2.3 przedstawiono mapę udziału składowej rozproszonej w sumarycznej wartości nasłonecznienia na obszarze Europy Środkowej, w tym Polski, dla czterech charakterystycznych miesięcy roku.



Rys. 2.2.3. Udział składowej rozproszonej w sumarycznej wartości nasłonecznienia na obszarze Europy Środkowej dla czterech charakterystycznych miesięcy roku [8]

W Polsce większość całkowitej sumy nasłonecznienia w skali roku (ok. 80%) w Polsce przypada na sześciomiesięczny okres od późnej wiosny (koniec kwietnia) do wczesnej jesieni (początek października). Pozostałe 20% uzysku energetycznego przypada na okres zimowy, a jego wartość użytkowa jest bardzo niska ze względu na niskie temperatury, częste opady deszczu bądź śniegu oraz duże lub całkowite zachmurzenie. Na rys. 2.2.4 przedstawiono mapę dziennych wartości nasłonecznień na obszarze Europy Środkowej, w tym Polski, dla czterech charakterystycznych miesięcy roku [8].

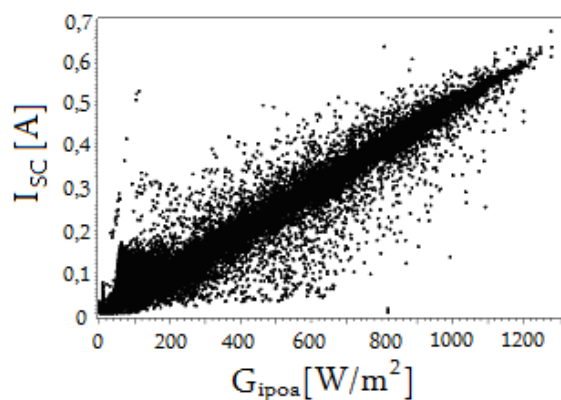


Rys. 2.2.4. Dienne wartości nasłonecznienia w Europie Środkowej, podane w Wh/m^2 , dla czterech charakterystycznych miesięcy roku [8]

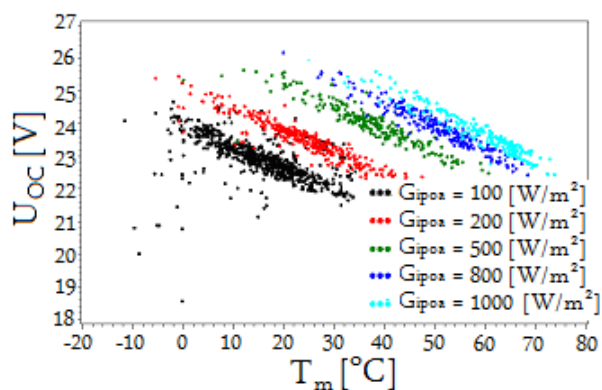
Rozkład temperatury w Polsce zależy od kilku czynników, między innymi od wysokości Słońca nad horyzontem (zależnej od pory dnia i pory roku), ukształtowania powierzchni, wysokości nad poziomem morza, typów mas powietrza (zależnych od pory roku) oraz zurbanizowania danego obszaru. Układ izoterm w zimie jest zbliżony do południkowego (oprócz obszarów górskich i północnego wybrzeża Bałtyku), co jest wynikiem oddziaływania kontynentalnych mas powietrza na klimat Polski, słabnącego w miarę przesuwania się tych mas na zachód. W lecie, przy znacznie wyższych temperaturach, gdy wzrasta kąt padania promieni słonecznych, izotermy układają się równoleżnikowo bądź są do tego układu zbliżone. Średnie roczne temperatury powietrza wynoszą 7 - 8,5°C.

Wpływ temperatury na kształt widma promieniowania słonecznego wyraża się przez zmianę gęstości samego ośrodka oraz zawartości w nim pary wodnej.

Przy opracowaniu modelu fizycznego cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych typu II-(III)-VI korzystano z zapisanych na serwerze bazodanowym (opisanym szczegółowo w rozdziale czwartym) warunków meteorologicznych, towarzyszących pomiarom parametrów elektrycznych. Na rys. 2.2.5 i 2.2.6 przedstawiono zakres natężeń nasłonecznienia globalnego i temperatury pracy modułu, określających warunki pracy badanych modułów (należy zwrócić uwagę, że równocześnie są to charakterystyczne wartości G_{ipoa} i T_m dla pracy modułów fotowoltaicznych we Wrocławiu).



Rys. 2.2.5. Prąd zwarciový I_{SC} w funkcji globalnego natężenia promieniowania słonecznego



Rys. 2.2.6. Napięcie ogniwa rozwartego U_{OC} w funkcji temperatury pracy modułu

Do dalszej analizy danych eksperymentalnych za jeden z czynników przyjęto nie temperaturę powietrza, a temperaturę pracy modułu, której wartość jest zawsze wyższa od temperatury otoczenia. Wartość temperatury pracy modułu jest wypadkową kilku czynników: ciepła wytwarzanego w czasie pracy modułu fotowoltaicznego, ciepła traconego do otoczenia oraz temperatury powietrza. Ciepło wytwarzane przez moduł zależy od punktu pracy

urządzenia, optycznych właściwości modułu oraz gęstości upakowania ogniw w module. Transport energii cieplnej może zachodzić w wyniku procesu przewodzenia ciepła, konwekcji (unoszenia) ciepła bądź też radiacji. Te mechanizmy strat zależą od rezystancji termicznej materiałów wchodzących w skład modułu, właściwości emisyjnych modułu i warunków atmosferycznych otoczenia, w jakim znajduje się moduł.

Bezpośrednia korelacja między temperaturą otoczenia a temperaturą pracy modułu możliwa jest tylko przy pewnych szczególnych warunkach, które określone są w normach ASTM (*American Society for Testing and Materials* – Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów) przez nominalną temperaturę pracy modułu, NOCT (ang. *Nominal Operating Cell Temperature*). Warunki pomiaru temperatury NOCT [9] są następujące:

- natężenie nasłonecznienia na powierzchni modułu – 800 W/m^2 ;
- temperatura powietrza – 20°C ;
- prędkość wiatru – 1 m/s .

Najczęstszą wartością temperatury NOCT jest 48°C . Jednak w zależności od rozwiązań konstrukcyjnych, technologicznych i materiałowych modułów notowane były wartości temperatury NOCT z przedziału od 33°C do 58°C [10].

Przybliżoną wartość temperatury pracy modułu można oszacować z poniższego wzoru [10]:

$$T_m = T_{amb} + \frac{T_{NOCT} - 20}{80} \cdot G \quad (2.3),$$

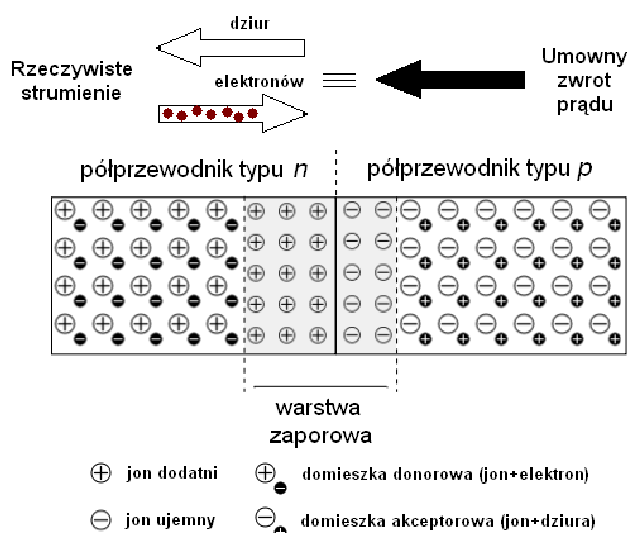
gdzie:

- T_m – temperatura pracy modułu,
- T_{amb} – temperatura otoczenia,
- T_{NOCT} – temperatura NOCT podana przez producenta danego typu modułu,
- G – natężenie nasłonecznienia modułu (podane w mW/cm^2).

Dokładną analizę wyników krótko- i długoterminowych, pokazującą realny wpływ zmian widma promieniowania słonecznego na parametry badanych modułów (a zwłaszcza na ich sprawność) przedstawiono w [7].

2.3. Efekt fotowoltaiczny

Podstawowym zjawiskiem fizycznym wykorzystywanym w ogniwie słonecznym jest efekt fotowoltaiczny. Polega on na powstawaniu napięcia elektrycznego na złączu p - n (między dwiema warstwami półprzewodnikowymi o różnym typie przewodnictwa elektrycznego) po oświetleniu ogniwą wiązką światła. Fotony o energii większej od szerokości przerwy energetycznej półprzewodnika, które padają na jego powierzchnię, generują pary elektron-dziura, będące nośnikami ładunku elektrycznego (rys. 2.3.1).



Rys. 2.3.1. Rozkład nośników w ogniwie oświetlonym

W obszarze typu n występują większościowe nośniki ujemne (elektrony) oraz unieruchomione w sieci krystalicznej atomy domieszek (donory). Analogicznie, w obszarze typu p nośnikami większościami są dziury o ładunku elektrycznym dodatnim oraz atomy domieszek (akceptory). W półprzewodnikach obu typów występują także nośniki mniejszościowe, przeciwnego znaku niż większościowe (koncentracja nośników mniejszościowych jest dużo mniejsza niż większościowych). W stanie równowagi termodynamicznej, w pobliżu złącza, na skutek dużych różnic koncentracji, elektrony z obszaru n dyfundują do obszaru p (dziury dyfundują z obszaru p do n), powiększając gęstość nośników mniejszościowych. Nośniki przedostające się do przeciwnych obszarów stają się nadmiarowymi nośnikami mniejszościowymi w tych obszarach i rekombinują z nośnikami większościowymi, które nie przeszły na drugą stronę złącza (redukcja nośników po obu stronach złącza). Skutkiem tego jest pojawienie się nieruchomych jonów – ujemnych akceptorów i dodatnich donorów. Wytworzone przez jony pole elektryczne zapobiega dalszej dyfuzji nośników, a przepływ nośników większościowych praktycznie ustaje. Obszar ten nosi nazwę warstwy zaporo-

wej (dla ładunku przestrzennego). Te dziury w warstwie n oraz te elektrony w warstwie p , które wskutek chaotycznego ruchu cieplnego znajdują się przypadkowo na granicy warstwy zaporowej, zostaną przechwycone przez pole elektryczne i uniesione do obszaru przeciwnego typu zgodnie z kierunkiem pola, w kierunkach przeciwnych do ich dyfuzji. Powstają dwa strumienie prądu unoszenia nośników mniejszościowych, skierowane przeciwnie do dwóch strumieni prądu dyfuzji nośników większościowych.

W cienkowarstwowych modułach fotowoltaicznych typu II-(III)-VI pole elektryczne powstaje na styku dwóch warstw półprzewodnikowych o różnym typie przewodnictwa i różniących się od siebie parametrami materiałowymi.

2.4. Fotowoltaika – dzisiaj i jutro

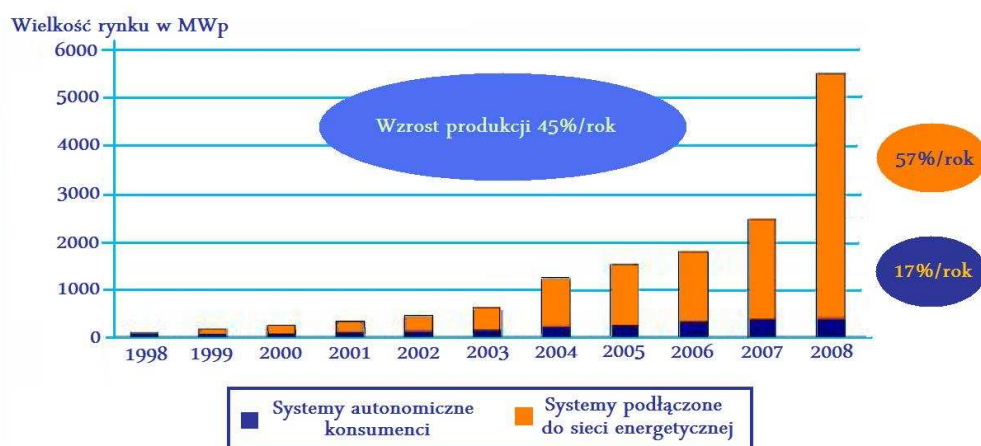
Sumaryczna ilość promieniowania słonecznego docierającego w ciągu roku do powierzchni Ziemi 1800 razy przewyższa roczne światowe zapotrzebowanie na energię [11]. Dlatego wyraźnie wzrasta zainteresowanie wytwarzaniem energii elektrycznej z odnawialnych źródeł energii, szczególnie przy wykorzystaniu zjawiska fotowoltaicznego [11, 12].

Istnieją dwie metody bezpośredniego wykorzystania energii promieniowania słonecznego. Pierwszą z nich jest konwersja fototermiczna, czyli bezpośrednia zamiana energii promieniowania słonecznego na energię cieplną [13]. Konwersja fototermiczna dzieli się na pasywną – wymagającą dodatkowych źródeł energii i wykorzystywaną w małych instalacjach do pasywnego ogrzewania budynków i w termosyfonowych podgrzewaczach wody oraz aktywną – znajdującą zastosowanie do podgrzewania wody zarówno w domach jednorodzinnych, jak i wielorodzinnych, całych dzielnicach bądź też miasteczkach [13].

Drugim sposobem wykorzystania energii słonecznej jest fotowoltaika, zajmująca się przetwarzaniem światła słonecznego na energię elektryczną przy wykorzystaniu zjawiska fotowoltaicznego. Systemy fotowoltaiczne, zwane także słonecznymi, stały się konkurencyjne dla innych źródeł energii ze względu na relatywnie niskie koszty eksploatacji. Ich prostota, estetyczny wygląd (istotny w przypadku zastosowań w budownictwie) oraz brak emisji jakiegokolwiek hałasu i zanieczyszczeń w czasie eksploatacji są tu dodatkowym atutem. Systemy takie stanowią bardzo praktyczne rozwiązanie w przypadku konieczności dostarczania małych ilości energii do niewielkich urządzeń, zwłaszcza wolnostojących. Jest to praktyczne z ekonomicznego punktu widzenia, kiedy bardziej kosztowne staje się bezpośrednie przeciągnięcie sieci energetycznej do takiego obiektu. Systemy fotowoltaiczne znajdują też zastosowanie

w statkach i promach kosmicznych – dostarczenie jakiegokolwiek paliwa do obiektów znajdujących się na orbicie okołoziemskiej jest nieekonomiczne w porównaniu z wykorzystaniem dostępnej przez cały czas energii słonecznej.

W ostatnich 10 latach nastąpił ogromny postęp w dziedzinie materiałów i technologii stosowanych do produkcji ogniw i modułów fotowoltaicznych. Dzięki stosowanym przez niektóre państwa (np. Niemcy, Hiszpania) programom, promującym fotowoltaikę jako bezpieczne i czyste źródło energii elektrycznej, przemysł związany z fotowoltaiką rozwija się niesłychanie dynamicznie (rys. 2.4.1). Na przestrzeni dekady obserwuje się roczny wzrost produkcji o 45% [14]. Powodem tak dynamicznego wzrostu jest znaczna liczba nowych instalacji fotowoltaicznych o mocy sumarycznej rzędu 5 gigawatów (GW) na całym świecie dzięki narodowym programom wspierania alternatywnych źródeł energii.



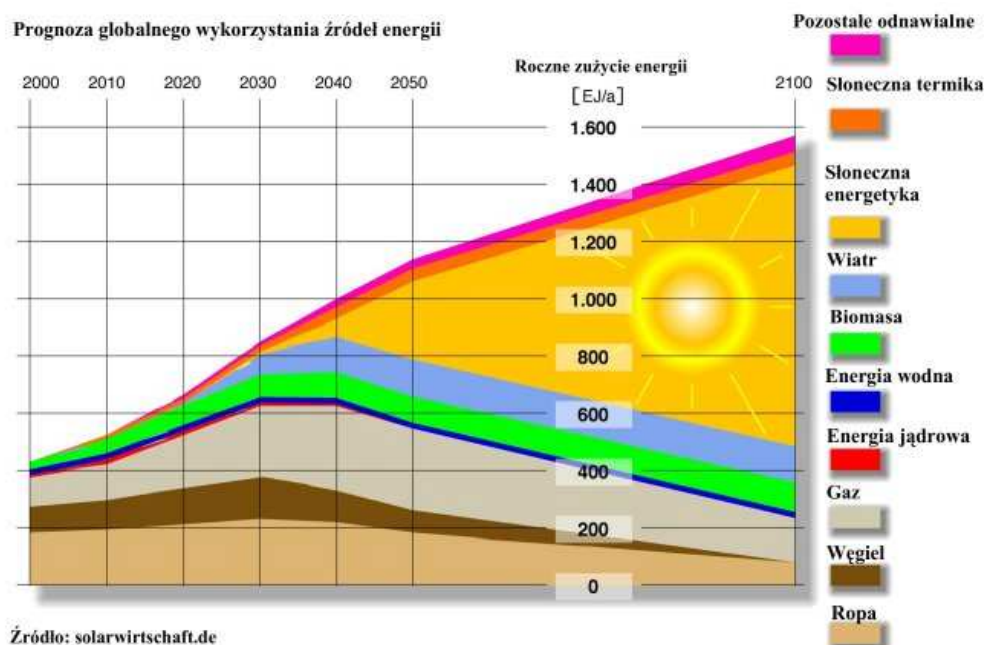
Rys. 2.4.1. Światowa produkcja ogniw/modułów fotowoltaicznych [wg 15]

Dodatkową przyczyną wzrostu zainteresowania fotowoltaiką jest fakt, iż świat stoi w obliczu problemów ekologicznych związanych z emisją dwutlenku węgla i stopniowym wyczerpywaniem się tradycyjnych, konwencjonalnych źródeł energii, jakimi są węgiel, ropa naftowa i gaz ziemny. W najbliższych latach przewiduje się znaczny wzrost udziału fotowoltaiki w światowej produkcji energii (rys. 2.4.2).

Z każdym zainstalowanym systemem fotowoltaicznym zmniejsza się zależność dostaw energii od ilości i miejsca wydobycia paliw kopalnych. Wobec niestabilnej sytuacji politycznej na Bliskim Wschodzie, konfliktów na linii Rosja – Ukraina dotyczących przesyłu i dystrybucji gazu ziemnego, wzrostu poziomu konsumpcji energii w krajach zachodnich i np. w Chinach przy jednoczesnym wzroście cen surowców podobne uniezależnienie się jest konieczne.

W Europie wiodącym krajem pod względem wielkości rynku fotowoltaicznego są Niemcy, gdzie w 2008 zainstalowano łącznie systemy o całkowitej mocy równej

ok. 1,5 GWp. Było to możliwe dzięki sprzyjającej polityce rządu w postaci ulg podatkowych i taryf zwrotnych (tzw. *feed-in-tariff*). Na podstawie badań stwierdzono, że ponad 80% ankietowanych zgadza się na płaconie wyższych cen za energię elektryczną pod warunkiem, że dotyczy to energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych [14].



Rys. 2.4.2. Prognoza globalnego wykorzystania konwencjonalnych i niekonwencjonalnych źródeł energii [16]

Rozwój przemysłu fotowoltaicznego można podzielić na trzy etapy [14]. W latach 1980 – 2000 na świecie testowano nowe materiały i wdrażano technologie produkcji ogniw i modułów fotowoltaicznych w celu zoptymalizowania sprawności konwersji energii słonecznej na elektryczną. Wiele uwagi poświęcano także na promowanie przemysłu fotowoltaicznego jako bezpiecznego dla środowiska. Etap obecny, przypadające na lata od 2000 do 2020, to okres, który można nazwać przejściowym [14]. Coraz więcej krajów w obawie przed problemami ekologicznymi, spowodowanymi użyciem paliw kopalnianych w celu zaspokojenia rosnącego zapotrzebowania na energię elektryczną, zwraca się ku niekonwencjonalnym źródłom energii. Ceny produkcji systemów fotowoltaicznych zmniejszają się do tego stopnia, że stają się one opłacalne nawet w przypadku instalacji na domach jednorodzinnych, a koszty instalacji zwracają się po ok. 2 latach. Etap trzeci prawdopodobnie rozpocznie się około roku 2020, kiedy to fotowoltaika będzie stanowić jedno z głównych źródeł energii wykorzystywanej przez człowieka.

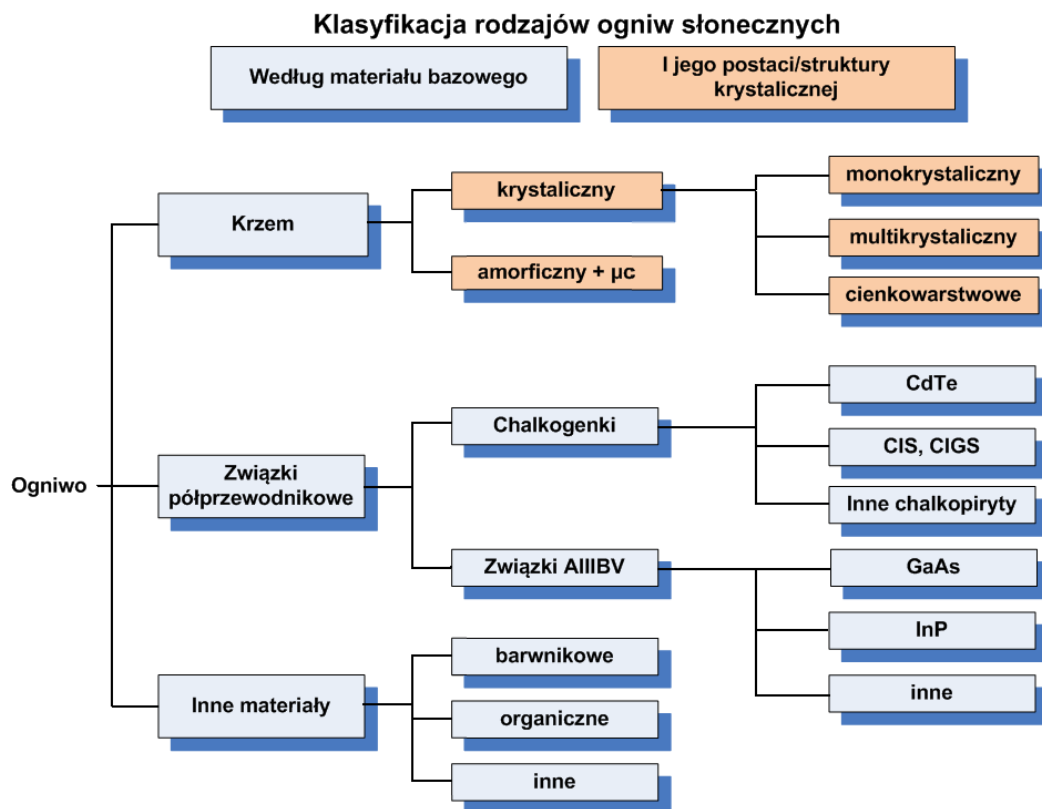
Jedną z wad systemów fotowoltaicznych jest konieczność gromadzenia i przechowywania energii w okresie, kiedy Słońce nie świeci. Jednak nie to jest główną przeszkodą w upowszechnieniu fotowoltaiki. Problemem wciąż pozostają koszty wytwarzania

i instalacji systemów solarnych. Przy uwzględnieniu wszelkich czynników, takich jak ilość dostępnej energii słonecznej (różnej dla poszczególnych obszarów i krajów), stóp procentowych oraz czasu życia modułów, zależnego od zastosowanych materiałów i technologii, energia elektryczna pozyskiwana dzięki wykorzystaniu zjawiska fotowoltaicznego jest od dwóch do pięciu razy droższa od energii pochodzącej ze spalania paliw kopalnych [17]. Oznacza to, że aby prognozy kompletnego wdrożenia drugiego etapu rozwoju fotowoltaiki były trafne, zaś tempo wzrostu udziału fotowoltaiki w rynku energetycznym – podtrzymane, przemysł ten wymaga subwencjonowania. Ma to na celu zrównanie dla konsumenta cen energii elektrycznej wytwarzanej obiema metodami. Aby stało się to możliwe, konieczne jest systematyczne obniżanie kosztów produkcji ogniw/modułów fotowoltaicznych oraz wydłużenie czasu życia modułów wchodzących w skład systemów fotowoltaicznych.

Ze względu na odmienne przeznaczenie i typy odbiorców energii elektrycznej, wyróżnia się odmienne metody wytwarzania modułów wchodzących w skład systemów fotowoltaicznych. Jako główne wymienić należy systemy włączone do sieci przesyłowej. Należą do nich systemy montowane na dachach i coraz popularniejsze systemy zintegrowane z budownictwem użytkowym (ang. *Building Integrated PhotoVoltaics* – BIPV). Dzięki dotacjom rządowym i upustom ten segment rynku z niszowego wysuwa się na prowadzenie. Stowarzyszenie *European Photovoltaic Industry Associated* (EPIA) na podstawie badań i analiz [15] przewiduje, że w 2020 roku będzie możliwe pokrycie 12% zapotrzebowania na energię elektryczną przez przemysł fotowoltaiczny. EPIA przewiduje trzy prawdopodobne scenariusze na najbliższe 10 lat. Pierwszy z nich zakłada brak znaczących zmian we wdrażaniu fotowoltaiki jako alternatywnego źródła energii elektrycznej, co zaowocuje 4% wzrostem udziału systemów fotowoltaicznych w sumarycznej energii dostarczanej do użytkowników. Drugi scenariusz wymaga nieznacznych zmian, polegających na unowocześnieniu technologii i zwiększenia liczby systemów włączonych do sieci przesyłowej w celu osiągnięcia wzrostu na poziomie 6%. Trzeci ze scenariuszy, który zakłada uzyskanie przewidywanego 12%-owego udziału fotowoltaiki w pokryciu zapotrzebowania na energię, zakłada konieczność zmian na rynku energetycznym i regulacji prawnych wspierających alternatywne źródła energii. Są one konieczne, ponieważ wspomniane wcześniej 12% pokrycia zapotrzebowania na energię będzie odpowiadać w 2020 roku energii rzędu 460 TWh [15] i wymagać łącznej sumy instalacji o mocy 390 GW. Taki scenariusz można zrealizować jedynie w przypadku znaczących przemian w mentalności społeczeństwa. *International Energy Agency* (IEA) przewiduje wzrost zużycia energii elektrycznej od 16000 TWh w 2001 roku do 36000 TWh w roku 2040 związany z przyrostem ziemskiej populacji. Przy rocznej produkcji energii w wysokości 2,8

kWh/Wp wymagać będzie to instalacji systemów fotowoltaicznych o mocy 7000 GW [14], czyli piętnastokrotnie więcej niż zakłada trzeci ze scenariuszy opracowanych przez EPIA. Z tego względu każdy wzrost cen energii paliw kopalnych spowoduje zwrócenie się ku źródłom energii odnawialnej, do których należy także fotowoltaika.

Kwestią podstawową, powiązaną z kosztami produkcji modułów fotowoltaicznych, jest materiał stosowany do ich budowy. Od wielu lat trwają badania nad wyborem materiału, który byłby najbardziej odpowiedni pod względem właściwości fotoelektrycznych i cechowałby się powtarzalnością parametrów w czasie procesu jego wytwarzania. Do chwili obecnej głównym surowcem do wytwarzania ogniw/modułów słonecznych jest krystaliczny krzem. Posiada on najbardziej rozwiniętą bazę technologiczną i jego wytwarzanie jest relatywnie tanie. Opracowano jednak kilka grup innych materiałów (rys. 2.4.3), które są w stanie z nim konkurować, zarówno pod względem technicznym jak i ekonomicznym, co wymaga dalszych badań. Jedną z nich są półprzewodniki z grupy III-V. Szczególnie dobre właściwości wykazują warstwy otrzymywane na monokrystalicznych podłożach z arsenku galu (GaAs) lub germanowych (Ge). Ogniwa wykonane na ich bazie są strukturami cienkowarstwowymi. Jednak koszty produkcji tych typów ogniw są wysokie. Dlatego nie znajdują one powszechnego zastosowania na rynku fotowoltaicznym. Ze względu na najwyższe sprawności i dobre właściwości absorpcyjne stosuje się je w przemyśle kosmicznym. Ogniwa fotowoltaiczne barwnikowe i organiczne znajdują się na etapie badań laboratoryjnych, jak dotychczas bez zastosowań komercyjnych.



Rys. 2.4.3. Klasyfikacja materiałów stosowanych w przemyśle fotowoltaicznym do budowy ogniw [19]

Aktualnie najbardziej obiecującymi materiałami z grupy cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych są polikrystaliczne struktury heterozłączowe, zawierające dwuselenek galowo-indowo-miedziowy $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ czy tellurek kadmu CdTe [18].

Ogniwa fotowoltaiczne z warstwą CdTe w warunkach laboratoryjnych osiągają sprawność w granicach 16% (w produkcji ok. 10%). Jednak pełen potencjał tych ogniw nie jest jeszcze do końca określony. Krytycznymi problemami przy poprawie ich efektywności są [20]:

- identyfikacja i redukcja gęstości defektów na granicy między ziarnami;
- wzrost koncentracji nośników dziurowych w warstwie CdTe ;
- eliminacja lub kontrola równoległych połączeń, które powstają z powodu nakłuć (wada odlewu);
- rozwijanie procesu produkcyjnego;
- określenie i przezwyciężenie problemów z formowaniem tylnego kontaktu [13].

Istnieje potrzeba skonstruowania także lepszej obudowy hermetycznej, gdyż ogniwa te silnie oddziałują z atmosferą (O_2 , H_2O), co powoduje zmniejszenie ich żywotności w warunkach zewnętrznych.

Koszty produkcji ogniw wykonanych na bazie tellurku kadmu CdTe są stosunkowo niskie. Jednak w szerszym ich propagowaniu przeszkadza fakt, iż zawierają znaczne ilości kadmu, który jest pierwiastkiem trującym. Z tego powodu firmy niechętnie inwestują w technologię tego typu ogniw, chociaż tellurek kadmu jako związek chemiczny jest bardzo stabilny i w warunkach środowiska naturalnego nie ulega rozkładowi.

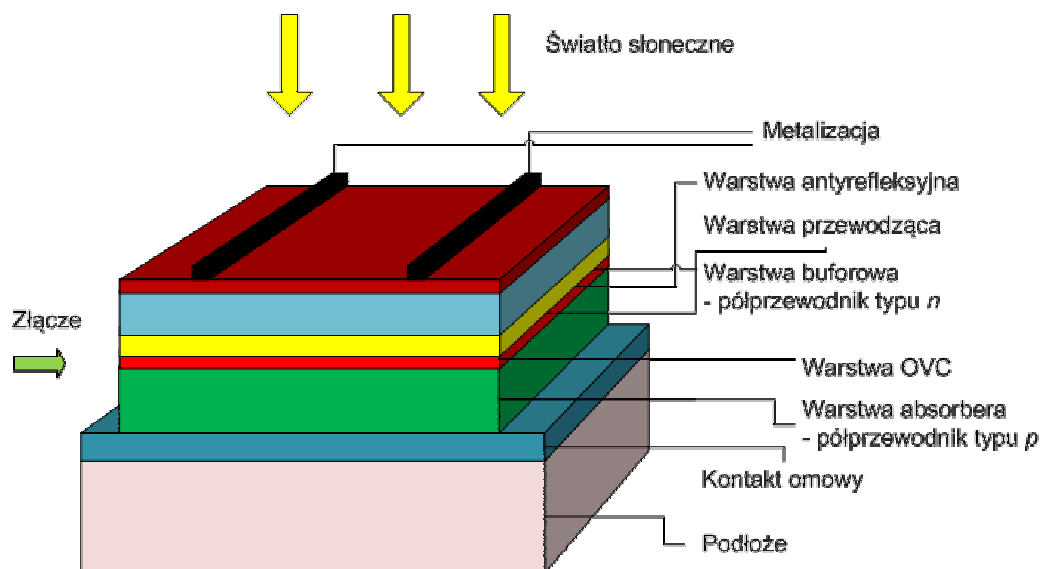
Cienkowarstwowe ogniwa fotowoltaiczne z warstwą dwuselenku galowo-indowomiedziowego CIGS określane są jako najbardziej obiecujące ogniwa ze względu na technologię wytwarzania i niskie koszty produkcji. W warunkach laboratoryjnych sprawność tych modułów jest bliska 20% (18,8% na powierzchni $0,5\text{ cm}^2$ w *National Renewable Energy Laboratory*) [12]. Wartość szerokości przerwy energetycznej bliska wartości optymalnej i polikrystaliczność, nie wpływająca znacząco na wyniki, oraz możliwie szeroki wybór struktur współpracujących z warstwą CIGS, czynią je wysoce atrakcyjnymi z punktu widzenia zastosowania w przemyśle fotowoltaicznym [20].

3. CIENKOWARSTWOWE MODUŁY FOTOWOLTAICZNE II-(III)-VI – BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI

3.1. Ogniwa/moduły fotowoltaiczne z warstwą CIGS

Od chwili zastosowania po raz pierwszy stopu CuInSe_2 do budowy cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych, ten typ urządzeń brano pod uwagę jako potencjalną alternatywę modułów z krystalicznego krzemu. Należy zauważyć, że w przypadku warstw cienkich używanych w fotowoltaice pojęcia „moduł” i „ogniwo” są tożsame. Związane jest to z rozmiarem (grubością) warstw i specjalistycznym procesem technologicznym („roll-to-roll”) ich wytwarzania, który zostanie dokładnie przedstawiony w rozdziale 3.3.

Stopy CuInSe_2 – CIS, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ – CIGS i CuGaSe_2 – CGS należą do grupy chalcopirytów – półprzewodników z prostą przerwą energetyczną [21–23], co oznacza, że minimum pasma przewodnictwa znajduje się w tym samym miejscu w pierwszej strefie Brillouina co wierzchołek pasma walencyjnego. W materiałach tego typu absorpcja i emisja fotonu nie wymagają udziału dodatkowego fononu optycznego. Dlatego prawdopodobieństwo absorpcji fotonu o energii większej lub równej wartości szerokości przerwy energetycznej jest bardzo duże.



Rys. 3.1.1. Schemat przekroju poprzecznego ogniwa/modułu fotowoltaicznego typu CIGS [wg 20]

Przykładową strukturę rozważanego ogniwa przedstawia rys. 3.1.1 – na szklanym podłożu znajduje się warstwa metalu tworząca kontakt omowy z półprzewodnikiem typu p , czyli warstwą absorbera (CIS, CIGS lub CGS). Tworząca z nią złącze p - n warstwa siarczku kadmu

(CdS) – półprzewodnika o typie przewodnictwa n – poprzedzona jest uporządkowaną warstwą wakansów (ang. **Ordered Vacancy Compound** – **OVC**). Warstwa buforowa CdS ma za zadanie dopasowanie krawędzi pasm przewodnictwa warstwy CIGS i okna, którym jest tlenek cynku ZnO.

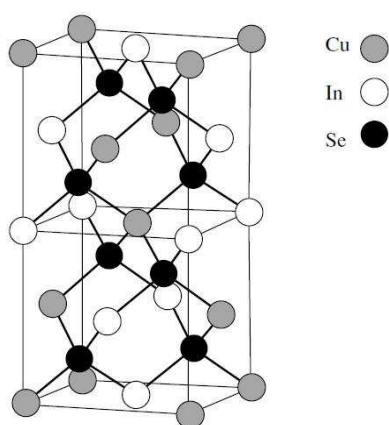
Powszechnie stosowanym podłożem w przypadku cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych typu CIGS jest szkło sodowo-wapniowe o współczynniku rozszerzalności termicznej ok. $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Typowa kompozycja tego szkła zawiera takie tlenki jak Na_2O i CaO , które są źródłem zanieczyszczeń w pozostałych warstwach modułu.

Początkowo jako podłoże stosowano szkło borowo-krzemowe [20], nie zwierające tyłu niedoskonałości strukturalnych co szkło sodowo-wapniowe. Jednak jego mniejszy współczynnik rozszerzalności termicznej (ok. $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) i wyższa cena spowodowały, że stosuje się szkło sodowo-wapniowe [20, 25]. Ważną cechą tego szkła jest migracja jonów sodu do powstającej warstwy CIGS. Sód zajmuje miejsce wakansów miedzi i zwiększając liczbę nośników prądu prowadzi do poprawy właściwości ogniwa.

Warstwa molibdenu, którą pokryte jest szkło sodowo-wapniowe, tworzy dolny kontakt i ma za zadanie blokowanie przed dyfundowaniem do warstwy CIGS zbyt dużej ilości sodu. Grubość warstwy molibdenu jest determinowana przez rezystancję, która zależy od specyfikacji ogniwa lub konfiguracji modułu.

Najważniejszym materiałem w ogniwie cienkowarstwowym jest warstwa absorbera, która odpowiada za absorpcję fotonów i generację nośników prądu elektrycznego. Warstwa ta składa się zazwyczaj z dwóch trójskładnikowych stopów: CuInSe_2 i CuGaSe_2 ze stosunkiem $y = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ z zakresu od 0 do 1. Najefektywniejszą warstwę wykorzystywaną w fotowoltaice uzyskuje się dla $y = 0,11 \pm 0,26$ [20]. Stop CuInSe_2 jest półprzewodnikiem o prostej przerwie energetycznej wynoszącej 1,05 eV (do ok. 1,65 eV w przypadku stopu CuGaSe_2) oraz o bardzo dużym współczynniku absorpcji $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dla fotonów o energiach 1,4 eV i większych [20].

Materiały należące do grupy II-(III)-VI są nazywane chalkopirytami, ponieważ krystalizują w takim samym układzie co chalkopiryt CuFeS_2 – popularny minerał z gromady siarczków. Struktura kryształu (rys. 3.1.2) oparta jest na układzie regularnym, tzw. strukturze blendy cynkowej [20]. Różnica polega na uporządkowanym podstawieniu atomów z grupy I (Cu) i grupy III (In lub Ga), co skutkuje otrzymaniem tetragonalnej komórki elementarnej sieci przestrzennej ze stosunkiem parametrów sieci krystalicznej tetragonalnej c/a bliskim 2. Odchylenie od $c/a = 2$ jest nazywane zniekształceniem tetragonalnym; wynika ono z różnej siły wiązań między Cu–Se, In–Se oraz Ga–Se.

Rys. 3.1.2. Struktura krystalograficzna stopu CuInSe_2 [20]

Właściwości półprzewodnikowe chalkopirytów są związane z ich podobieństwem elektrycznym i strukturalnym do półprzewodników z grupy IV, takich jak krzem czy german. Jedną z głównych cech $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ jest niewrażliwość parametrów optoelektronicznych struktury na znaczne wahania składu materiału. Efekt ten przypisywany jest formacji defektu $(2 V_{\text{Cu}}^- + \text{In}_{\text{Cu}}^{+2})^0$, gdzie V_{Cu}^- – wakans atomu miedzi, $\text{In}_{\text{Cu}}^{+2}$ – podstawienie atomu indu w miejsce Cu. Defekt ten powoduje pasywację dużych koncentracji innych defektów, nie wpływając przy tym na właściwości fizyczne i optyczne materiału [26]. Dodatkowe atomy sodu i podstawienia atomów galu w miejsce indu pogłębiają tę niewrażliwość [27]. Właściwości $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ są zdominowane przez defekty wrodzone, spowodowane niestochiometrycznością materiału. Za przewodnictwo typu *p* odpowiedzialne są głównie wakanse atomów miedzi V_{Cu}^- [28-29]. Materiał jest silnie kompensowany przez domieszki donoro- i akceptoropodobne [30-31], charakteryzuje się dużą liczbą atomów selenu – powoduje to wzrost koncentracji domieszek typu *p*. Niedobór atomów miedzi jest konieczny, aby zapobiec separacji fazowej, związanej z wytrąceniem się związku Cu_{2-x}Se [27]. Najlepsze cienkowarstwowe moduły fotowoltaiczne typu CIGS wytwarzane są przy zawartości od 22% do 24% objętościowych atomów miedzi.

Defekty struktury trójskładnikowej CuInSe_2 i jej stopów są szczególnie ważne z powodu silnej tendencji do powstania defektów wewnętrznych i roli głębokich centrów rekombinacyjnych w poprawie parametrów tych ogniw fotowoltaicznych. Właściwości te są szczególne w związkach miedzi z chalkopirytami – związki te pozwalają na domieszki z defektami lokalnymi i tolerują duże przerwy stechiometryczne. Charakteryzują się także neutralnością elektryczną na defekty struktury [29].

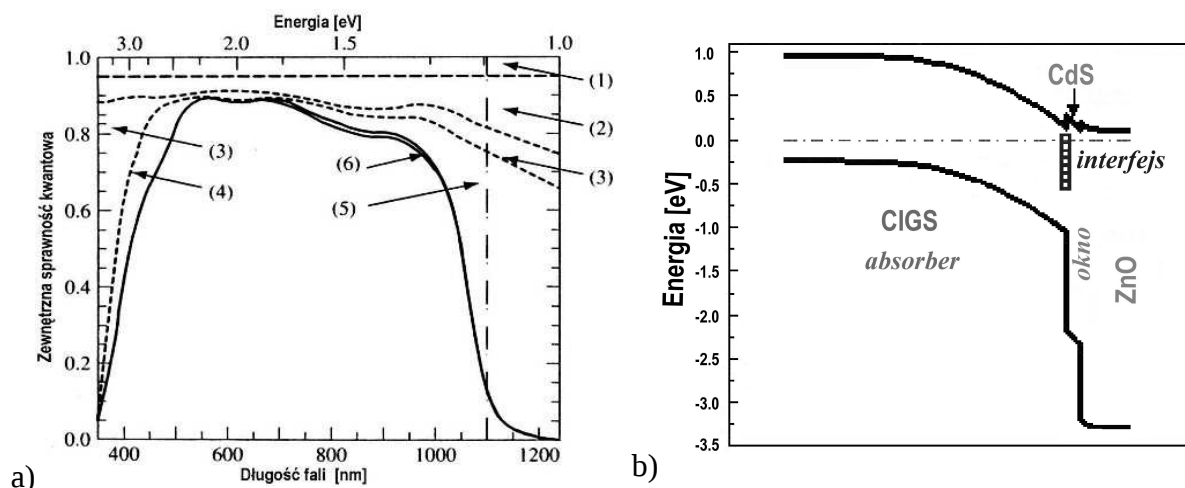
Optyczne i elektryczne właściwości CuInSe_2 zależą silnie od stosunku Cu/In oraz od struktury krystalicznej materiału. Koncentracja dziur zależy od nadmiaru selenu i od stosunku Cu/In. Wraz ze zmniejszaniem się stosunku Cu/In maleje koncentracja dziur. Rezystywność warstwy typu p wzrasta o ponad pięć rzędów wielkości, gdy stosunek Cu/In zmniejsza się od 1,1 do 0,9 [20].

Warstwą buforową w cienkowarstwowch modułach fotowoltaicznych typu CIGS jest siarczek kadmu CdS o przewodnictwie typu n , który wraz z warstwą absorbera tworzy strukturę heterozłącza $n\text{-CdS}/p\text{-CIGS}$. Siarczek kadmu posiada dużą wartość prostej przerwy energetycznej $E_g = 2,4$ eV. Zaletą takiego połączenia jest przezroczystość materiału o większej przerwie energetycznej dla promieniowania pochłanianego w materiale o mniejszej przerwie energetycznej. Powoduje to, że materiał o większej przerwie energetycznej stanowi okno dla promieniowania, które zostanie zebrane w warstwie o mniejszej wartości szerokości przerwy energetycznej. Do wad należy zaliczyć zjawisko rekombinacji promienistej w półprzewodniku o mniejszej przerwie energetycznej [20, 30].

Kadm należy do pierwiastków o bardzo wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia ze względu na akumulację w organizmach zwierzęcych i ludzkich. Jednak stosowany w przemyśle fotowoltaicznym kadm nie jest niebezpieczny ze względu na szczelną obudowę modułu, konieczną do długoterminowego i stabilnego działania urządzenia. W obliczu niskiej świadomości społecznej jego stosowanie pozostaje kwestią problematyczną, mimo udowodnionej nieszkodliwości stosowania go w związkach CdS i CdTe . Z tego względu prowadzone są badania nad innymi związkami, mogącymi zastąpić cienkowarstwowy stop CdS w budowie modułów fotowoltaicznych. Działania te prowadzone są ze względu na koszty ponoszone przy produkcji popularnych na rynku modułów z monokrystalicznego krzemu – otrzymanie warstwy krzemu o jak najwyższej czystości jest energochłonne.

Wszystkie produkowane obecnie ogniwa z warstwą CIGS wykonuje się jako heterostruktury, w których światło pada na heterozłącze przez przezroczystą warstwę tlenku przewodzącego TCO (ang. *Transparent Conducting Oxide*) – zazwyczaj tworzą ją dwie warstwy tlenku cynku ZnO – jedna o wysokiej rezystywności i druga, silnie domieszkowana o przewodnictwie typu n^+ . Przerwa energetyczna ZnO , $E_g = 3,3$ eV, pozwala fotonom o długości fali 350 nm i większej na przejście przez materiał w głąb struktury.

Na rys. 3.1.3.a) przedstawiono przebiegi zewnętrznej sprawności kwantowej (linia ciągła dla $U = 0$ V i $U = -1$ V) oraz strat optycznych ogniwa fotowoltaicznego o konstrukcji $n\text{-CdS}/p\text{-CIGS}$ z warstwą CIGS o szerokości przerwy energetycznej wynoszącej 1,12 eV.



Rys. 3.1.3. a) Zewnętrzna sprawność kwantowa (linia ciągła przy napięciu polaryzacji 0 V i -1 V) i straty optyczne dla ogniwa o konstrukcji n-CdS/p-CIGS, w którym absorber CIGS ma $E_g=1,12$ eV; **b)** schemat pasm energetycznych w ogniwie [20]. Linie przedstawiają poszczególne mechanizmy strat optycznych zachodzących w tego typu urządzeniach

Do głównych czynników przyczyniających się do strat optycznych w tego typu ogniwach zalicza się: (1) zaciemnienie od przedniej elektrody; (2) stratę pochodzącą od odbicia światła od CIGS/CdS/ZnO; (3) absorpcję nośników w warstwie TCO – standardowo straty wynoszą 1–3% nośników pochodzących z absorpcji fotonów z zakresu światła widzialnego; (4) stratę związaną z absorpcją światła w warstwie ZnO; (5) stratę związaną z absorpcją światła w warstwie CdS, stratę związaną z niepełną generacją nośników ładunku pochodzącą z absorpcji długofalowych fotonów światła w absorberze CIGS; (6) stratę związaną z niecałkowitym zbieraniem nośników ładunku, pochodzących z absorpcji fotonów długofalowych światła, w absorberze [20].

Na rysunku 3.1.3.b) pokazano wykres pasmowy struktury podstawowej ogniwa słonecznego z użyciem warstwy CIGS. Cienkowarstwowe moduły fotowoltaiczne typu CIGS charakteryzują się ograniczoną wydajnością ze względu na swoją strukturę polikrystaliczną. W celu poprawy właściwości elektrycznych i optycznych stosuje się w nich warstwę pośrednią między warstwą buforową a absorberem – dodatkową, tzw. zorganizowaną warstwę wakansów (ang. *Ordered Vacancy Compound* – **OVC**) o przewodnictwie typu *n* na granicy CdS i CIGS. Charakterystycznym punktem jest przesunięcie pasma przewodnictwa (ang. *Conduction Band Offset* – **CBO**) [25].

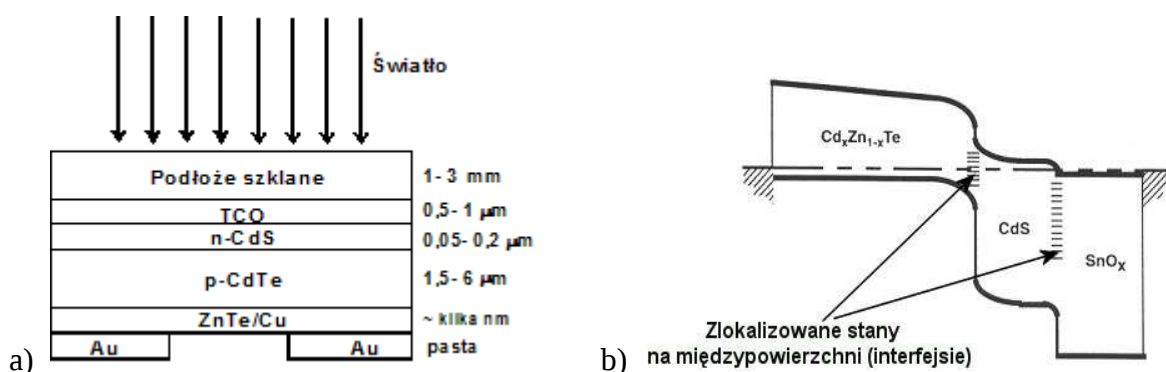
CIGS ma bardzo dobre cechy materiału przydatnego do konstrukcji cienkowarstwowych polikrystalicznych ogniw fotowoltaicznych. Posiada bardzo dużą odporność na promieniowanie jonizujące oraz dużą stabilność parametrów elektrycznych. Zastosowanie molibdenu (Mo) zapewnia dobry kontakt omowy tylnej elektrody. Natomiast występowanie samokom-

pensacji (do której jest konieczny tlen i sód) poprawia ich właściwości elektronowe. Dodatkowo pasywacja granic ziaren znacząco poprawia ich parametry, co przyczynia się do uzyskania największych sprawności spośród konstrukcji cienkowarstwowych.

3.2. Ogniwa/moduły fotowoltaiczne z warstwą CdTe

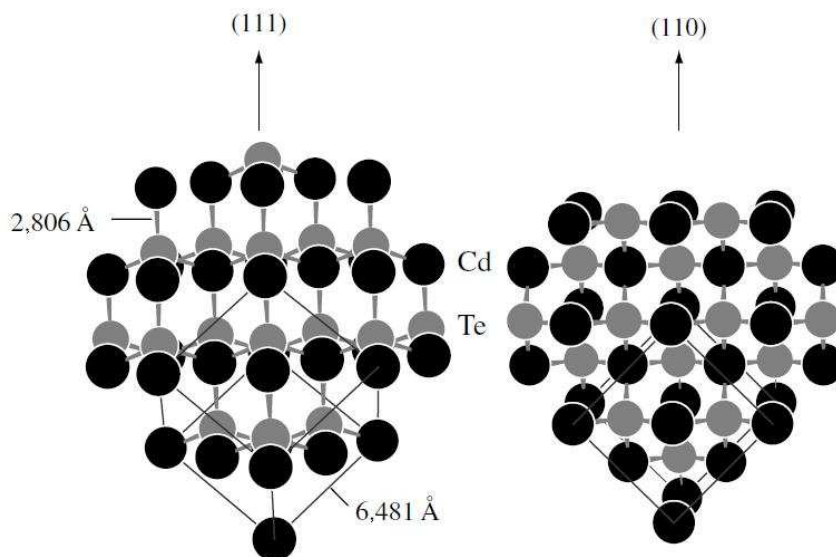
Tellurek kadmu (CdTe) jest jednym z najodpowiedniejszych materiałów półprzewodnikowych do zastosowań w fotowoltaice. Kryształ CdTe jest materiałem o prostej przerwie energetycznej i dużym współczynniku absorpcji ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dla fotonów o $\lambda = 700 \text{ nm}$) [20]. Warstwa CdTe o grubości $2 \text{ }\mu\text{m}$ absorbuje ponad 90% padających fotonów o energii większej od E_g . Ze względu na dużą wartość współczynnika absorpcji oraz dużą szybkość rekombinacji powierzchniowej (małą wartość drogi dyfuzji), złącze musi zostać utworzone w pobliżu górnej powierzchni ogniwa. Istnieje wiele opanowanych sposobów wytwarzania cienkich warstw CdTe. Materiał otrzymywać można zarówno z przewodnictwem typu n jak i p (niewielki deficyt Cd wytwarza obszar typu p).

Wszystkie produkowane obecnie ogniwa z CdTe wykonuje się głównie jako heterostruktury o konstrukcji przedstawionej na rys. 3.2.1a). Światło pada na heterozłącze od strony podłoża przez elektrodę z TCO. Warstwa CdS spełnia funkcję okna optycznego oraz pomaga zmniejszyć wpływ procesu rekombinacji w obszarze kontaktu $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$.



Rys. 3.2.1. a) Schemat standardowej struktury ogniwa $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ stosowanej przez firmy ANTEC, First Solar, BP Solar oraz **b)** schemat pasm energetycznych w ogniwie

Tellurek kadmu CdTe krystalizuje w strukturze blendy cynkowej [20], której schemat przedstawiono na rys. 3.2.2.

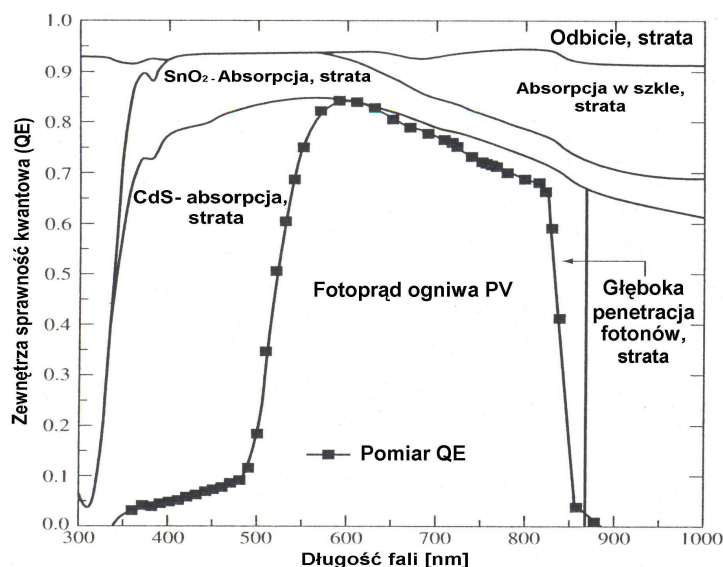


Rys. 3.2.2. Struktura krystalograficzna stopu CdTe zorientowanego w kierunkach (111) i (110). Kolorem czarnym oznaczono atomy Cd, szarym – Te [20]

Maksimum pasma walencyjnego i minimum pasma przewodnictwa znajdują się w tym samym momencie w obrębie pierwszej strefy Brillouina, co skutkuje prostą przerwą energetyczną o wartości $E_g = 1,45$ eV [20]. Odchylenie od struktury kryształu idealnego jest przyczyną zmian właściwości optycznych i elektrycznych materiału. Defekty zakłócające periodyczność sieci krystalicznej tworzą stany zlokalizowane w obrębie pasma zabronionego. Do defektów tych należą defekty wrodzone i wtrącenia chemiczne powstałe w procesie osadzania warstw oraz ich złączenia [32]. Wakans atomu kadmu V_{Cd} powoduje powstanie płytkiego defektu o charakterze akceptorowym o energii jonizacji w pobliżu pasma walencyjnego, podczas gdy podstawienie atomu kadmu w miejsce atomu telluru Cd_{Te} przyczynia się do powstania głębokiego defektu o charakterze akceptorowym o energii jonizacji bliskiej $\sim E_g/2$. Podobnie międzywęzłowe wtrącenie atomu kadmu Cd_i jest powodem tworzenia się płytkiego poziomu o charakterze donorowym, podczas gdy wtrącenie atomu telluru Te_i powoduje utworzenie się głębokiego poziomu o tym samym charakterze [32].

CdTe to bardzo stabilny związek chemiczny, który w warunkach typowego środowiska naturalnego nie ulega rozkładowi. Jest hermetycznie zamknięty w kapsule modułu. Brak akceptacji społecznej dla stosowania kadmu w urządzeniach powszechnego użytku sprawia, iż firmy nie są skłonne inwestować w technologie fotowoltaiczne tego typu.

Podobnie jak w przypadku modułów PV typu CIGS, warstwą buforową jest siarczek kadmu CdS o przewodnictwie typu n , który wraz z warstwą absorbera tworzy strukturę heterozłącza n -CdS/ p -CdTe o szerokości pasma zabronionego $E_g = 2,4$ eV.



Rys. 3.2.3. Straty w fotoprądzie i przebieg zewnętrznej sprawności kwantowej (QE) ogniw CdTe w zależności od długości fali [20]

Rys. 3.2.3 przedstawia straty w ogniwie oraz przebieg zewnętrznej sprawności kwantowej ogniw z CdTe w zależności od długości fali. Dla ogniw rzeczywistych, w warunkach STC (*Standard Test Conditions* – standardowe warunki testowe), główne czynniki strat rozkładają się następująco: na odbicie fotonów od powierzchni; na absorpcję w szkło; na absorpcję w SiO_2 ; na absorpcję w oknie z CdS; na zbyt głęboką penetrację fotonów w absorberze. W efekcie następuje ponad 40% spadek sprawności [20].

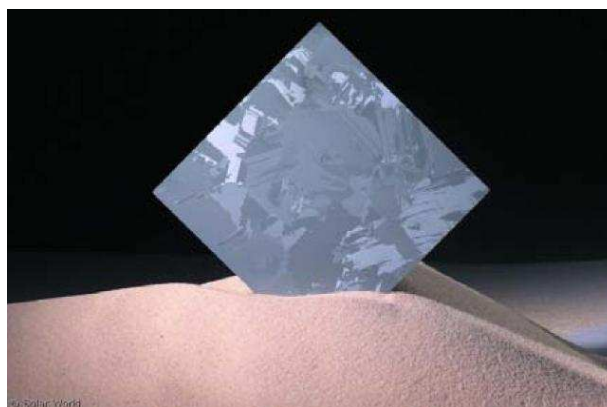
3.3. Porównanie modułów fotowoltaicznych z krystalicznego krzemu i modułów cienkowarstwowych typu II-(III)-VI

Produkowane w chwili obecnej moduły fotowoltaiczne należą do urządzeń tzw. pierwszej i drugiej generacji. Pierwsze z tych pojęć, moduły fotowoltaiczne pierwszej generacji, oznacza w praktyce moduły wykonane z krystalicznego krzemu (rys. 3.3.1), dominujące obecnie na rynku fotowoltaicznym. Dzieje się tak, ponieważ krzem jest materiałem półprzewodnikowym produkowanym w znacznych ilościach na potrzeby metalurgii. Stanowi on też podstawowy materiał przy wytwarzaniu większości elementów elektronicznych i mikroelektronicznych [19, 33]. Ze względu na nieograniczone zasoby materiału wyjściowego i dużą kompatybilność z wymogami ochrony środowiska krzem krystaliczny szybko znalazł zastosowanie w fotowoltaice. Posunięcie to ułatwiał fakt, iż istniała już rozwinięta baza technologiczna, przygotowana na potrzeby przemysłu półprzewodnikowego [33]. Z biegiem lat

udało się uzyskać w warunkach laboratoryjnych sprawności ogniw rzędu 24% oraz dobre (powyżej 15%) sprawności pracy ogniw w warunkach naturalnych.

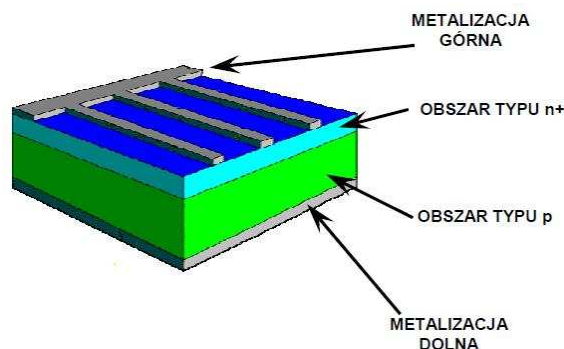


Rys. 3.3.1. Krzem jako surowiec [34]

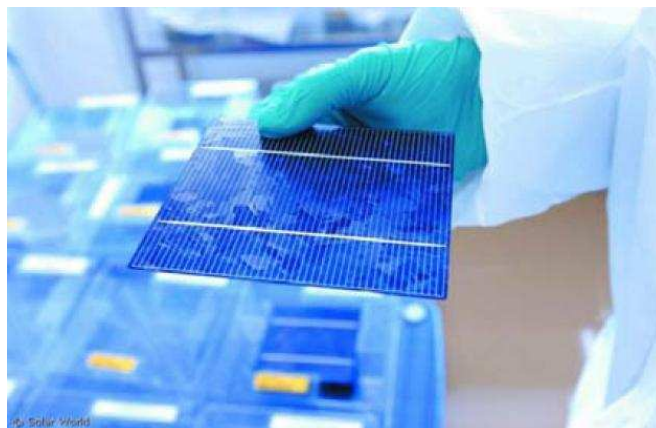


Rys. 3.3.2. Płytki krzemowe [34]

Krzemowe ogniwa fotowoltaiczne mogą być wykonane z krzemu multikrystalicznego, monokrystalicznego lub amorficznego. Najczęściej stosowany jest krzem multikrystaliczny mc-Si (z ang. *multicrystalline*), będący strukturą polikrystaliczną o znacznych rozmiarach ziaren ($1\text{ mm} \div 1\text{ cm}$) [19]. Odpowiednie bloki multikrystalicznego krzemu przygotowuje się w specjalnych piecach. Roztopiony krzem jest w nich powoli wyciągany i oziębiany celem zainicjowania wzrostu materiału polikrystalicznego o dużych ziarnach. Następnie bloki te cięte są na prostokątne lub kwadratowe płytki odpowiednich rozmiarów (rys. 3.3.2) [35]. Typowe ogniwo fotowoltaiczne składa się z pojedynczej krzemowej płytki półprzewodnikowej, w której została uformowana bariera potencjału (głównie w postaci złącza *p-n* – rys. 3.3.3). Standardowa grubość płytek (rys. 3.3.4) zawiera się w zakresie $200 \div 400\text{ }\mu\text{m}$. Na przednią i tylną stronę płytki naniesione są metaliczne połączenia, będące kontaktami elektrycznymi i pozwalające płytce działać jako ogniwo fotowoltaiczne. Ziarnista struktura warstwy krzemowej powoduje występowanie szeregu zjawisk fizycznych, takich jak rekombinacja na granicach czy na powierzchni ziaren. Jednak ze względu na niskie koszty produkcji podłoży do tego typu ogniw fotowoltaicznych, w chwili obecnej do produkcji masowej stosuje się głównie krzem multikrystaliczny. Sprawność komercyjnych ogniw wykonanych z mc-Si wynosi $13 \div 16\%$.



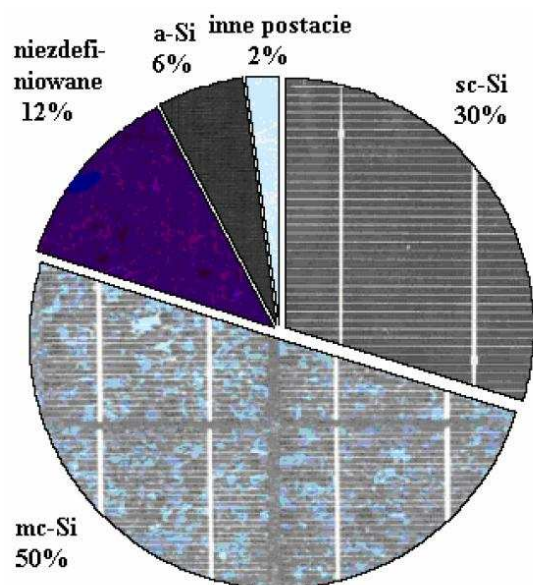
Rys. 3.3.3. Schemat typowego ogniwa wykonanego z krzemu multikrystalicznego [19]



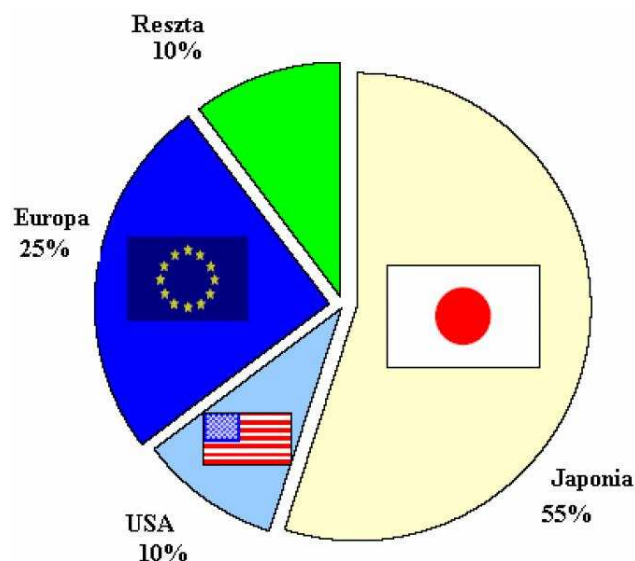
Rys. 3.3.4. Ogniwo krzemowe [34]

Ogniwa z krzemu monokrystalicznego sc-Si (z ang. *singlecrystalline*) wykonywane są z płytek o kształcie okrągłym, które następnie przycinane są na kwadraty celem zwiększenia upakowania na powierzchni modułu. Uzyskuje się w nich sprawności konwersji o 1 – 2% wyższe niż w przypadku krzemu polikrystalicznego. Jednak bardzo wysokie koszty produkcji ograniczają ich zastosowanie w chwili, gdy głównym trendem w fotowoltaice stało się obniżanie kosztów wytwarzania ogniw przy jednoczesnym uzyskaniu możliwie jak najwyższych sprawności konwersji energii słonecznej na elektryczną. W chwili obecnej przemysł fotowoltaiczny oparty jest głównie na krzemie mono- i polikrystalicznym (rys. 3.3.5 i 3.3.6).

Ogniwa fotowoltaiczne, wykonywane przy użyciu krzemu amorficznego a-Si (ang. *amorphous*), są przykładem ogniw cienkowarstwowych, czyli tzw. ogniw fotowoltaicznych drugiej generacji. Do zalet takiej technologii ogniw fotowoltaicznych należy bardzo małe zużycie materiału wyjściowego – warstwa o grubości zaledwie 1 μm pozwala na wyprodukowanie ogniwa. Także sam proces technologiczny, polegający na osadzaniu krzemu na tanich podłożach o bardzo dużej powierzchni i powtarzalny proces integracji pojedynczych płytek w ich szereg (celem wyprodukowania modułu fotowoltaicznego) powinny być czynnikami, które pozwolą na ograniczenie kosztów produkcji, a dzięki temu na wyprowadzenie modułów wykonanych z amorficznego krzemu na dominującą pozycję na rynku fotowoltaicznym. Nie dzieje się tak ze względu na istniejący po dzień dzisiejszy problem z uzyskaniem w skali masowej sprawności konwersji energii słonecznej na elektryczną powyżej 10%, dodatkowo ciągle pogarszającej się pod wpływem światła [19].



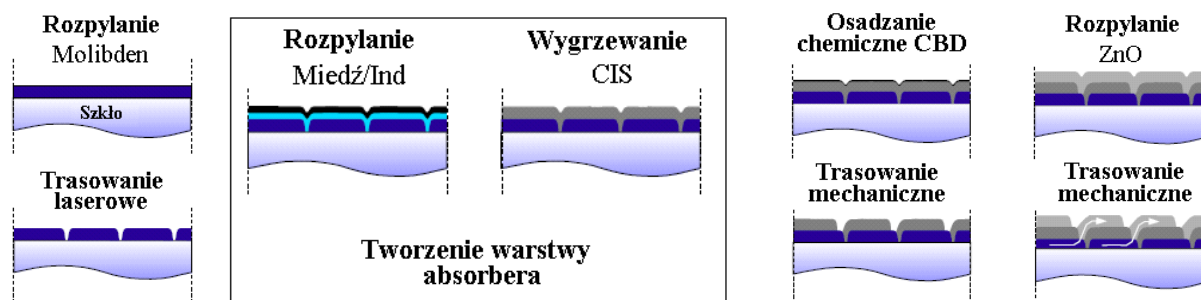
Rys. 3.3.5. Procentowy udział poszczególnych technologii w produkcji ogniw fotowoltaicznych [19]



Rys. 3.3.6. Procentowy udział poszczególnych krajów w światowej produkcji ogniw fotowoltaicznych [19]

Mimo zalet stosowania krzemu krystalicznego w przemyśle fotowoltaicznym, w budowie ogniw fotowoltaicznych używa się także innych materiałów półprzewodnikowych. Do największych wad krzemu krystalicznego zalicza się niski współczynnik absorpcji (ze względu na ukośną przerwę energetyczną). Dlatego uzyskanie sprawności na poziomie 15% wymaga stosowania znacząco grubej warstwy absorbera (powyżej 100 μm). Powoduje to konieczność użycia dużej ilości materiału. W procesie technologicznym warunkuje to ograniczoną wielkość ogniw, które w celu zwiększenia uzysku energetycznego łączy się szeregowo i/lub równolegle w niezintegrowane monolitycznie moduły fotowoltaiczne [35].

Uważa się [17, 20, 34-35], że moduły fotowoltaiczne należące do tzw. trzeciej generacji (czyli takie, które pozwolą na osiągnięcie sprawności konwersji energii słonecznej na elektryczną rzędu 30% i więcej) będą modułami cienkowarstwowymi. Technologie cienkowarstwowe charakteryzują się m.in. tym, że kolejne warstwy urządzenia, w tym materiały półprzewodnikowe tworzące złącze $p-n$, mogą zostać naniesione na duże powierzchnie w trakcie kilku procesów, których realizację umożliwia osadzanie cienkich warstw na podłożu izolacyjnym (rys. 3.3.7). Główną różnicą między ogniwami wytwarzanymi na indywidualnych podłożach krzemowych a ogniwami cienkowarstwowymi jest sam proces technologiczny. W ogniwach krzemowych złącze $p-n$ formowane jest przez dyfuzję materiału domieszkowego do podłoża krzemowego, który jest materiałem bazowym. W ogniwach cienkowarstwowch złącza uzyskuje się przez osadzanie kolejnych warstw o różnej szerokości przerwy energetycznej.



Rys. 3.3.7. Kolejne procesy wytwarzania cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych typu CIGS [36]

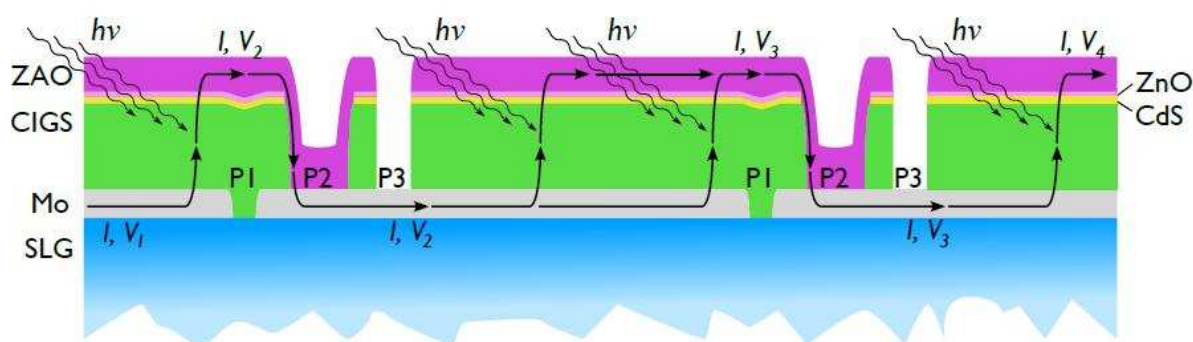
Cienkowarstwowe ogniwa fotowoltaiczne typu CIGS wytwarzane są najczęściej na podłożu ze szkła sodowo-wapniowego. Jednak niemal każdy inny materiał byłby tu odpowiedni (np. folie poliimidowe [37-38] lub tytanowe [39-40]). Wybór tego właśnie typu szkła podyktowany został jego właściwościami – jest ono dobrym i stabilnym temperaturowo izolatorem o gładkiej powierzchni, niskie są także koszty jego produkcji. W procesie rozpylania podczas fizycznego osadzania z fazy gazowej (ang. *Physical Vapour Deposition* – **PVD**) na podłożu osadzany jest dolny kontakt. Jest nim molibden (Mo), na którego powierzchni tworzy się warstwa selenku molibdenu MoSe_2 , posiadająca doskonały kontakt omowy z warstwą absorbera, którą jest stop półprzewodnikowy CIGS [20].

Na warstwie kontaktu osadzana jest warstwa absorbera. Do jej wytwarzania można zastosować kilka tanich procesów technologicznych, takich jak drukowanie nanocząstek lub osadzanie elektrolityczne [41, 42]. Najczęściej stosowane jest jednak osadzanie **PVD**, możliwe do przeprowadzenia na kilka sposobów, z których najważniejsze jest sekwencyjne rozpylanie cząstek, któremu towarzyszy proces selenizacji lub współnaparowywanie. Pierwsza metoda polega na rozpyleniu zjonizowanych cząstek metali ze związków źródłowych miedzi (Cu), indu (In) i galu (Ga) na warstwę kontaktu, naniesionego wcześniej na podłoże szklane, a następnie na wygrzewaniu metalowych substratów w atmosferze selenu (Se). Dzięki temu powstaje stop CIGS [43]. W metodzie współnaparowywania trzy wymienione wcześniej metale są naparowywane ze związków źródłowych w atmosferze zawierającej znaczne ilości gazowego selenu. Skład kompozycji materiału może być kontrolowany przez takie parametry technologiczne, jak szybkość naparowywania pierwiastków z ich związków źródłowych, geometria komory próżniowej i inne [44]. Na warstwę absorbera, którą tworzy stop CIGS, nanoszona jest warstwa buforowa z siarczku kadmu CdS, w większości przypadków w procesie osadzania w kąpeli chemicznej (ang. *Chemical Bath Deposition* – **CBD**). Ponieważ CdS zawiera toksyczny kadm, prowadzone są badania w celu zastosowania innego materiału

półprzewodnikowego – największe nadzieje pokładane są w stopach półprzewodnikowych (Zn,Mg)O i Zn(O,S) [45, 46].

Kolejną warstwą w strukturze ogniwa jest okno, w skład którego wchodzi dwie warstwy: wysokorezystywnego tlenku cynku i wysokoprzewodzącego tlenku przezroczystego (ang. *Transparent Conductive Oxide* – **TCO**), którym jest ZAO – tlenek cynku silnie domieszkowany glinem Al.

Taki sposób wytwarzania modułów cienkowarstwowych zapewnia ich integrację monolityczną. Połączenie kilku/kilkunastu ogniw w szeregu następuje już w trakcie osadzania kolejnych warstw struktury (rys. 3.3.8) w wyniku trzykrotnego cięcia laserem: po naniesieniu warstwy dolnego kontaktu (cięcie P1), po utworzeniu heterozłącza *p-n* przez warstwy CIGS/CdS (cięcie P2) oraz po nałożeniu warstwy okna (cięcie P3). Sumaryczna wartość prądu płynącego przez moduł fotowoltaiczny jest stała [36].



Rys. 3.3.8. Przekrój przez strukturę CIGS z zaznaczonymi miejscami dzielenia modułu na szereg ogniw fotowoltaicznych i drogami przepływu ładunku elektrycznego [36]

W podobny sposób tworzone są ogniwa w cienkowarstwowych modułach fotowoltaicznych z warstwą tellurku kadmu CdTe.

4. STAŁOPRĄDOWY ELEKTRYCZNY MODEL ZASTĘPCZY

Metody służące modelowaniu ogniw/modułów fotowoltaicznych można podzielić na dwie główne grupy. Stanowią je modele analityczne i modele numeryczne. Zadaniem modelowania analitycznego jest opisanie działania elektrycznych modeli zastępczych, których poszczególne elementy odpowiadają procesom fizycznym zachodzącym w urządzeniu. Aby model odnosił się do rzeczywistości, każda z jego części składowych musi mieć swoje odniesienie fizyczne. Można pokusić się o dodawanie nowych elementów. Jednak konieczna wtedy staje się odpowiedź na pytanie ile naprawdę elementów można zamodelować i czy wzrost dokładności modelu (przez zwiększenie liczby parametrów swobodnych) będzie prowadził do lepszego zrozumienia natury rzeczywistych zjawisk fizycznych.

Modelowanie numeryczne polega na wykorzystaniu znanych metod numerycznych do rozwiązywania równań różniczkowych (np. metoda całek brzegowych, metoda elementów skończonych) i przebiega zazwyczaj przy użyciu jednego z kilku dostępnych na rynku programów do symulacji ogniw fotowoltaicznych.

W poniższym rozdziale zostaną przedstawione dwa stałoprądowe elektryczne modele zastępcze, będące przykładem modelowania analitycznego: model jedno- (**SEM**, ang. *Single diode Equivalent Model*) i dwudiodowy (**DEM**, ang. *Double diode Equivalent Model*).

4.1. Podstawy fizyczne działania ogniwa fotowoltaicznego

Ogniwa fotowoltaiczne wykorzystują efekt fotowoltaiczny generując pary elektron–dziura pod wpływem absorpcji fotonów o energii większej od szerokości przerwy energetycznej materiału absorbera. Wygenerowane pary nośników są rozdzielane przez wewnętrzne pole elektryczne, utworzone przez złącze p - n . Na sumaryczny prąd elektryczny płynący przez złącze p - n składają się:

- prąd unoszenia (będący prądem nośników mniejszościowych),
- prąd dyfuzyjny (będący prądem nośników większościowych),
- prąd generacyjno-rekombinacyjny (wynik przypadkowych aktów generacji i rekombinacji par elektron-dziura oraz procesów związanych z pułapkowaniem nośników ładunku).

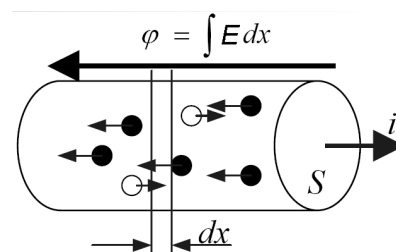
Elektryczne właściwości ogniwa fotowoltaicznego są opisane układem pięciu równań: równaniami gęstości prądów dla nośników mniejszościowych i większościowych,

równaniami ciągłości strumieni nośników ładunku oraz równaniem Poissona. Układ ten można rozwiązać analitycznie przy zastosowaniu pewnych uproszczeń [18]:

- zastosowanie znajduje klasyczna statystyka Boltzmanna,
- procesy generacji i rekombinacji nośników w obszarze ładunku przestrzennego można pominąć,
- obszar ładunku przestrzennego kończy się skokowo,
- poza obszarem ładunku przestrzennego półprzewodnik jest elektrycznie obojętny,
- koncentracje nośników wstrzykiwanych są dużo mniejsze od koncentracji nośników większościowych
- w celu uproszczenia obliczeń stosowana jest analiza jednowymiarowa.

4.1.1. Prąd unoszenia

Prąd unoszenia, nazywany także prądem konwekcyjnym, jest rodzajem prądu elektrycznego, polegającego na ruchu ładunków elektrycznych wraz z materią. Ruch nośników w złączu *p-n* oraz przyległych do niego obszarach półprzewodników o przeciwnym typie przewodnictwa odbywa się wskutek chaotycznego ruchu cieplnego oraz pod wpływem pola elektrycznego (rys. 4.1.1).



Rys. 4.1.1. Przepływ prądu unoszenia przez złącze *p-n*

Z lokalnego prawa Ohma, które mówi, że natężenie prądu stałego jest proporcjonalne do różnicy potencjałów między końcami części obwodu nie zawierającej źródeł siły elektromotorycznej, i przy założeniu, że pole elektryczne jest gradientem potencjału, otrzymano wzór na gęstość prądu unoszenia w półprzewodniku [47]:

$$j_u = -\sigma \nabla \varphi \quad (4.1),$$

gdzie φ – potencjał elektryczny, σ – konduktywność, ∇ – operator nabra.

Konduktywność (inaczej przewodność elektryczna właściwa σ) jest miarą podatności materiału na przepływ prądu elektrycznego [47].

$$\sigma = \frac{\vec{I}}{\vec{E}} \left[\frac{1}{\Omega m} \right] = \frac{qn\mu_n \vec{E} + qp\mu_p \vec{E}}{\vec{E}} = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (4.2).$$

4.1.2. Prąd dyfuzyjny

Przepływ nośników większościowych nazywany jest prądem dyfuzyjnym. Jego zwrot jest przeciwny do zwrotu prądu unoszenia.

Zgodnie z I prawem Ficka, które mówi, że ilość substancji dyfundującej w czasie t przez określoną powierzchnię prostopadłą do kierunku dyfuzji jest proporcjonalna do pola powierzchni S oraz gradientu stężeń i czasu, otrzymano wzory na stałe dyfuzji D_p i D_n [47]:

$$\text{dla elektronów} - \quad D_n = \frac{kT}{q} \mu_e \quad (4.3),$$

$$\text{dla dziur} - \quad D_p = \frac{kT}{q} \mu_h \quad (4.4).$$

Wzory na składowe gęstości prądu dyfuzyjnego będą przedstawiały się następująco [47]:

$$\text{dla elektronów:} \quad j_{dn} = -qD_n \nabla n \quad (4.5),$$

$$\text{dla dziur:} \quad j_{dp} = -qD_p \nabla p \quad (4.6).$$

Ze względu na znaczną różnicę wymiarów planarnych od położenia złącza, procesy zachodzące w cienkowarstwowych ogniwach fotowoltaicznych II-(III)-VI można charakteryzować przy uwzględnieniu tylko jednego wymiaru x , gdzie x – odległość od złącza p - n . Ostateczne wzory na składowe gęstości prądu dyfuzyjnego w zależności od ruchliwości nośników i zmian ich koncentracji przedstawiają się następująco [47]:

$$\text{dla elektronów:} \quad j_{dn} = -qD_n \nabla n = -q \cdot \frac{kT}{q} \cdot \mu_e \nabla n = -kT\mu_e \frac{dn}{dx} \quad (4.7),$$

$$\text{dla dziur:} \quad j_{dp} = qD_p \nabla p = q \cdot \frac{kT}{q} \cdot \mu_h \nabla p = -kT\mu_h \frac{dp}{dx} \quad (4.8).$$

4.1.3. Prąd generacyjno-rekombinacyjny

W półprzewodnikach samoistnych i niesamoistnych przewodzenie prądu zachodzi w wyniku termicznej generacji par elektron-dziura. Dlatego w materiałach typu n znajduje się pewna liczba dziur, a w materiałach typu p pewna liczba elektronów. Prosty model procesów generacji i rekombinacji zakłada, że szybkość tych procesów jest proporcjonalna do wzrostu koncentracji nośników. To potwierdza fakt, że nie zachodzi żadna rekombinacja, jeśli wartości n i p odpowiadają wartości koncentracji nośników ładunku n_i w stanie równowagi termodynamicznej (ponieważ koncentracja nośników nie ulega zmianie).



Rys. 4.1.2. Model procesów generacji i rekombinacji: **a)** w stanie równowagi termodynamicznej, **b)** po wprowadzeniu dodatkowej porcji nośników

Szybkość generacji g jest niezależna od koncentracji elektronów n i dziur p . W półprzewodnikach zachodzi także proces odwrotny, czyli rekombinacja. Szybkość rekombinacji bezpośredniej ρ będzie proporcjonalna do koncentracji obu typów nośników. W stanie równowagi termodynamicznej nie zachodzi zmiana koncentracji nośników, więc stosunek prędkości generacji do rekombinacji będzie równy kwadratowi koncentracji samoistnej nośników [47].

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dn}{dt} = g - \rho pn \quad (4.9),$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dn}{dt} = 0 \quad (4.10),$$

$$pn = \frac{g}{\rho} = \text{const} = n_i^2 \quad (4.11).$$

W momencie, gdy do półprzewodnika w pewien sposób zostanie wprowadzona pewna ilość nadmiarowych par elektron-dziura, nastąpi zmiana koncentracji nośników w materiale [47]:

$$\text{dla elektronów: } n = n_0 + \Delta n \quad (4.12),$$

$$\text{dla dziur: } p = p_0 + \Delta p \quad (4.13),$$

gdzie n, p – odpowiednio koncentracje elektronów i dziur, n_0, p_0 – odpowiednio koncentracje początkowe elektronów i dziur, $\Delta n, \Delta p$ – odpowiednio koncentracje wprowadzonych elektronów i dziur.

Równanie (4.9) można zapisać w postaci:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} \quad (4.14),$$

gdzie τ – czas życia nośników nadmiarowych.

Gdy w półprzewodniku zachodzą dwa konkurujące ze sobą procesy o stałych czasowych τ_1 i τ_2 , czas życia nośników powiązany będzie relacją [47]:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_1} - \frac{n}{\tau_2} = -\frac{n}{\tau} \quad (4.15),$$

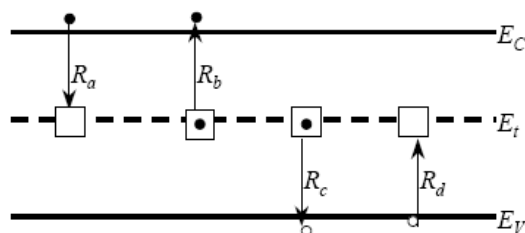
$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \quad (4.16).$$

Jeśli przez τ_{ob} oznaczmy czas życia dla rekombinacji objętościowej, a przez τ_{pow} czas życia dla rekombinacji powierzchniowej, to rzeczywisty czas życia τ , wynikający z tego, że zachodzą oba procesy, spełnia związek [47]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ob}} + \frac{1}{\tau_{pow}} \quad (4.17).$$

Jeden z modeli procesu rekombinacji opisuje teoria Shockleya, Reada i Halla [20, 47]. Zakłada ona, że rekombinacja pośrednia w półprzewodniku odbywa się z udziałem poziomy pułapkowego, istniejącego w przerwie energetycznej E_g . Do poziomów pułapkowych należą pułapki elektronowe, dziurowe i centra rekombinacyjne. Pułapki elektronowe to swobodne elektrony wędrujące przez kryształ, które mogą trafić w sąsiedztwo zlokalizowanych zaburzeń sieci krystalicznej i zostać przez nie schwytane, pozbywając się przy tym nadmiaru energii (np. przez promieniowanie). Występują w półprzewodnikach typu n , leżą znacznie poniżej dna pasma przewodnictwa i znacznie powyżej wierzchołka zapełnionego pasma, przy czym normalnie poziomy te są nieobsadzone. Pułapki dziurowe powstają w sposób podobny – występują w półprzewodniku typu p , są zlokalizowanymi elektronowymi poziomami energetycznymi, które normalnie obsadzone są elektronami. Swobodna dziura

trafiająca w sąsiedztwo takiego zlokalizowanego zaburzenia może zniknąć, bowiem elektron znajdujący się na tym obsadzonym poziomie energetycznym może przejść na wolne miejsce w paśmie walencyjnym, pozbywając się przy tym nadmiaru energii. Centra pułapkowe mogą natomiast zadziałać jak pułapka. W obszarze ładunku przestrzennego przy polaryzacji zaporowej centrum pułapkowe staje się centrum generacyjnym.



Rys. 4.1.3 - Model rekombinacji bezpośredniej według Shockleya–Reada–Halla

Elektron z pasma przewodnictwa jest chwytyany przez pułapkę (centrum) rekombinacji o poziomie energii E_t , odpowiadającej środkowi pasma zabronionego. Centrum wypełnione elektronem wychwytuje następnie dziurę z pasma podstawowego. Para elektron–dziura rekombinuje, a centrum rekombinacji wraca do stanu podstawowego.

W centrum rekombinacyjnym mogą zachodzić cztery rodzaje procesów pośrednich: R_a – wychwyt elektronu, R_b – emisja elektronu, R_c – wychwyt dziury, R_d – emisja dziury. Szybkość wychwyty elektronu będzie proporcjonalna do [47]:

$$R_a = v_{th} \sigma_n n (N_t - n_t) \quad (4.18),$$

gdzie v_{th} – średnia prędkość termiczna elektronów, σ_n – przekrój przez wychwyt elektronów, N_t – gęstość stanów pułapkowych, n_t – gęstość wychwyconych elektronów.

Podobnie przedstawia się zależność na rekombinację w procesie emisji elektronu [47]:

$$R_b = e_n N_t n_t \quad (4.19),$$

Dla zjawiska rekombinacji w procesach wychwyty i emisji dziury obowiązują poniższe zależności [47]:

$$R_c = v_{th} \sigma_p p n_t \quad (4.20),$$

$$R_d = e_p (N_t - n_t) \quad (4.21),$$

Przy stałej liczbie elektronów opuszczających pasmo przewodnictwa i do niego emitowanych oraz przy stałej liczbie dziur wychwytywanych z pasma walencyjnego

i do niego emitowanych otrzymuje się zależność na szybkość generacji g par elektron – dziura [47]:

$$g = R_a - R_b = R_c - R_d \quad (4.22),$$

W przypadku wyznaczania równania na prąd rekombinacyjny w złączu należy określić maksymalną szybkość, z jaką odbywa się proces rekombinacji. Taka sytuacja występuje wówczas, gdy energia poziomów pułapkowych, obecnych w złączu p - n , równa się co do wartości energii Fermiego w półprzewodniku samoistnym.

Otrzymuje się wówczas następujące równanie na prąd rekombinacyjny [47]:

$$I_R = qS \frac{v_{th} \sigma N_t n_i}{2} (x_p + x_n) \left[\exp\left(\frac{qU}{2kT}\right) - 1 \right] \quad (4.23).$$

4.1.4. Całkowity prąd elektryczny w złączu p - n

Całkowity prąd w półprzewodniku idealnym jest sumą składowej elektronowej i dziurowej:

$$j = j_p + j_n \quad (4.24),$$

$$j_p = j_{pu}(\text{unoszenie}) + j_{pd}(\text{dyfuzja}) = q\mu_p p \cdot \nabla \phi - qD_p \nabla p \quad (4.25).$$

$$j_p = \mu_p p \cdot (-\nabla E_i) - kT\mu_p \nabla p \quad (4.26),$$

$$j_n = \mu_n n \cdot \nabla E_i + kT\mu_n \nabla n \quad (4.27).$$

Końcowa zależność została powiązana z gradientem pola elektrycznego i z gradientem nośników prądu elektrycznego.

Dla koncentracji równowagowych spełnione jest prawo działania mas. Przy uwzględnieniu koncentracji nośników nadmiarowych, wynikających z polaryzacji złącza napięciem U , otrzymano równania przedstawiające warunki brzegowe dla równań w obszarach neutralnych złącza:

$$\frac{\partial^2 n_p}{\partial x^2} - \frac{n_p - n_{p0}}{D_n \tau_n} = 0 \quad (4.28),$$

$$\frac{\partial^2 p_n}{\partial x^2} - \frac{p_n - p_{n0}}{D_p \tau_p} = 0 \quad (4.29).$$

4.1.5. Równanie diody idealnej

Suma gęstości prądów dziurowego i elektronowego w każdym przekroju diody (dla każdego x) jest taka sama:

$$j = j_p(x_n) + j_n(x_n) \quad (4.30),$$

$$j_p(x_n) = \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right] \quad (4.31),$$

$$j_n(x_n) = j_n(-x_p) = \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right] \quad (4.32).$$

Otrzymano równanie diody idealnej, zwane także równaniem Shockleya:

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right] \quad (4.33),$$

$$I_S = Sq \left[\frac{D_n n_{p0}}{L_n} + \frac{D_p p_{n0}}{L_p} \right] \quad (4.34),$$

gdzie I_S to prąd nasycenia diody.

Prąd płynący przez złącze $p-n$ zależy od takich parametrów materiałowych półprzewodnika, jak drogi i stałe dyfuzji oraz wartości koncentracji elektronów i dziur.

4.1.6. Równanie diody rzeczywistej

Przy polaryzacji złącza rzeczywistego w kierunku przewodzenia oprócz prądu dyfuzyjnego należy uwzględnić prąd rekombinacji (związany z rekombinacją nośników prądu w obszarze ładunku przestrzennego) oraz – szczególnie przy dużych wartościach prądu – spadek napięcia przede wszystkim na rezystancji półprzewodnika poza ładunkiem przestrzennym i na innych elementach konstrukcyjnych diody (kontakt metal-półprzewodnik, doprowadzenia, elementy obudowy), czyli na rezystancji pasożytniczej.

Sumaryczny wzór na całkowity prąd I płynący w półprzewodniku przybiera postać:

$$I = I_{S1} \left[\exp\left(\frac{qU}{kT}\right) - 1 \right] + I_{S2} \left[\exp\left(\frac{qU}{2kT}\right) - 1 \right] \quad (4.35),$$

gdzie I_{S1} i I_{S2} oznaczają odpowiednio składową dyfuzyjną i rekombinacyjną ciemnego prądu nasycenia diody:

$$I_{S1} = Sq \left[\frac{D_n n_{p0}}{L_n} + \frac{D_p p_{n0}}{L_p} \right] \quad (4.36),$$

$$I_{S2} = Sq \frac{n_i}{2} W v_{th} \sigma N_t \quad (4.37),$$

$$\sigma = \sigma_n \cdot \sigma_p \quad (4.38),$$

gdzie W – szerokość obszaru czynnego złącza (warstwy zubożonej):

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{q} \cdot \frac{N_a + N_d}{N_a \cdot N_d} \cdot U_D} \quad (4.39),$$

gdzie ε – przenikalność elektryczna półprzewodnika, N_a , N_d – odpowiednio, gęstości stanów pułpkowych absorberowych i donorowych, U_D – napięcie dyfuzyjne.

4.2. Charakterystyki prądowo–napięciowe

4.2.1. Charakterystyka i parametry oświetlonego ogniwa fotowoltaicznego

Przemiana energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną jest jedynym znanym sposobem bezpośredniej przemiany światła, prowadzącym do wytworzenia uniwersalnego nośnika energii, jakim jest prąd elektryczny. Podstawowym przetwornikiem w tym procesie konwersji jest ogniwo fotowoltaiczne ze złączem p – n , uformowane w materiale półprzewodnikowym, w którym pod wpływem absorpcji promieniowania na zaciskach przyrządu powstaje napięcie nazywane **napięciem ogniwa rozwartego** U_{OC} (ang. *Open Circuit Voltage*). Dołączenie obciążenia R_S do tych zacisków powoduje przepływ prądu elektrycznego w obwodzie ogniwa, którego wartość zależeć będzie od R_S . Najwyższe natężenie prądu elektrycznego, uzyskane gdy $R_S = 0$, nazywa się **prądem zwarcia** I_{SC} (ang. *Short Circuit Current*).

Siłę elektromotoryczną U_{OC} wyznaczyć można ze wzoru Shockleya (przy założeniu $I = 0$):

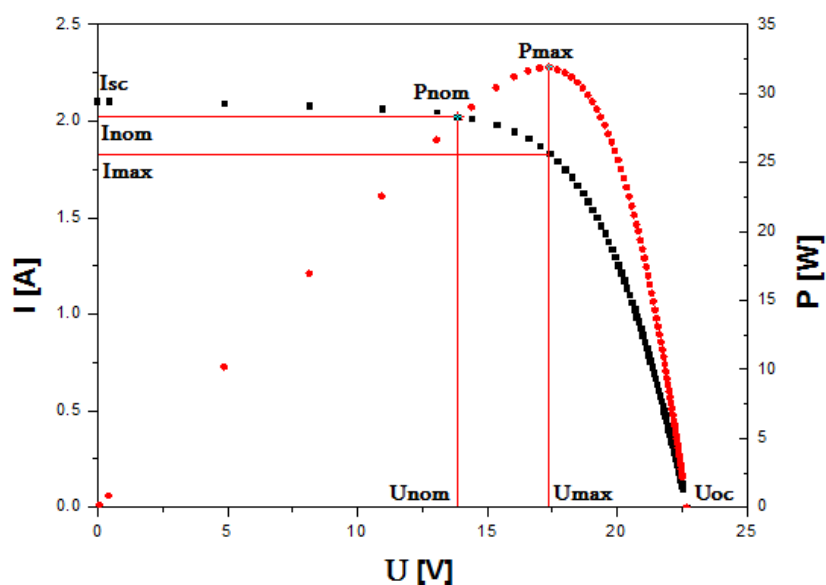
$$I_s \left[\exp\left(\frac{qU_{OC}}{AkT}\right) - 1 \right] - I_\phi = 0 \quad (4.40),$$

$$U_{oc} = \frac{AkT}{q} \ln\left(1 + \frac{I_\phi}{I_s}\right) \quad (4.41),$$

gdzie: I_ϕ – dodatkowy prąd związany z występowaniem wewnętrznego efektu fotoelektrycznego (zależy od strumienia świetlnego, nie zależy od napięcia), U – napięcie polaryzacji ($U > 0$ napięcie przyłożone w kierunku przewodzenia, $U < 0$ napięcie przyłożone w kierunku zaporowym), k – stała Boltzmanna, T – temperatura złącza w skali bezwzględnej, A – współczynnik doskonałości diody, będący bezwymiarową wartością określającą stopień dopasowania ogniwa fotowoltaicznego do modelu diody idealnej. Współczynnik A wskazuje na udział prądu rekombinacji i prądu dyfuzji w przepływie fotoprądu. Jego wartość zazwyczaj wynosi $1 \div 2$ (dla diody idealnej współczynnik ten wynosi 1). Im mniejszy jest udział prądu dyfuzji, tym A jest większe. Współczynnik doskonałości złącza wyznacza się przez rozwiązanie zależności (przy założeniu, że $U_1 - U_2$ jest zmianą wartości napięcia przy zmianie prądu o rząd wartości x):

$$A = \frac{q}{kT} \cdot \frac{U_1 - U_2}{\ln\left(\frac{1}{x}\right)} \quad (4.42),$$

przy czym $\frac{kT}{q} = 0,026 \text{ V}$ ($T = 300 \text{ K}$).



Rys. 4.2.1. Charakterystyka prądowo-napięciowa (kolor czarny) i charakterystyka obciążenia (kolor czerwony) z zaznaczonymi parametrami charakteryzującymi pracę typowego oświetlonego ogniwa fotowoltaicznego

Na rysunku 4.2.1 przedstawiono charakterystykę prądowo-napięciową $I-U$ oraz mocowo-napięciową $P-U$ i zaznaczono na nich charakterystyczne punkty odpowiadające wyjściowym parametrom elektrycznym ogniwa fotowoltaicznego. Należą do nich $(0, I_{SC})$, odpowiadający wartości prądu zwarcowego I_{SC} oraz $(U_{OC}, 0)$, odpowiadający wartości siły elektromotorycznej U_{OC} . Kolejnym ważnym punktem jest (U_{nom}, I_{nom}) , **będący punktem mocy nominalnej P_{nom}** oraz (U_m, I_m) , czyli **punkt mocy maksymalnej P_m** , wyznaczonej przez iloczyn maksymalnych wartości prądu I_m i napięcia U_m :

$$P_m = I_m \cdot U_m \quad (4.43),$$

Pozostałe parametry, charakteryzujące ogniwo fotowoltaiczne:

- **współczynnik wypełnienia FF** (ang. *Fill Factor*) – stosunek maksymalnej mocy wydzielonej w obciążeniu do iloczynu I_{SC} i U_{OC} :

$$FF = \frac{I_m \cdot U_m}{I_{SC} \cdot U_{OC}} \quad (4.44),$$

- **sprawność η** – stosunek wytworzonej mocy elektrycznej do mocy padającego promieniowania świetlnego (P_{in}):

$$\eta = \frac{I_m \cdot U_m}{P_{in}} \cdot 100\% \quad (4.45),$$

- **rezystancja szeregową R_s** – jest to rezystancja, którą posiada ogniwo fotowoltaiczne przy przewodzeniu prądu.

$$R_s = \frac{U_2 - U_1}{I_2 - I_1} = \frac{\Delta U}{\Delta I} \quad (4.46).$$

Wszystkie przedstawione na rys. 4.2.1 parametry ogniwa fotowoltaicznego silnie zależą zarówno od wartości natężenia promieniowania słonecznego, jak i temperatury.

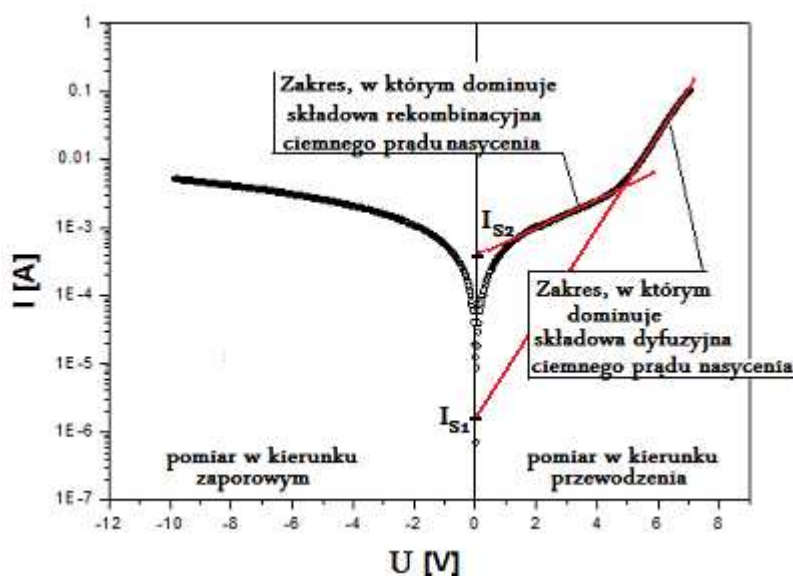
4.2.2. Charakterystyka nieoświetlonego ogniwa fotowoltaicznego

Charakterystykę $I-U$ oświetlonego ogniwa fotowoltaicznego stanowi w rzeczywistości charakterystyka ogniwa nieoświetlonego, przesunięta wzdłuż osi Y (osi prądu) o wartość fotoprądu generowanego absorbowanymi fotonami promieniowania. Zasada

ta, zwana zasadą superpozycji, obowiązuje w zakresie małych wartości natężenia światła i spełniona jest dla warunków nasłonecznienia naturalnego [48].

Całkowity prąd ciemny ogniwa fotowoltaicznego idealnego jest równy prądowi dyfuzyjnemu, który jest efektem obniżenia bariery potencjału w warstwie zaporowej. W ogniwie rzeczywistym należy uwzględnić także prąd rekombinacji (związany z rekombinacją nośników prądu w obszarze ładunku przestrzennego) w obszarze ładunku przestrzennego, co przedstawiają zależności (4.35-4.37).

Rys. 4.2.2 przedstawia przykładową ciemną charakterystykę napięciowo-prądową jednego z badanych modułów fotowoltaicznych, składającego się z 36 ogniw krzemowych połączonych szeregowo. Widać tu, że dla małych napięć ($U < 5$ V) przeważa składowa prądu rekombinacyjnego (tj. $J \sim \exp(qU/2kT)$), po czym charakterystyka przyjmuje kształt typowy dla prądu dyfuzyjnego (tj. $J \sim \exp(qU/kT)$). Przez ekstrapolację do osi prądu tak przedstawiona charakterystyka pozwala w prosty sposób wyznaczyć wartości obu prądów nasycenia; w prezentowanej sytuacji $I_{S1} = 0,5 \mu\text{A}$, zaś $I_{S2} = 0,45 \text{ mA}$.

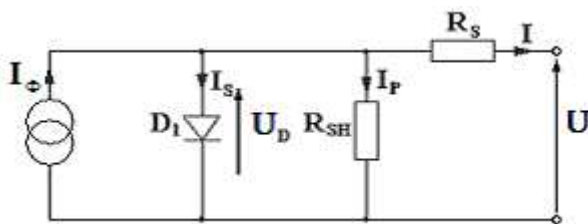


Rys. 4.2.2. Zależność prądu ciemnego od napięcia w testowanym module PV

4.3. Elektryczne modele zastępcze

4.3.1. Model jednodiodowy SEM

Najczęściej używanym modelem analitycznym do opisu zjawisk zachodzących w cienkowarstwowych ogniwach/modułach fotowoltaicznych jest model jednodiodowy (rys. 4.3.1). Bazuje on na zależnościach przedstawionych w rozdziale 4.1. Składa się ze złącza p - n opisywanego przez prąd nasycenia I_s , współczynnik doskonałości złącza A , fotoprąd I_ϕ oraz rezystancje pasożytnicze: upływu R_{SH} i szeregową R_s .



Rys. 4.3.1. Stałoprądowy zastępczy model elektryczny SEM

Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa fotowoltaicznego, będąca wynikiem końcowym modelowania, jest opisana zależnością wynikającą ze wzoru (4.33):

$$I = -I_\phi + I_s \left[\exp\left(\frac{qU}{AkT}\right) - 1 \right] \quad (4.47),$$

gdzie prąd zwarcia i ciemny prąd nasycenia są proporcjonalne do powierzchni ogniwa S [1]:

$$I_\phi = S \cdot J_\phi \quad (4.48),$$

$$I_s = S \cdot J_s \quad (4.49).$$

Model ogniwa rzeczywistego uwzględnia dodatkowo wymienione we wstępie podrozdziału rezystancje pasożytnicze i współczynnik doskonałości diody A .

Pierwsza z rezystancji pasożytniczych, R_s , spowodowana jest przez straty ładunku elektrycznego na połączeniach między poszczególnymi warstwami ogniwa fotowoltaicznego oraz rezystancję metalowej siatki odprowadzeń pokrywających warstwę okna. Wzrost rezystancji szeregowej ogniwa powoduje zmniejszenie prądu zwarcia I_{SC} , nie wpływając na wartość napięcia obwodu otwartego U_{OC} . Sprawność ogniwa maleje ze wzrostem R_s .

Rezystancja upływu spowodowana jest drogami upływu wzdłuż krawędzi ogniwa i wzdłuż dyslokacji w sieci krystalicznej oraz upływem wzdłuż granic ziaren. Upływy

spowodowane są także mikropęknięciami i innymi defektami strukturalnymi. R_{SH} modelowana jest przez rezystor włączony w obwód elektryczny równolegle z diodą D_1 . W ogniwach lepszej jakości straty mocy powodowane rezystancją upływu są niewielkie w porównaniu ze stratami powodowanymi rezystancją szeregową.

Charakterystyka prądowo-napięciowa dla modelu jednodiowego, po uwzględnieniu wszystkich pięciu parametrów swobodnych tego modelu analitycznego, opisana jest zależnością:

$$I = -I_{\Phi} + I_S \left[\exp\left(\frac{qU_D}{AkT}\right) - 1 \right] + \frac{U_D}{R_{SH}} \quad (4.50),$$

$$U_D = U + I \cdot R_S \quad (4.51).$$

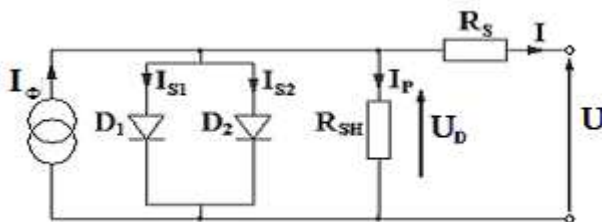
Model ten jest powszechnie stosowany przy projektowaniu systemów fotowoltaicznych, ponieważ na jego podstawie można z wystarczającą dokładnością wyznaczyć moc dostarczaną przez moduł fotowoltaiczny do obciążenia. Jednak do modelowania zjawisk fizycznych, które zachodzą w ogniwach/modułach fotowoltaicznych, model jednodiowy jest niekompletny. Dotyczy on bowiem ogniwa idealnego, w którym jedynymi procesami zachodzącymi w obszarze półprzewodnika są upływ (pomijalnie mały) i dyfuzja nośników prądu, która znajduje swoje odniesienie w diodzie D_1 . W rzeczywistości, w polikrystalicznych ogniwach fotowoltaicznych typu CIGS czy CdTe, w związku z ziarnistością warstwy absorbera, znaczący wpływ na wartość sumarycznego prądu płynącego przez złącze $p-n$ ma zjawisko rekombinacji, omówione w poprzednim podrozdziale. Także jeden z parametrów swobodnych modelu jednodiowego, współczynnik doskonałości diody A nie jest parametrem fizycznym, a jedynie technicznym, który opisuje jak bardzo dane ogniwo jest zbliżone do ogniwa idealnego.

Modelem, który uwzględnia zarówno zjawisko upływu, dyfuzji jak i rekombinacji jest dwudiowy elektryczny model zastępczy.

4.3.2. Model dwudiowy DEM

Model ten (rys. 4.3.2) jest stosowany rzadziej niż model jednodiowy ze względu na bardziej skomplikowane obliczenia numeryczne, których wymaga. Bazuje on na zależności (4.35). Do jego parametrów swobodnych należą fotoprąd I_{Φ} , składowa dyfuzyjna ciemnego prądu nasycenia I_{S1} , której odpowiada dioda D_1 , składowa rekombi-

nacyjna ciemnego prądu nasycenia I_{S2} , której odpowiada dioda D_2 oraz, podobnie jak w przypadku modelu jednodiowego, rezystancje pasożytnicze – upływu R_{SH} i szeregową R_s . Wspomniane trudności przy jego stosowaniu polegają na uwzględnieniu dodatkowego członu w zależności określającej sumaryczną wartość prądu płynącego przez złącze.



Rys. 4.3.2. Stałoprądowy zastępczy dwudiodowy model elektryczny (DEM)

Charakterystyka prądowo-napięciowa dla modelu dwudiodowego, po uwzględnieniu wszystkich pięciu parametrów swobodnych tego modelu analitycznego, opisana jest zależnością:

$$I = -I_\phi + I_{S1} \left[\exp\left(\frac{qU_D}{kT}\right) - 1 \right] + I_{S2} \left[\exp\left(\frac{qU_D}{2kT}\right) - 1 \right] + \frac{U_D}{R_{SH}} \quad (4.52),$$

$$U_D = U + I \cdot R_s \quad (4.53),$$

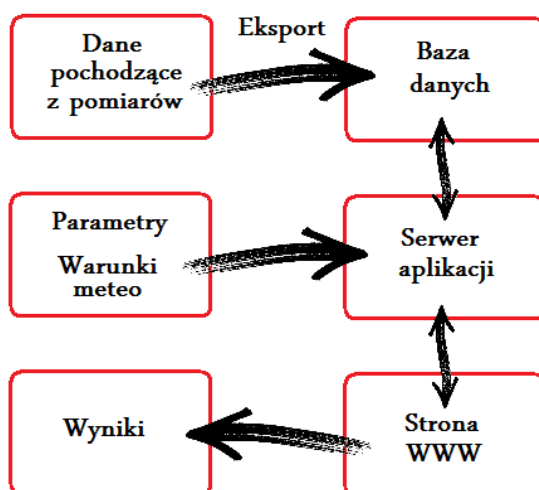
Wpływ rekombinacji w obszarze ładunku przestrzennego złącza został uwzględniony przez włączenie do obwodu, równolegle do diody D_1 , drugiej diody D_2 . W modelu tym nie występuje współczynnik doskonałości diody. Przyjęto, że dla składowej dyfuzyjnej ma on stałą wartość równą 1, co odpowiada brakowi zjawiska rekombinacji, co sprawia, że dioda D_1 odzwierciedla idealne ogniwo fotowoltaiczne. Dla składowej rekombinacyjnej współczynnik doskonałości diody ma również stałą wartość, równą 2 – w tym obszarze nie występuje żadne inne zjawisko poza rekombinacją.

Oba elektryczne zastępcze modele diodowe zostały opracowane w celu opisu zjawisk zachodzących w obszarze złącza $p-n$ w ogniwach fotowoltaicznych wykonanych z krystalicznego krzemu. Powszechnie stosuje się je także w przypadku modułów cienkowarstwowych. W wielu źródłach literaturowych, m.in. w [17, 20], zaleca się używanie modelu jednodiowego. Jednak autorka rozprawy wykazała, że do opisu zjawisk fizycznych zachodzących w cienkowarstwowych modułach fotowoltaicznych typu II-(III)-VI zdecydowanie bardziej wiarygodnym modelem jest właśnie model dwudiodowy. Zostanie to dokładnie przedstawione w rozdziale 4.5.

4.4. Opis stanowiska badawczego

Do modelowania stałoprądowego wykorzystano charakterystyki prądowo-napięciowe cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych typu II-(III)-VI, mierzone w systemie funkcjonującym na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej^{x)}. System ten składa się z trzech autonomicznych części: systemu fotowoltaicznego, stacji meteorologicznej i systemu do akwizycji danych.

W związku z projektem europejskim AFRODITE (#ENK5-CT2000-00345) w 2001 roku w Politechnice Wrocławskiej uruchomiono automatyczne stanowisko do pomiaru i akwizycji wyjściowych parametrów elektrycznych modułów fotowoltaicznych pracujących w warunkach naturalnych. Na terenie Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej przy ul. Długiej 61 ustawiono stelaż, na którym zainstalowano moduły fotowoltaiczne wykonane z różnych materiałów. Stelaż umiejscowiony jest na terenie otwartym, niezacienionym.



Rys. 4.4.1. Schemat blokowy fotowoltaicznego stanowiska badawczego Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotowoltaiki Politechniki Wrocławskiej

Zadaniem systemu, którego schemat blokowy przedstawiono na rys. 4.4.1, jest pomiar i akwizycja wyjściowych parametrów elektrycznych testowanych modułów fotowoltaicznych w celu dalszego przetwarzania danych i umożliwienia analizy wpływu czynników atmosferycznych (temperatury powietrza, natężenia nasłonecznienia, wilgotności, ciśnienia powietrza, prędkości i kierunku wiatru) na podstawowe parametry pracy modułów.

^{x)} Koncepcję stanowiska opracował dr inż. Tadeusz Żdanowicz, zaś do jego realizacji przyczynili się mgr inż. Mariusz Prorok i mgr inż. Włodzimierz Kołodenny.



a)



b)

Rys. 4.4.2. Stanowisko badawcze: a) moduły fotowoltaiczne na stelażu, b) stacja meteorologiczna

Na stelażu (rys. 4.4.2 a)) zainstalowano m.in.:

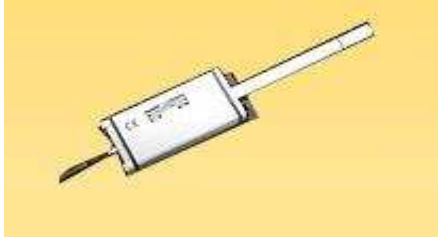
- moduł firmy SOLTECH, wykonany z polikrystalicznego krzemu, służący jako moduł referencyjny, o powierzchni 2500 cm^2 i składający się z 16 ogniw,
- dwa komercyjne cienkowarstwowe moduły typu CIGS firmy Shell Solar (dziś już nieistniejącej), o powierzchni 3900 cm^2 , złożone z 42 ogniw.

Pozostałe moduły fotowoltaiczne są modułami testowymi, pochodzącymi z projektu europejskiego PERFORMANCE (SES-019718) realizowanego w ramach 6PR finansowanego przez Komisję Europejską. Znajdują się wśród nich także dwa moduły z warstwą CdTe i pięć cienkowarstwowych modułów typu CIGS (o różnej powierzchni i liczbie ogniw, wyprodukowanych przez różne firmy przy zastosowaniu odmiennych procesów technologicznych). Również dla tych modułów prowadzono proces modelowania stałoprądowego. Jednak te wyniki z uwagi na treść umowy projektu nie mogą jeszcze zostać opublikowane.

Stacja meteorologiczna (rys. 4.4.2.b)) jest wyposażona w czujniki do pomiaru i gromadzenia danych meteorologicznych towarzyszących pomiarom parametrów elektrycznych modułów.

Dodatkowo mierzona jest wartość ciśnienia atmosferycznego w zakresie $900 \div 1050 \text{ hPa}$ z dokładnością $\pm 1 \text{ hPa}$ w temperaturze 20°C . Do każdego z modułów fotowoltaicznych umocowany jest czujnik Pt100, mierzący temperaturę pracy modułu, T_m . Wymienione powyżej parametry są na bieżąco monitorowane i mierzone z interwałem czasowym 60 sekund, a następnie zapisywane w systemie akwizycji danych.

TABELA 4.1. Elementy stacji meteorologicznej.

L.p.	Typ urządzenia	Parametry urządzenia
1) 5)		Pomiar wartości składowej dyfuzyjnej nasłonecznienia (G_{diff}) przy użyciu pyranometru z pierścieniem dyfuzyjnym i wartości globalnej nasłonecznienia (G_{ipoa}) przy użyciu pyranometru bez pierścienia (w zakresie $0 \div 1500 \text{ W/m}^2$).
2)		Pomiar kierunku wiatru w zakresie $0 \div 360^\circ$ – w stosunku do kierunku północnego
3)		Pomiar wilgotności powietrza w zakresie $0 \div 100\%$ i temperatury otoczenia (T_{amb}) w zakresie $-30 \div 70^\circ\text{C}$.
4)		Pomiar prędkości wiatru w zakresie $0 \div 60 \text{ m/s}$ z dokładnością $\pm 0,3 \text{ m/s}$ przy użyciu anenometru.

System akwizycji danych służy do gromadzenia danych pomiarowych, zarówno elektrycznych jak i atmosferycznych, w postaci plików na serwerze danych laboratorium SolarLab na Politechnice Wrocławskiej. Na podstawie wyznaczonych krzywych $I-U$ parametrów wyjściowych modułów fotowoltaicznych oraz zapisywanych na serwerze bazodanowym warunków meteorologicznych towarzyszących pomiarom można określić wpływ tych zmian na pracę modułów przez wyznaczenie/obliczenie: napięcia obwodu otwartego U_{OC} , prądu zwarcia I_{SC} , mocy maksymalnej P_m , współczynnika wypełnienia FF ,

sprawności konwersji energii słonecznej na elektryczną η , dziennej wartości globalnego natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} , temperatury modułu T_m , temperatury otoczenia T_{amb} i in.

Zgromadzone na serwerze charakterystyki prądowo-napięciowe mogą być w każdej chwili wykreślone na stronie WWW (rys. 4.4.3) laboratorium SolarLab i poddane dalszej obróbce analitycznej i numerycznej.

Rys. 4.4.3. Strona WWW, dzięki której możliwe jest swobodne korzystanie ze zgromadzonych danych pomiarowych

4.5. Modelowanie charakterystyk prądowo-napięciowych

Istnieje kilka metod ekstrakcji parametrów swobodnych modeli z wyników pomiarów elektrycznych, przedstawianych w postaci charakterystyk prądowo-napięciowych. Pierwszym sposobem jest aproksymacja liniowa poszczególnych fragmentów charakterystyki $I-U$. Rezystancja upływu może zostać wyznaczona z nachylenia liniowej części krzywej prądowo-napięciowej dla $U < 0$; rezystancja szeregową – dla $U > 0$. Metoda ta jest w miarę dokładna. Jednak wiąże się to z pewnym problemem. Liczba obszarów charakterystyki, które będą aproksymowane, zależy wyłącznie od osoby dokonującej obliczeń. Może się to stać przyczyną kilku błędów, zależnych od czułości metody aproksymacji w każdym z obszarów i od wiedzy osoby analizującej dane.

Alternatywną metodą jest wyznaczenie parametrów modelu/modeli przez aproksymację kompletnej krzywej I - U przy użyciu regresji metodą najmniejszych kwadratów. Mankamentem w przypadku tej metody jest problem aproksymacji nachylenia charakterystyki prądowo-napięciowej.



Rys. 4.5.1. Wygląd monitora komputerowego przy obsłudze programu do aproksymacji krzywych prądowo-napięciowych modułów fotowoltaicznych. Poszczególnymi kolorami oznaczono krzywe czerwona – wyniki pomiaru w warunkach naturalnych, zielona – krzywa zaaproksymowana, niebieska – funkcja wagi

Przy analizie danych pomiarowych zgromadzonych na serwerze bazodanowym korzystano ze specjalnie napisanego w tym celu programu [49], w którym wykorzystano metodę najmniejszych kwadratów, a liczbę kroków aproksymacji ustawiono na 20000. Zabieg ten wydłużył czas operacji na każdej krzywej I - U do kilku sekund. Jednak pozwolił on jednocześnie na bardzo dobre dopasowanie zaaproksymowanej krzywej do danych pomiarowych. Jako kryterium aproksymacji zastosowano eksponencjalną zależność między wartościami I_{SC} i U_{OC} , pozwalającą na otrzymanie najlepszego dopasowania w liniowym odcinku charakterystyki prądowo-napięciowej – uzyskanie jak najmniejszego błędu aproksymacji, widocznego w lewym dolnym rogu okna interfejsu (rys. 4.5.1).

Autorka pracy uczestniczyła w końcowych pracach mających na celu weryfikację poprawności działania programu i optymalizację czasu aproksymacji krzywych pomiarowych.

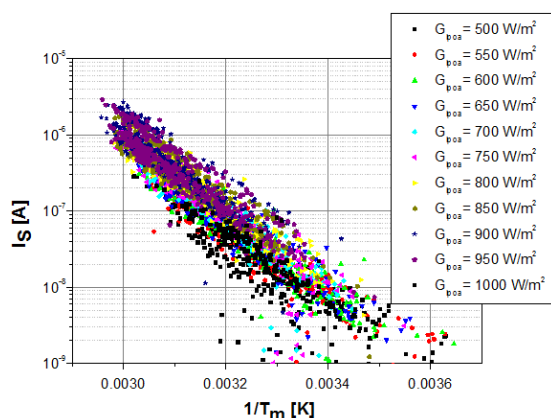
Na rys. 4.5.1 przedstawiono interfejs programu. W lewym górnym rogu wykreślone zostały krzywe: czerwona – wyniki pomiaru w warunkach naturalnych, zielona – krzywa zaaproxymowana, niebieska – funkcja wagi. W lewym dolnym rogu znajduje się wykres błędu aproksymacji. Po prawej stronie w tabeli zawarte są parametry elektryczne zmierzone i obliczone z krzywej aproksymacji. W prawym dolnym rogu znajdują się parametry wyznaczone z wybranego modelu – w tym wypadku jest to model dwudiodowy DEM.

Dla każdego z cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych typu CIGS i CdTe, oraz dla referencyjnego modułu krzemowego przeprowadzono aproksymację krzywych prądowo-napięciowych (dla obu zastępczych modeli elektrycznych) zmierzonych w całym dostępnym zakresie natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} (rys. 2.2.5) oraz temperatury pracy modułu T_m (rys. 2.2.6). Dane wyjściowe zaimportowano do serwera bazy danych, aby można było z nich korzystać swobodnie, bez konieczności powtórnych aproksymacji. Należy zauważyć, że wszystkie badane parametry modeli wyznaczono dla kolejnych wartości globalnego natężenia nasłonecznienia z krokiem $100 \pm 5 \text{ W/m}^2$.

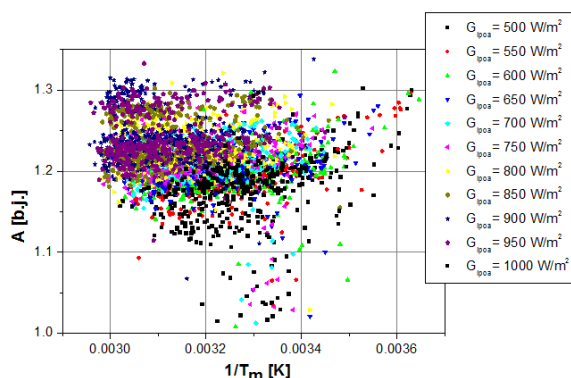
Poniżej przedstawiono wyniki aproksymacji krzywych prądowo-napięciowych. Każdy z punktów na rys. 4.5.2 – 4.5.13 odpowiada jednej charakterystyce $I-U$, zmierzonej w czasie długoterminowego monitoringu modułów pracujących w warunkach naturalnych. Na rys. 4.5.2 – 4.5.5 porównano zależności temperaturowe składowych ciemnego prądu nasycenia w modelu dwudiodowym i ciemnego prądu nasycenia oraz współczynnika doskonałości diody w modelu jednodiodowym dla referencyjnego modułu krzemowego. Na podstawie analizy rys. 4.5.3 można zaobserwować charakter zmian wartości współczynnika doskonałości diody A – jego wartość rośnie wraz ze wzrostem natężenia nasłonecznienia i maleje ze wzrostem temperatury pracy modułu. Wzrost wartości A oznacza większy udział centrów pułapkowych i defektów strukturalnych sieci krystalicznej w procesie rekombinacji nośników prądu elektrycznego.

W przypadku modułu wykonanego z krystalicznego krzemu można zauważyć, że bardziej odpowiedni jest model dwudiodowy, który opracowany został właśnie dla tego typu złącza $p-n$. Jego zastosowanie pozwala na uzyskanie dokładnych wartości obu składowych ciemnego prądu nasycenia [50, 51]. Podobnie przedstawia się sytuacja w przypadku modułów cienkowarstwowych, których charakterystyki prądowo-napięciowe mierzone były w warunkach laboratoryjnych. Z drugiej strony, dotychczas w literaturze przedmiotu przyjmowano [20], że do opisu zjawisk zachodzących w cienkowarstwowych modułach fotowoltaicznych typu CIGS stosuje się model jednodiodowy o współczynniku doskonałości diody równym $A = 1,2$. W rzeczywistości, współczynnik A dla ogniw

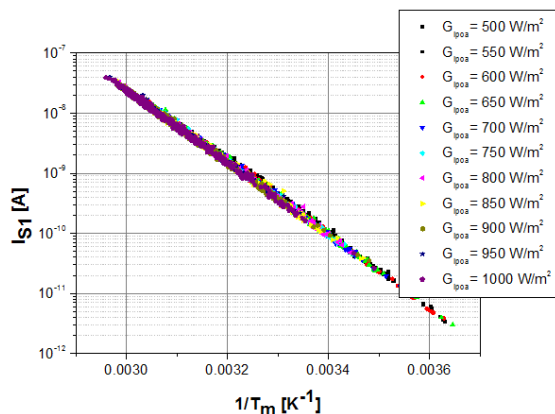
(modułów) badanych w warunkach naturalnych przyjmuje wartości z zakresu $1,4 \div 2$ [7-8]. W przypadku cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych z warstwą CdTe dotychczas również zalecano stosowanie modelu SEM z wartościami współczynnika $A = 1,7 \div 1,8$ [20]. Niektóre badania laboratoryjne pokazują jednak, że wartość współczynnika doskonałości diody wyznaczona za pomocą modelu jednodiowego znacznie przekracza zakres, który jest akceptowalny fizycznie [52]. Analiza wyników prac własnych zostanie przedstawiona w dalszej części niniejszego rozdziału.



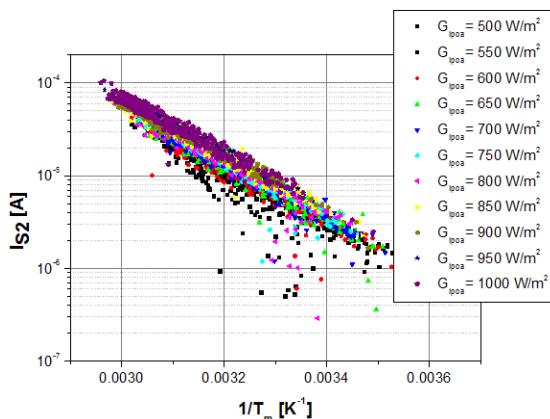
Rys. 4.5.2. Proste Arrheniusa wyznaczone dla ciemnego prądu nasycenia I_S referencyjnego modułu krzemowego w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} i temperatury pracy T_m



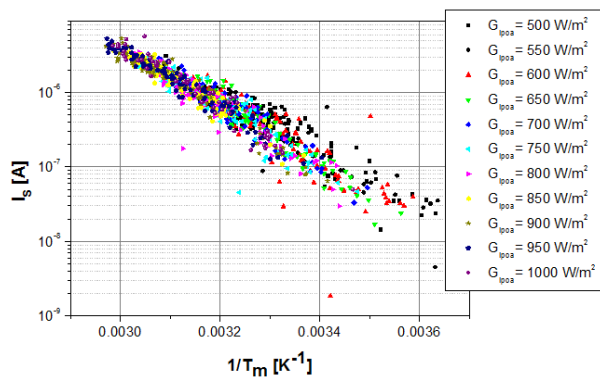
Rys. 4.5.3. Zależność współczynnika doskonałości diody A w funkcji temperatury pracy T_m referencyjnego modułu krzemowego w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} i temperatury pracy T_m



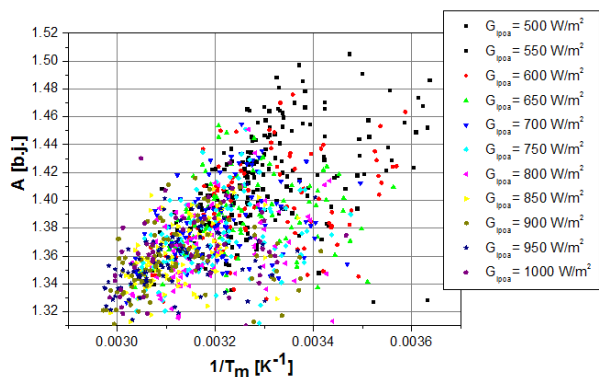
Rys. 4.5.4. Proste Arrheniusa wyznaczone dla składowej dyfuzyjnej I_{S1} ciemnego prądu nasycenia referencyjnego modułu krzemowego w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} i temperatury pracy T_m



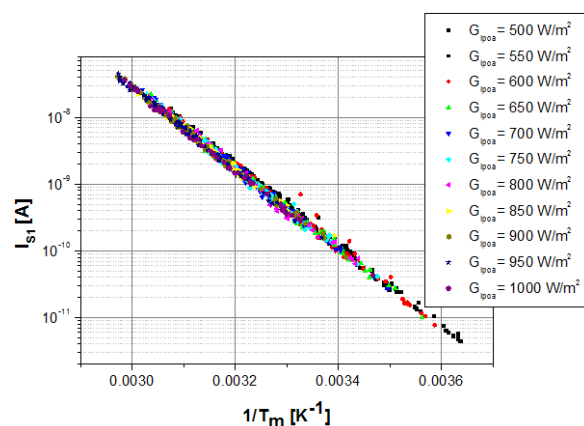
Rys. 4.5.5. Proste Arrheniusa wyznaczone dla składowej rekombinacyjnej I_{S2} ciemnego prądu nasycenia referencyjnego modułu krzemowego w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} i temperatury pracy T_m



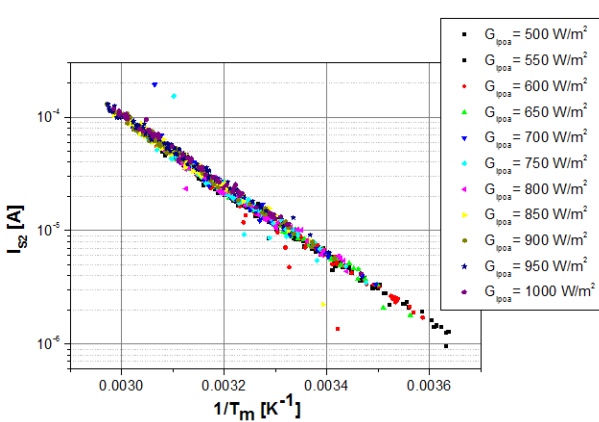
Rys. 4.5.6. Proste Arrheniusa wyznaczone dla ciemnego prądu nasycenia I_s modułu ST40 typu CIGS w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} i temperatury pracy T_m



Rys. 4.5.7. Zależność współczynnika doskonałości diody A w funkcji temperatury pracy T_m modułu ST40 typu CIGS w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} i temperatury pracy T_m

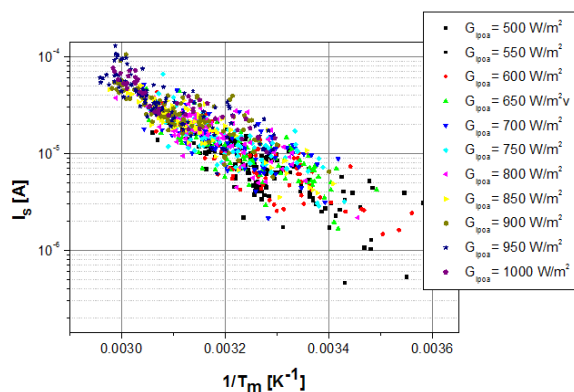


Rys. 4.5.8. Proste Arrheniusa wyznaczone dla składowej dyfuzyjnej I_{s1} ciemnego prądu modułu ST40 typu CIGS w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} i temperatury pracy T_m

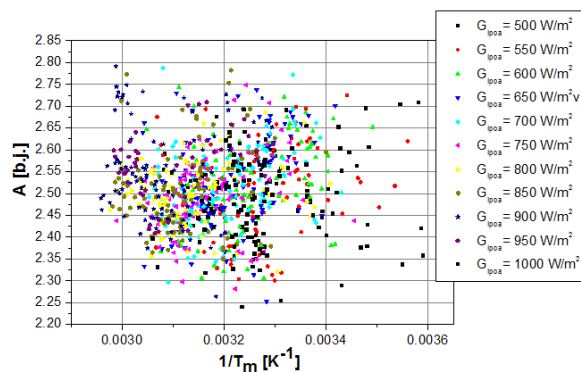


Rys. 4.5.9. Proste Arrheniusa wyznaczone dla składowej rekombinacyjnej I_{s2} ciemnego prądu nasycenia modułu ST40 typu CIGS w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} i temperatury pracy T_m

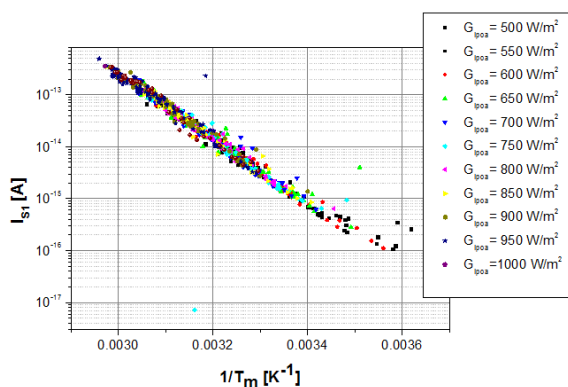
Na rys. 4.5.6–4.5.9 porównano zależności temperaturowe składowych ciemnego prądu nasycenia w modelu dwudiodowym i ciemnego prądu nasycenia oraz współczynnika doskonałości diody w modelu jednodiowym dla analizowanego cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego CIGS. W przypadku takiego modułu wyznaczone proste Arrheniusa wskazują na możliwość zastosowania obu modeli przy wstępnym szacowaniu parametrów elektrycznych. Ze względu na mniejszy rozrzut parametrów swobodnych wzdłuż linii trendu, model dwudiodowy jest zdecydowanie bardziej wiarygodny. Należy pamiętać także o fakcie, że z dwóch omawianych powyżej stałoprądowych zastępczych modeli elektrycznych tylko model dwudiodowy opisuje dokładnie proces rekombinacji zachodzący w obszarze złącza $p-n$ w ogniwie fotowoltaicznym.



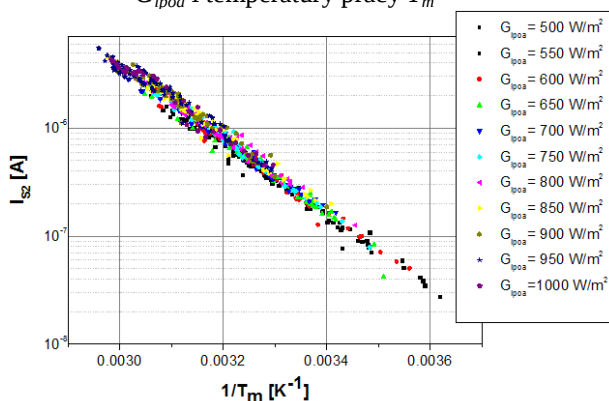
Rys. 4.5.10. Proste Arrheniusa wyznaczone dla ciemnego prądu nasycenia I_s modułu FS50D typu CdTe w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} i temperatury pracy T_m



Rys. 4.5.11. Zależność współczynnika doskonałości diody A w funkcji temperatury pracy T_m modułu FS50D typu CdTe w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} i temperatury pracy T_m



Rys. 4.5.12. Proste Arrheniusa wyznaczone dla składowej dyfuzyjnej I_{S1} ciemnego prądu modułu FS50D typu CdTe w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} i temperatury pracy T_m

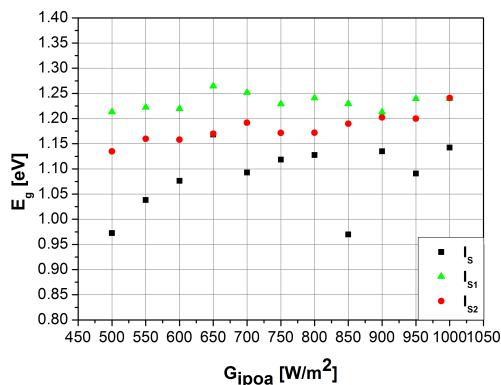


Rys. 4.5.13. Proste Arrheniusa wyznaczone dla składowej rekombinacyjnej I_{S2} ciemnego prądu nasycenia modułu FS50D typu CdTe w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} i temperatury pracy T_m

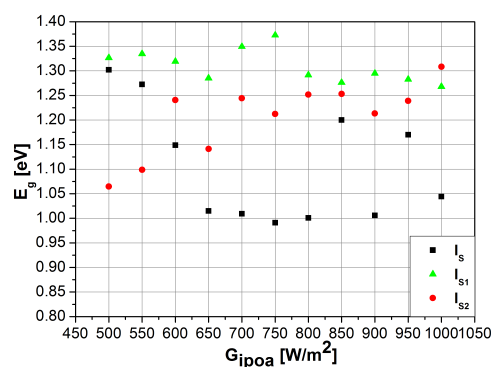
Na rys. 4.5.10–4.5.13 porównano zależności temperaturowe składowych ciemnego prądu nasycenia w modelu dwudiodowym i ciemnego prądu nasycenia oraz współczynnika doskonałości diody w modelu jednodiodowym dla analizowanego cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego z warstwą CdTe. W przypadku tego typu modułów cienkowarstwowych użycie modelu jednodiodowego jest niewskazane. Wartości współczynnika doskonałości diody A znacznie przekraczają górną wartość graniczną 2, dla której istnieje sens fizyczny użycia modelu jednodiodowego.

Na podstawie prostych Arrheniusa możliwe było wyznaczenie wartości szerokości przerwy energetycznej E_g badanych modułów na podstawie zależności:

$$E_g = -Ak\Delta \ln I_s \cdot \Delta T_m \quad (4.54).$$



Rys. 4.5.14. Szerokości przerwy energetycznej E_g modułu ST40 typu CIGS w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa}



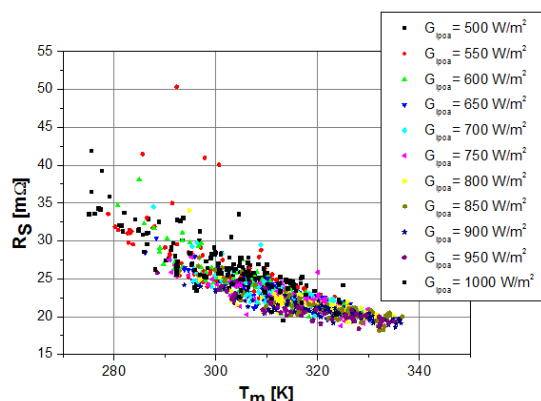
Rys. 4.5.15. Szerokości przerwy energetycznej E_g modułu FS50D typu CdTe w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa}

Wyznaczone wartości szerokości przerwy energetycznej E_g w przypadku modułów typu CIGS (rys. 4.5.14) są mniejsze przy zastosowaniu modelu jednodiodowego. W modelu dwudiodowym wartość E_g wyznaczona w oparciu o składową rekombinacyjną I_{s2} ciemnego prądu nasycenia złącza $p-n$ jest nieco mniejsza niż ta sama wartość wyznaczona na podstawie wartości składowej dyfuzyjnej I_{s1} . Zauważono przy tym nieznaczny wzrost wartości E_g wraz ze wzrostem natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} . Wzrasta także udział prądu rekombinacyjnego w sumarycznym ciemnym prądzie nasycenia (w modelu jednodiodowym objawia się to rosnącą wartością współczynnika doskonałości diody), co może wskazywać na większy udział centrów rekombinacyjnych w działaniu urządzenia. Otrzymane wartości szerokości przerwy energetycznej odpowiadają wartościom charakterystycznym dla modułów typu CIGS, to znaczy ok. 1,2 eV (z możliwego do uzyskania przedziału $\sim 1,01$ do $\sim 1,65$ eV, w zależności od kompozycji materiału) [20]. Wartości E_g otrzymane przy użyciu modelu jednodiodowego są na granicy, a niekiedy wychodzą poza ten przedział. Jest to kolejny argument za stosowaniem modelu dwudiodowego przypadku modułów cienkowarstwowych CIGS.

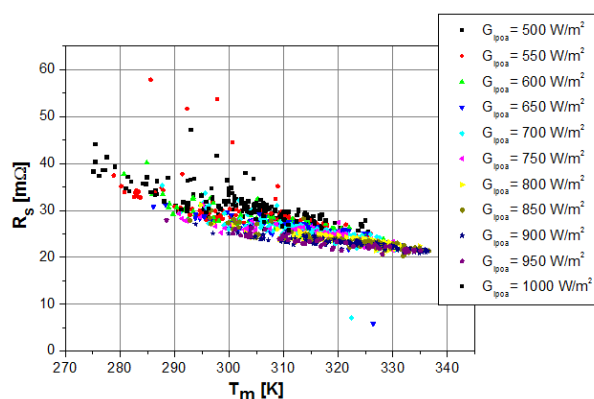
Podobnie przedstawia się sytuacja dla modułów z warstwą CdTe (rys. 4.5.15). Wartości E_g wyznaczone przy zastosowaniu modelu jednodiodowego nie odpowiadają wartości oczekiwanej $E_g = 1.45$ eV. W przypadku modelu dwudiodowego wyznaczone wartości zbliżają się do oczekiwanej, a składowa rekombinacyjna (podobnie jak w przypadku modułów CIGS) zwiększa swój wkład w sumaryczny ciemny prąd nasycenia wraz ze wzrostem wartości globalnego natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} .

Wpływ temperatury na wartości rezystancji pasożytniczych (rys. 4.5.16-23) zbadano przy wykorzystaniu obu elektrycznych modeli zastępczych. W obu przypadkach uzyskano

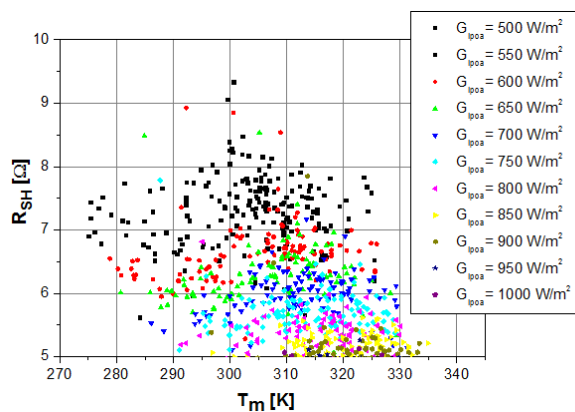
podobne zakresy wartości rezystancji szeregowej i rezystancji upływu. Stwierdzono niewielki wpływ zmian natężenia nasłonecznienia globalnego G_{ipoa} na wartość rezystancji R_S i temperatury pracy modułu T_m na wartość R_{SH} . Wraz ze zmianą G_{ipoa} prawie dwukrotnie zmienia się wartość R_{SH} . Podobny wpływ ma zmiana T_m na wartość R_S . Według wiedzy autorki stanowi to najszerszą analizę wpływu czynników atmosferycznych na wartości rezystancji pasożytniczych w ogólnie dostępnej literaturze.



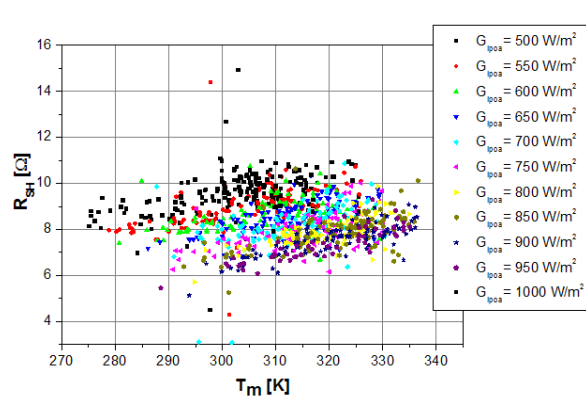
Rys. 4.5.16. Zależność temperaturowa rezystancji szeregowej modułu ST40 typu CIGS w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} , model SEM



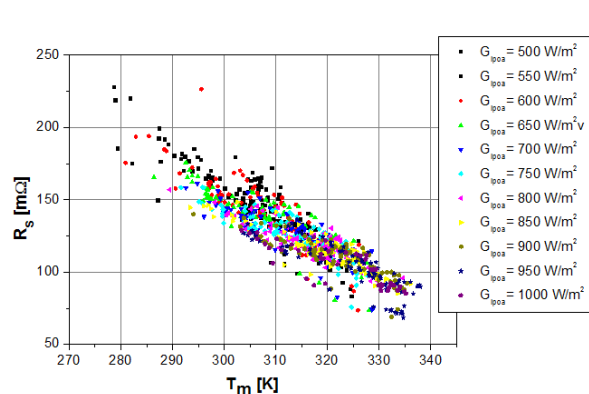
Rys. 4.5.17. Zależność temperaturowa rezystancji szeregowej modułu ST40 typu CIGS w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} , model DEM



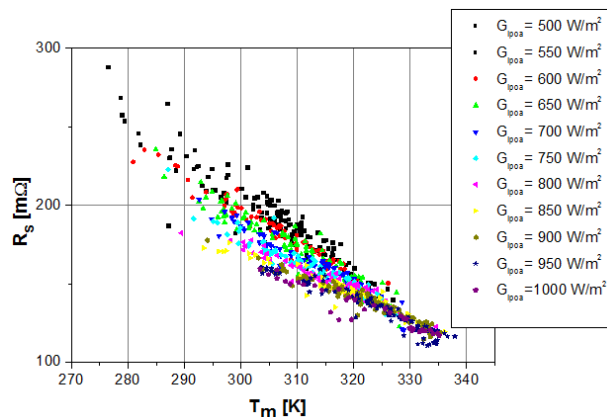
Rys. 4.5.18. Zależność temperaturowa rezystancji upływu modułu ST40 typu CIGS w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} , model SEM



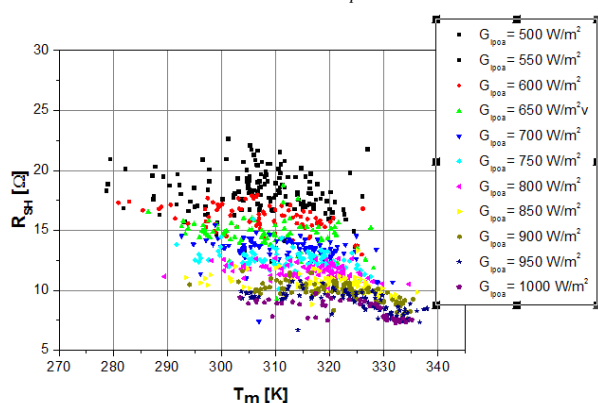
Rys. 4.5.19. Zależność temperaturowa rezystancji upływu modułu ST40 typu CIGS w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} , model DEM



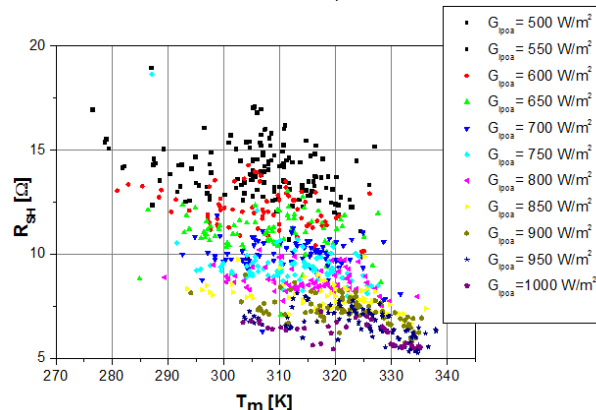
Rys. 4.5.20. Zależność temperaturowa rezystancji szeregowej modułu FS50D typu CdTe w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{poa} , model SEM



Rys. 4.5.21. Zależność temperaturowa rezystancji szeregowej modułu FS50D typu CdTe w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{poa} , model DEM



Rys. 4.5.22. Zależność temperaturowa rezystancji upływu modułu FS50D typu CdTe w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{poa} , model SEM

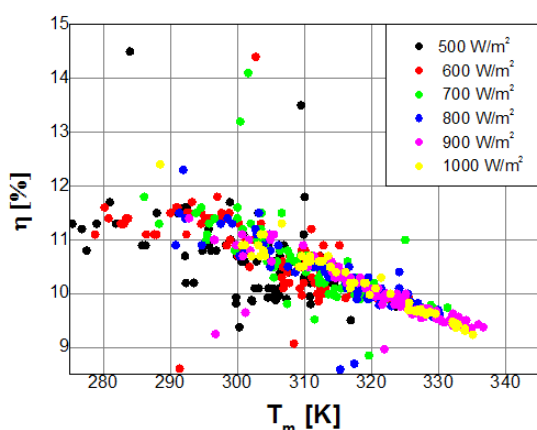


Rys. 4.5.23. Zależność temperaturowa rezystancji upływu modułu FS50D typu CdTe w szerokim zakresie zmian natężenia nasłonecznienia G_{poa} , model DEM

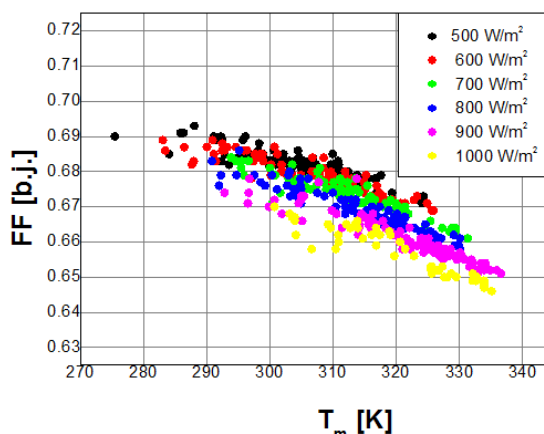
W dostępnych publikacjach używany jest w większości model jednodiodowy, ze względu na wspomniane powyżej ułatwienie w postaci możliwości stosowania obliczeń o mniejszym stopniu komplikacji. Proponowane są także pewne uproszczenia, takie jak zastosowanie modelu VDEM (ang. *One Variable Diode Exponential Model*) [20], który różni się od modelu dwudiodowego założeniem, że współczynnik doskonałości A przy jednej z diod (opisującej zjawisko rekombinacji nośników) zmienia się w zakresie od 1 do 2. Model ten, ze względu na wykorzystanie parametru A , nie może być stosowany w przypadku analizy zjawisk fizycznych zachodzących w ogniwie/module fotowoltaicznym.

Opisywane w literaturze modyfikacje modeli diodowych, np. w publikacji D. Petreuşa [53], polegają na ich uproszczeniu przez ograniczenie liczby rozpatrywanych parametrów. Ze względu na tezę i cel niniejszej rozprawy, modyfikacje te nie mogą zostać wzięte pod uwagę.

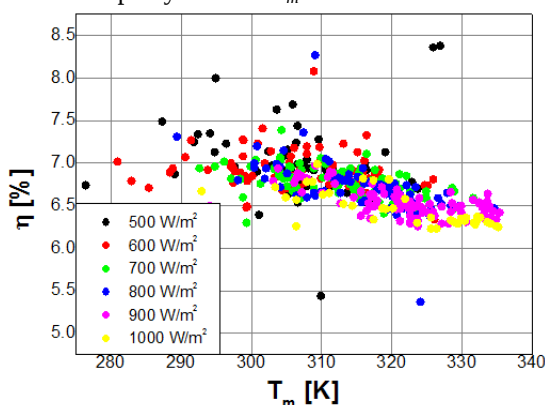
Na podstawie charakterystyk prądowo-napięciowych zaaprobosymowanych do modelu dwudiodowego, zbadano wpływ natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} i temperatury pracy modułu T_m na sprawności konwersji energii słonecznej na elektryczną osiągame przez cienkowarstwowe moduły fotowoltaiczne CIGS. Sprawność η maleje liniowo wraz ze wzrostem temperatury pracy modułu T_m (rys. 4.5.24) – w zakresie temperatur mierzalnych w ciągu roku w Polsce zmiana ta sięga 3%. Dla tej samej temperatury pracy modułu i przy zmieniającym się natężeniu nasłonecznienia, wartość sprawności nie zmienia się w sposób znaczący. Wartość współczynnika wypełnienia FF maleje wraz ze wzrostem temperatury i wzrostem natężenia nasłonecznienia. Analizę przeprowadzono dla kilku użytkowych wartości G_{ipoa} z zakresu $500 \div 1000 \text{ W/m}^2$. Poniżej 500 W/m^2 sumaryczna wartość G_{ipoa} jest determinowana przez wartość nasłonecznienia rozproszonego i odbitego.



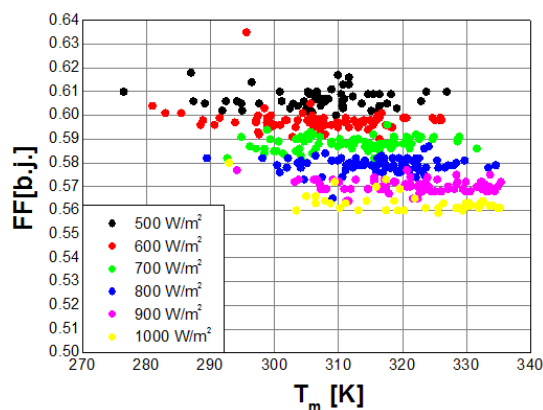
Rys. 4.5.24. Sprawność konwersji energii słonecznej na elektryczną η modułu ST40 CIGS w szerokim zakresie zmian temperatury pracy modułu T_m



Rys. 4.5.25. Współczynnik wypełnienia FF modułu ST40 CIGS w szerokim zakresie zmian temperatury pracy modułu T_m



Rys. 4.5.24. Sprawność konwersji energii słonecznej na elektryczną η modułu FS50D CdTe w szerokim zakresie zmian temperatury pracy modułu T_m



Rys. 4.5.25. Współczynnik wypełnienia FF modułu FS50D CdTe w szerokim zakresie zmian temperatury pracy modułu T_m

4.6. Wnioski

Eksperymentalne charakterystyki prądowo-napięciowe dla referencyjnego modułu krzemowego i cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych II-(III)-VI, uzyskane przy globalnym natężeniu nasłonecznienia z zakresu $500 \div 1000 \text{ W/m}^2$ i temperaturze modułu z zakresu $270 \div 340 \text{ K}$, zaaprosymowano stosując dwa stałoprądowe elektryczne modele zastępcze – jednodiodowy i dwudiodowy. Każdy z modeli charakteryzuje się pięcioma parametrami swobodnymi.

Szczegółowo przeanalizowano zależność ciemnego prądu nasycenia I_S oraz współczynnika doskonałości diody A w modelu jednodiodowym od wspomnianych parametrów meteorologicznych. W przypadku modelu dwudiodowego skupiono się na analizie składowych dyfuzyjnej I_{S1} i rekombinacyjnej I_{S2} ciemnego prądu nasycenia. Stwierdzono, że:

1. Wartości współczynnika doskonałości diody A określone dla modułów CIGS dla rozpatrywanego zakresu temperatury modułu i globalnego natężenia nasłonecznienia są z zakresu od 1,4 do 2. Są one większe od wartości $A = 1,2$, rekomendowanej w literaturze do opisu zjawisk zachodzących w cienkowarstwowych modułach CIGS przy pomiarach w warunkach laboratoryjnych.
2. Wartości współczynnika A dla modułu z warstwą CdTe, wyznaczone za pomocą modelu jednodiodowego, pochodzą z nieakceptowalnego fizycznie zakresu od 2,2 do 2,8 (literatura podaje, że w warunkach laboratoryjnych współczynnik ten powinien mieć wartość ok. $1,7 \div 1,8$).
3. Wartości I_{S1} i I_{S2} z modelu dwudiodowego w funkcji T_m i G_{ipoa} układają się znacznie bliżej linii trendu niż ma to miejsce w przypadku parametrów I_S i A , charakterystycznych dla modelu jednodiodowego.

Tym samym model dwudiodowy należy uznać za wiarygodny opis pracy cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych II-(III)-VI.

4. Stosując oba modele zastępcze wyznaczono wartości przerwy energetycznej E_g w analizowanych modelach. W przypadku modelu dwudiodowego są one w pełni akceptowalne fizycznie, w przypadku modelu jednodiodowego niekiedy te wartości wychodzą poza zakres fizycznie akceptowalny. Pokazano także, że wartość E_g nieznacznie wzrasta ze wzrostem globalnego natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} .

5. Wraz ze wzrostem G_{ipoa} rośnie udział prądu rekombinacyjnego w sumarycznym ciemnym prądzie nasycenia modułów. Wskazuje to na wzrost udziału centrów rekombinacyjnych w działaniu modułów.
6. Zauważono dwu-trzykrotny spadek rezystancji szeregowej R_s zarówno modułu CIGS, jak i CdTe, przy wzroście T_m od 270 do 340 K.

5. ZMIENNOPRĄDOWY ELEKTRYCZNY MODEL RÓWNOWAŻNY

Spektroskopia impedancyjna (ang. *Impedance Spectroscopy* – **IS**) jest powszechnie stosowaną metodą do badań liniowej, elektrycznej odpowiedzi materiału przez pobudzenie próbki sygnałem elektrycznym w szerokim zakresie czasu bądź częstotliwości. Jej zastosowanie umożliwia uzyskanie informacji o właściwościach fizycznych badanego materiału [54].

Budowa cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych jest znacznie bardziej skomplikowana niż budowa ogniw wykonanych z krystalicznego krzemu. Składają się one z kilku warstw półprzewodnikowych zawierających krystality, których grubość jest porównywalna z grubością samych warstw. Stopy półprzewodnikowe i tworzące się między nimi obszary wzajemnych oddziaływań (tzw. międzywarstwy) zawierają znaczną ilość stanów aktywnych elektrycznie, pełniących funkcję pułapek elektronowych, dziurowych bądź też centrów rekombinacyjnych. Wpływają one w niekorzystny sposób na działanie cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych. Zrozumienie natury i konsekwencji występowania tego typu stanów jest niezbędne w procesie modelowania tego typu ogniw.

Spektroskopia impedancyjna (admitancyjna), jako jedna z metod łączowych pomiaru efektów pojemnościowych występujących w przyrządach półprzewodnikowych, stanowi ważne narzędzie analizy zjawisk fizycznych zachodzących w polikrystalicznych modułach cienkowarstwowych. Powszechnie stosowaną metodą jest także spektroskopia głębokich poziomów (ang. *Deep Level Transient Spectroscopy* – **DLTS**) [55-56], umożliwiająca pomiary głębokich poziomów w półprzewodnikach. Dostarcza ona informacji o rozkładzie energetycznym tych poziomów w paśmie zabronionym, ich koncentracji i przekroju czynnym na pułapkowanie nośników. Równocześnie dokonuje się na złączu *p-n* (polaryzowanym w kierunku zaporowym przez skok napięcia) pomiaru zmian pojemności złącza w funkcji czasu przy różnych temperaturach. Pomiar w funkcji temperatury pozwala na aktywowanie kolejnych głębokich poziomów w paśmie zabronionym. Wynikiem jest informacja o poziomie energetycznym pułapek, natomiast amplituda zmian pojemności dostarcza danych o ich gęstości.

Ze względu na specyfikę badanych obiektów (w postaci gotowych modułów) i ich rozmiary, zastosowanie metody DLTS nie było możliwe. W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki pomiarów widm impedancyjnych cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych CIGS uzyskane przez zastosowanie spektroskopii impedancyjnej.

5.1. Pojemności złącza p - n

Jeżeli do złącza p - n , spolaryzowanego napięciem stałym, doprowadzony zostanie sygnał napięcia zmiennego o małej amplitudzie, można przyjąć założenie, że składowe zmienne prądu i napięcia są wzajemnie związane parametrami stałymi, niezależnymi od amplitudy sygnału, czyli że są to zależności liniowe. Jako kryterium małego sygnału przyjmuje się amplitudę sygnału o wartości mniejszej niż kT/q (dla $T = 300$ K $U < 26$ mV) [58]. Zmiany doprowadzonego do złącza p - n napięcia powodują odpowiednie zmiany ładunku w warstwie zaporowej. Prąd związany z tą zmianą można określić wzorem [59]:

$$i = \frac{qQ}{dt} = \frac{qQ}{du} \cdot \frac{du}{dt} \quad (5.1).$$

Złącze p - n spolaryzowane w kierunku zaporowym charakteryzuje pewna pojemność elektryczna, która zależy nieliniowo od szerokości obszaru zubożanego - jest to pojemność złączowa C_j . Szerokość obszaru zubożanego zależy od przyłożonego zewnętrznego napięcia, dzięki czemu pojemność może być regulowana napięciem:

$$C_j = \frac{qQ}{du} \quad (5.2).$$

Pojemność złączowa dla dowolnego rozkładu koncentracji domieszek w materiale jest równa pojemności kondensatora płaskiego, którego okładki stanowią powierzchnie graniczne warstwy zaporowej. Zależność wiążąca koncentrację domieszek z pojemnością złączową dla heterozłącza (które występuje w cienkowarstwowych ogniwach fotowoltaicznych) przedstawia się następująco [59]:

$$C_j = \sqrt{\frac{q\epsilon_0\epsilon_s}{2} \cdot \frac{N_A N_D}{N_A + N_D} \cdot \frac{1}{\phi_B - u}} \quad (5.3),$$

gdzie ϵ_0 – przenikalność elektryczna próżni; ϵ_s – względna przenikalność elektryczna materiału; N_A , N_D – odpowiednio, koncentracja domieszek akceptorowych i donorowych; q – ładunek elementarny, ϕ_B – wartość bariery potencjału, u – wartość przyłożonego napięcia.

Dodatkowo, każda zmiana ładunku nadmiarowego w bazie złącza (tzn. w obszarze o mniejszej koncentracji domieszek, znajdującym się między kontaktem złącza p - n a warstwą zubożoną) wymaga przepływu prądu ładowania, tj. dostarczenia dziur i elektronów w jednakowych ilościach z dwu przeciwnych kierunków [59]. Przy polaryzacji złącza

w kierunku przewodzenia następuje wstrzykiwanie nośników mniejszościowych do obszarów półprzewodnika po obu stronach złącza. Największa koncentracja tych nośników jest tuż przy granicy złącza, a w miarę oddalania w głąb materiału typu p i typu n koncentracja maleje. Istnieje zatem proces gromadzenia ładunków w obszarach półprzewodnika po obu stronach złącza $p-n$. Odzwierciedleniem tego procesu jest pojemność dyfuzyjna C_d , która wyraża się stosunkiem przyrostu ładunku nośników mniejszościowych gromadzonych po obu stronach złącza do przyrostu napięcia polaryzacji złącza. W przypadku ogniw fotowoltaicznych bierze się pod uwagę pojemność C_d obszaru bazy złącza, znajdującej się w obrębie warstwy absorbera, którą można wyznaczyć z zależności [59]:

$$C_d = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial Q_b}{\partial u} \quad (5.4),$$

gdzie Q_b – całkowity ładunek nośników nadmiarowych w bazie. Wartość pojemności C_d , wyrażana jest zależnością:

$$C_d = \frac{1}{2} \cdot \frac{\tau \cdot I_0}{\phi_T} \quad (5.5),$$

gdzie τ – czas życia nadmiarowych nośników mniejszościowych, ϕ_T – potencjał elektrokinetyczny, I_0 – prąd stały płynący przez złącze.

Zagadnienie analizy małosygnałowych właściwości złącza $p-n$, z uwzględnieniem rozłożonego charakteru zjawisk transportu i magazynowania nośników mniejszościowych, rozwiązuje się zazwyczaj [58, 59] przy użyciu modeli symbolicznych liniowych (wielosekcyjnych). Podejście to pozwala na modelowanie wybranych obszarów struktury złącza $p-n$. Do opisu zjawisk fizycznych zachodzących w złączu dzieli się jego strukturę na obszar warstwy zaporowej i dwa obszary quasi-neutralne po obu stronach złącza. Przykładami takiego modelowania, używanymi jeszcze kilka dziesięcioleci temu, było stosowanie modeli Linvilla lub Saha [58]. Jednak analiza pracy liniowej złącza $p-n$ przy ich użyciu jest zadaniem skomplikowanym, stosowanym dla sygnałów o dużej częstotliwości. W modelach o parametrach skupionych, stosowanych przy sygnałach o małej częstotliwości, prądy ładowania pojemności są pomijane, co uniemożliwia dokładną analizę zjawisk fizycznych.

5.2. Spektroskopia impedancyjna

Spektroskopia impedancyjna od wielu lat należy do podstawowych metod badania obiektów technicznych modelowanych obwodami elektrycznymi. Stały postęp technologiczny wymusza potrzebę pomiaru coraz wyższych impedancji w szerokim przedziale częstotliwości. Większość zjawisk fizycznych, zachodzących w materiałach półprzewodnikowych, daje się interpretować w spektroskopii impedancyjnej jako elementy obwodów elektrycznych o odpowiednich stałych czasowych. Stąd narodziła się idea reprezentacji widm impedancyjnych za pomocą tak zwanych obwodów zastępczych. Polega to na przyporządkowaniu każdemu zjawisku fizycznemu odpowiedniego elementu typu R, L, C (lub mu zbliżonego) o odpowiednim parametrze charakteryzującym i utworzeniu z takich elementów odpowiedniego obwodu elektrycznego [60].

Ponieważ różne zjawiska fizyczne (w półprzewodnikach jest to np. dyfuzja czy rekombinacja) zachodzą niezależnie od siebie z różną szybkością, odpowiedź układu będzie zależna od czasu. W ten sposób można rozdzielić większość procesów w stopniu wystarczającym do ich identyfikacji i analizy, które możliwe są przy założeniu, że stan próbki (procesy mogące zachodzić pod wpływem zaburzenia sygnałem elektrycznym) nie ulega dającej się zauważyć zmianie w czasie pomiaru.

W porównaniu do wspomnianych w rozdziale 5.1 klasycznych metod analizy charakteru zjawisk fizycznych zachodzących w elementach półprzewodnikowych przez pomiar impedancji, spektroskopia impedancyjna jest wygodną i użyteczną metodą, ze względu na szeroki zakres częstotliwości sygnału testującego i krótki czas trwania samego pomiaru. Jako metoda nieinwazyjna pozwala ona na zbadanie odpowiedzi układu na pobudzenie sygnałem zmiennym w szerokim zakresie częstotliwości. Do układu liniowego doprowadzany jest sygnał okresowy (sinusoidalny) [54]:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (5.6),$$

gdzie: $E(t)$ – potencjał w czasie t , E_0 – amplituda sygnału, ω – częstotliwość kołowa ($\omega = 2\pi f$, f – częstotliwość).

Odpowiedź układu stanowi sygnał wyjściowy (także sinusoidalny) przesunięty w fazie w stosunku do sygnału wejściowego [54]:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (5.7),$$

gdzie: $I(t)$ – natężenie prądu w czasie t , I_0 – amplituda sygnału, ω – częstotliwość kołowa, φ – przesunięcie fazowe.

Stosunek wartości tych dwóch sygnałów określany jest jako transmitancja widmowa sygnału $H(\omega)$. W przypadku spektroskopii impedancyjnej transmitancja widmowa przedstawiana jest pod postacią impedancji $Z(\omega)$ lub admitancji $Y(\omega)$, wyrażanych wzorami [54]:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t + \varphi)} \quad (5.8),$$

$$Y = \frac{1}{Z} \quad (5.9).$$

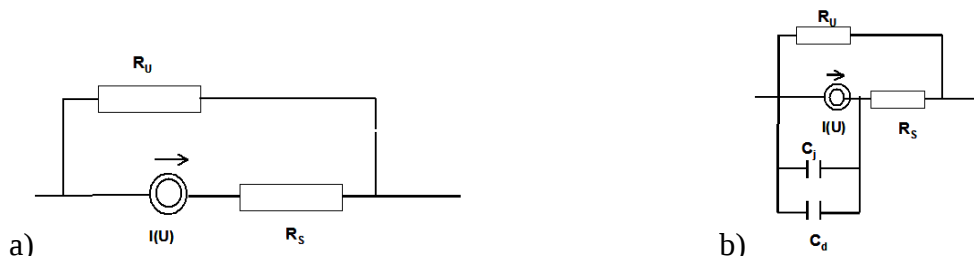
Spektroskopia impedancyjna nie ogranicza się do pomiarów i analizy impedancji obiektu, np. w funkcji częstotliwości, lecz może posłużyć się również innymi podstawowymi wielkościami zespolonymi, czyli rzeczywistą pojemnością $C(\omega)$ lub modulem elektrycznym $M(\omega)$ [60].

Do prezentacji wyników pomiarów impedancyjnych najczęściej używa się wykresów Nyquista lub Bodego. Wykres Nyquista to krzywa w układzie $\text{Re}(Z) - \text{Im}(Z)$. Natomiast wykresy Bodego to dwie krzywe w układzie $\log(f) - \log(Z)$ (jedna krzywa) i $\log(f) - \log(\varphi)$ (druga krzywa na tym samym wykresie). Odwrócenie osi części urojonej wynika z konwencji przedstawiania wyników pomiarów w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Wykres Nyquista łatwo interpretować jeśli chodzi o naturę badanych zjawisk. Z wykresu Bodego łatwo ustalić liczbę elementów i zakres częstotliwości, przy których zachodzą.

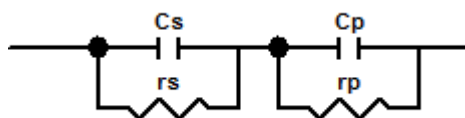
Zastosowanie spektroskopii impedancyjnej w analizie właściwości materiałów umożliwia bezpośrednie porównanie zachowania się rzeczywistego obiektu i jego układu zastępczego (tzw. modelu równoważnego). Układ zastępczy impedancji jest modelem, który zawsze odnosi się do fizycznie realizowanej impedancji. Funkcjonujące na rynku programy do analizy widm impedancyjnych, między innymi program ZView2, umożliwiają szybką i wygodną obróbkę danych w porównaniu z tzw. metodami klasycznymi (uwzględniającymi wspomniane w rozdziale 5.1 modele Linvilla i Saha).

W rozdziale 4.3 przedstawiono zastępcze modele elektryczne obowiązujące w warunkach pracy statycznej, tzn. przy stałym napięciu i prądzie – model jedno- i dwudiodowy. W przypadku pracy złącza p - n w warunkach dynamicznych, gdy napięcie doprowadzane do złącza zmienia się szybko, oprócz prądu przewodzenia przez złącze płynąć będzie prąd przesunięcia, związany ze zmianą ładunku magazynowanego w złączu [58].

Ładunek elektryczny, który magazynowany jest w wymienionych wcześniej obszarach złącza (warstwie zaporowej i bazie), zmienia się w przypadku pracy dynamicznej wraz ze zmianami napięcia zewnętrznego. Zmiany obu ładunków interpretowane są w postaci pojemności: złącza i dyfuzyjnej, omówionych w rozdziale 5.1 (rys. 5.2.1).



Rys. 5.2.1. Uproszczony elektryczny model równoważny złącza p-n: **a)** przy pracy statycznej, **b)** przy pracy dynamicznej [58]



Rys. 5.2.2. Elektryczny model równoważny heterozłączowego ogniwa fotowoltaicznego [61]

Procesy dyfuzji i rekombinacji, zachodzące w ogniwie fotowoltaicznym, powszechnie opisuje się przy użyciu czteroelementowego zastępczego modelu zmiennoprądowego [61], przedstawionego na rys. 5.2.2. W skład modelu wchodzi:

- rezystancja szeregową r_s , odzwierciedlająca rezystancję obszarów elektrycznie neutralnych, rezystancję pasożytniczą kontaktów (styków metalu z półprzewodnikiem) i doprowadzeń – odgrywa ona istotną rolę w pracy złącza spolaryzowanego w kierunku przewodzenia. Jest ona równa rezystancji R_S (przedstawionej na rys. 5.2.1. a) i b));
- rezystancja upływu r_p (rezystancja równoległa), która związana jest ze stanami powierzchniowymi (stanami elektronowymi związanymi z defektami powierzchniowymi) – odgrywa ona ważną rolę w pracy złącza spolaryzowanego w kierunku zaporowym. Suma rezystancji r_p i r_s składa się na rezystancję R_U (przedstawioną na rys. 5.2.1.a i b));
- pojemność C_s – odzwierciedla zmiany ładunku spowodowane rekombinacją par elektron-dziura na złączu metal (dolny kontakt)/półprzewodnik (warstwa absorbera). Pojemność ta nie wchodzi w skład modelu równoważnego przedstawionego na rys. 5.2.1.b) ze względu na jej minimalną wartość i znikomy wpływ na proces modelowania zmiennoprądowego. Zostanie to potwierdzone w dalszej części rozdziału;

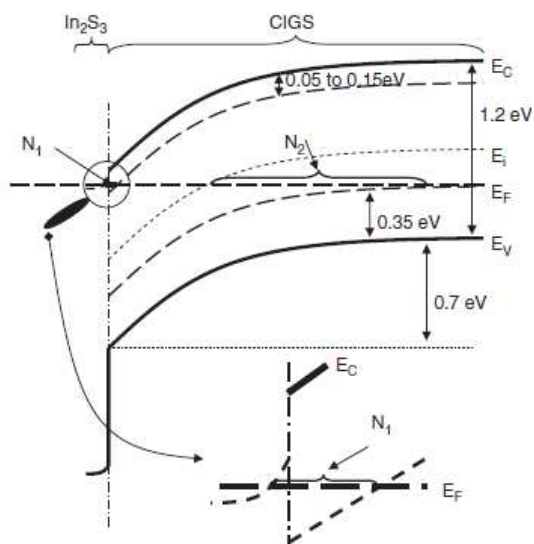
- pojemność C_P – suma efektów pojemnościowych zachodzących w obszarze zubożonym i spowodowanych procesem dyfuzji nośników (pojemności złączowej i dyfuzyjnej).

Teoretyczne wartości składowej rzeczywistej i urojonej impedancji takiego schematu zastępczego mogą zostać obliczone z następujących wyrażeń [62]:

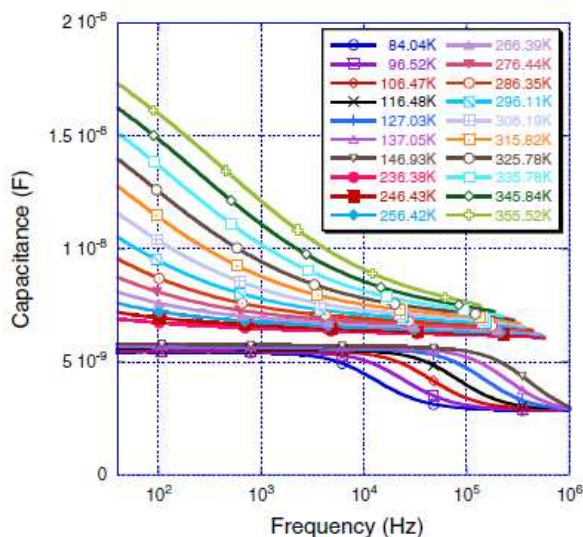
$$Z' = \frac{r_s}{1 + \omega^2 C_s^2 r_s^2} + \frac{r_U}{1 + \omega^2 C_p^2 r_p^2} \quad (5.10),$$

$$Z'' = \frac{\omega C_s r_s^2}{1 + \omega^2 C_s^2 r_s^2} + \frac{\omega C_p r_p^2}{1 + \omega^2 C_p^2 r_p^2} \quad (5.11).$$

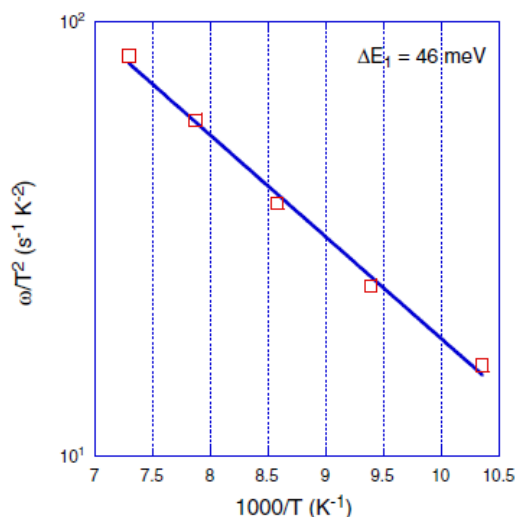
Spektroskopia impedancyjna stosowana jest z powodzeniem przy analizie znajdujących się w złączu p - n stanów aktywnych elektrycznie, pełniących funkcję pułapek elektronowych, dziurowych bądź też centrów rekombinacyjnych. W przypadku cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych typu II-(III)-VI wyróżnia się dwa poziomy pułapki: płytki N_1 (miejsce jego lokalizacji wciąż pozostaje sprawą dyskusyjną) i głęboki N_2 (zlokalizowany w warstwie absorbera) [61-66]. W celu wyznaczenia wartości energii aktywacji w/w stanów pułapkowych (rys. 5.2.3-6) stosuje się pomiary widma impedancyjnego w szerokim zakresie częstotliwości (500 Hz ÷ 1 MHz) i temperatury (100 ÷ 300 K) [61-66].



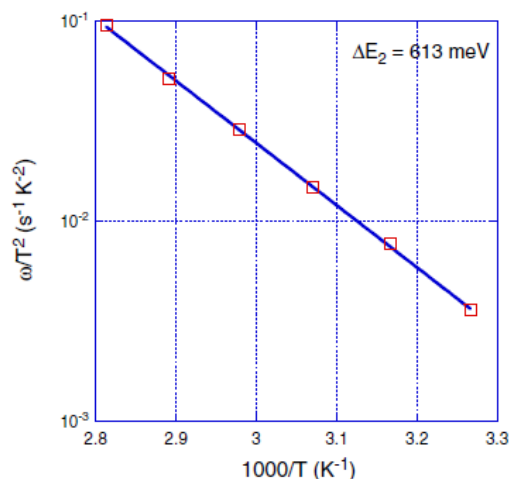
Rys. 5.2.3. Orientacyjna lokalizacja poziomów pułapkowych [63]



Rys. 5.2.4. Widma impedancyjne cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego CIGS zmierzone w szerokim zakresie temperatury pracy modułu [63]. Widoczne dwa załamania odpowiadają dwóm, różnego typu defektom



Rys. 5.2.5. Prosta Arrheniusa pozwalająca na określenie energii aktywacji poziomu pułapkowego dla wysokich częstotliwości [63]

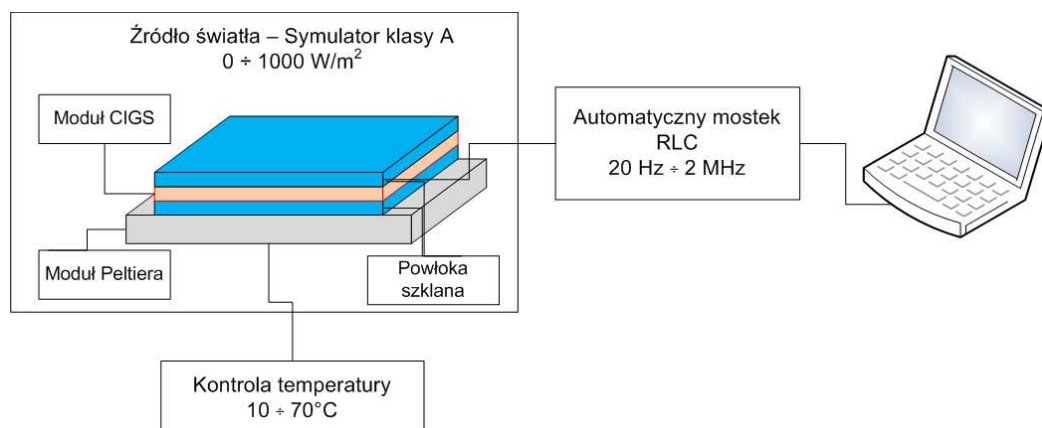


Rys. 5.2.6. Prosta Arrheniusa pozwalająca na określenie energii aktywacji poziomu pułapkowego dla niskich częstotliwości [63]

5.3. Opis stanowiska badawczego

Badania dotyczące modelowania spektrów impedancyjnych cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych II-(III)-VI prowadzono na Wydziale Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej. Pomiary wykonano w komorze symulatora słonecznego klasy A przy użyciu precyzyjnego mostka RLC E4980 firmy Agilent (pracującego w zakresie częstotliwości $20 \text{ Hz} \div 2 \text{ MHz}$) i stabilizowanego temperaturowo stolika mosiężnego, wykonanego na potrzeby badań (rys. 5.3.1).

Obiektami badań były dwa cienkowarstwowe moduły fotowoltaiczne CIGS o powierzchni $52,5 \text{ cm}^2$, każdy złożony z 12 ogniw połączonych szeregowo. Zgodnie z kryterium małego sygnału, poziom amplitudy sygnału pobudzającego dobrano tak, aby nie przekroczyć wartości napięcia równego $12 \cdot 26 \text{ mV} = 312 \text{ mV}$. Zdecydowano się na pomiary przy amplitudzie 100 mV .



Rys. 5.3.1. Stanowisko badawcze do pomiaru impedancji cienkowarstwowych modułów PV

Dokonano następujących pomiarów:

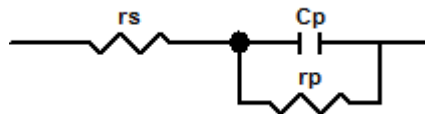
- pomiar zmian widma impedancyjnego nieoświetlonego modułu CIGS w dostępnym możliwym zakresie zmian temperatury pracy modułu ($10^{\circ}\text{C} \div 70^{\circ}\text{C}$) przy wielokrotnym podgrzewaniu i ochładzaniu modułu;
- pomiar zmian widma impedancyjnego oświetlonego modułu CIGS w zakresie zmian temperatury pracy modułu od 10°C do 70°C przy wielokrotnym podgrzewaniu i chłodzeniu modułu;
- pomiar zmian widma impedancyjnego oświetlonego modułu CIGS w dostępnym możliwym zakresie zmian natężenia nasłonecznienia od 50 W/m^2 do 1000 W/m^2 .

Zmierzono wartości modułu impedancji $|Z|$ i przesunięcia fazowego θ .

5.4. Pomiary i analiza widma impedancyjnego

5.4.1. Pomiar i analiza w zależności od amplitudy sygnału

W trakcie pomiarów początkowo korzystano ze schematu przedstawionego na rys. 5.2.2. Po pierwszych próbach dopasowania modelu zmiennoprądowego do otrzymanych wyników pomiarów za pomocą programu ZView2 okazało się, że na wykresach Nyquista dane pomiarowe mają charakter zbliżony do półokręgu o jednej stałej czasowej $\tau = r_p C_p$, średnicy r_p i początku w r_s . Pojemność C_s została pominięta ze względu na bardzo małą wartość i znikomy wpływ na proces modelowania. Pomiarów dokonano w $T = 25^{\circ}\text{C}$. Zastosowany trójelementowy schemat przedstawiono na rys. 5.4.1.



Rys. 5.4.1. Elektryczny model równoważny użyty w czasie procesu modelowania

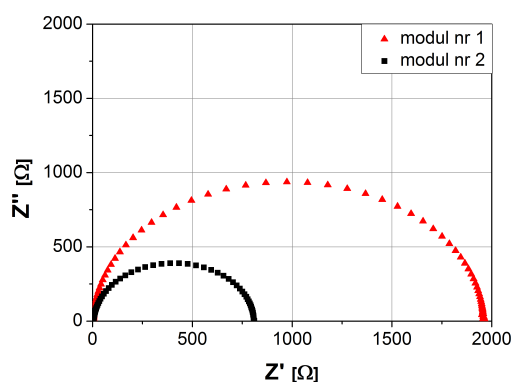
Teoretyczne wartości składowej rzeczywistej i urojonej impedancji takiego schematu zastępczego mogą zostać obliczone przy użyciu następujących wyrażeń:

$$Z' = r_s + \frac{r_p}{1 + \omega^2 C_p^2 r_p^2} \quad (5.12),$$

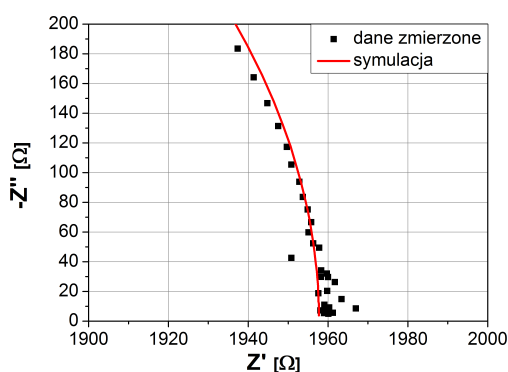
$$Z'' = \frac{\omega C_p r_p^2}{1 + \omega^2 C_p^2 r_p^2} \quad (5.13).$$

Na rys. 5.4.2 przedstawiono wykresy Nyquista obu badanych modułów, zmierzone w temperaturze pokojowej przy poziomie sygnału pobudzającego 100 mV. Jak wspomniano wcześniej, kształt o charakterze półokręgu wskazuje na pojedynczą stałą czasową. Zmierzone wartości składowych części impedancji różnią się od siebie – impedancja modułu pierwszego jest ponad dwukrotnie większa od impedancji modułu drugiego. Ma to związek z różnymi wartościami rezystancji upływu obu modułów.

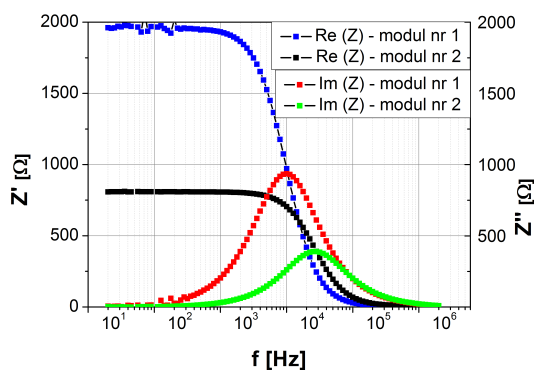
Dodatkowo, w zakresie małych częstości daje się zauważyć pewne odchylenie charakterystyki od kształtu półokręgu, co może wynikać z obecności stanów powierzchniowych w międzywarstwie CdS/CIGS.



Rys. 5.4.2. Charakterystyki Nyquista badanych cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych CIGS



Rys. 5.4.3. Odchylenie charakterystyki Nyquista od kształtu półokręgu w zakresie małych częstotliwości – moduł nr 1



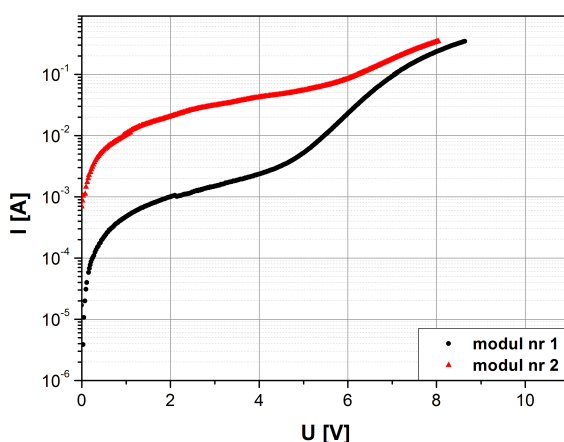
Rys. 5.4.4. Charakterystyki Bodego badanych cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych CIGS

Na rysunku 5.4.4 przedstawiono składowe rzeczywistą i urojoną impedancji obu badanych modułów w szerokim zakresie wartości częstotliwości. Punkty oznaczają dane pomiarowe, linie ciągłe – widmo trójelementowego elektrycznego modelu równoważnego. Można zauważyć bardzo dobre dopasowanie przyjętego modelu do danych pomiarowych (wartości elementów elektrycznego modelu równoważnego znajdują się w tabeli 5.1).

TABELA 5.1. Parametry elektrycznego modelu równoważnego widm impedancyjnych obu modułów

Parametr	Moduł nr 1	Moduł nr 2
r_S [Ω]	4,478	6,081
r_P [Ω]	1937	847,9
C [F]	$7,926 \cdot 10^{-9}$	$7,336 \cdot 10^{-9}$

Pomiarom widm impedancyjnych towarzyszył pomiar charakterystyk prądowo-napięciowych w danych warunkach pracy modułu. Na rys. 5.4.5 przedstawiono ciemne krzywe I - U obu badanych modułów.

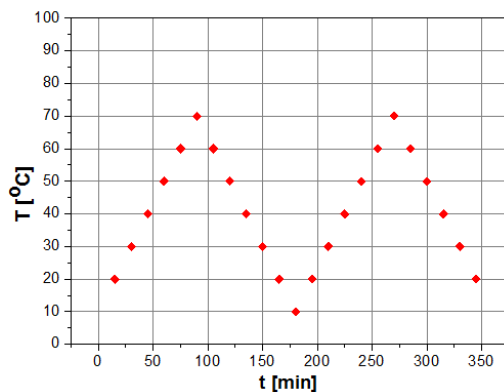
**Rys. 5.4.5.** Ciemne charakterystyki prądowo-napięciowe obu badanych cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych typu CIGS

Znaczące różnice potwierdzają obserwacje poczynione na podstawie analizy zmierzonych widm impedancyjnych. Oba moduły, składające się z takiej samej liczby ogniw i o tej samej powierzchni, różnią się między sobą wartościami rezystancji upływu, zarówno w modelu stałoprądowym (R_{SH}), jak i w modelu zmiennoprądowym (r_P).

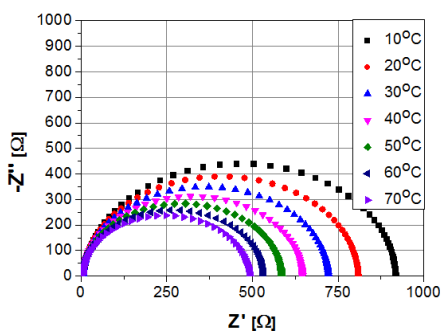
5.4.2. Pomiar i analiza charakterystyk impedancyjnych w funkcji temperatury pracy modułu

Zbadano zależność zmian widma impedancyjnego nieoświetlonych i oświetlonych modułów typu CIGS od temperatury pracy obu modułów – profil temperaturowy wybranego modułu przedstawiono na rys. 5.4.6. Przy użyciu stolika mosiężnego ze stabilizacją temperatury i korytarzami powietrznymi pozwalającymi na swobodną cyrkulację powietrza przeprowadzono serię pomiarów przy amplitudzie sygnału wejściowego 100 mV. Na rys. 5.4.7 i 5.4.8 przedstawiono charakterystyki częstotliwościowe, obrazujące jeden cykl

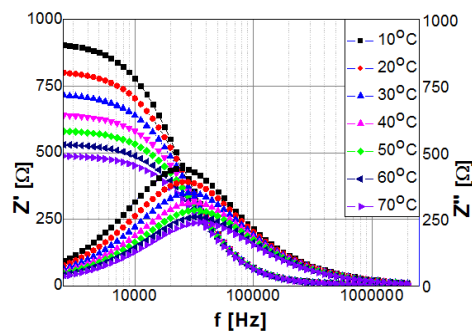
pomiarów w całym dostępnym zakresie wartości temperatury. Przyjęto, że dla modułu nieoświetlonego temperatura modułu T_m jest równa temperaturze stolika. Natomiast dla modułów oświetlonych założono, że temperatura modułu jest średnią arytmetyczną temperatury stolika i temperatury na górnej powierzchni szklanej tafli pokrywającej moduł (rys. 5.3.1).



Rys. 5.4.6. Profil temperaturowy badanych modułów



Rys. 5.4.7. Charakterystyki Nyquista nieoświetlonego cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego CIGS przy zmieniającej się wartości temperatury pracy modułu



Rys. 5.4.8. Charakterystyki Bodego nieoświetlonego cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego CIGS przy zmieniającej się wartości temperatury pracy modułu

Pomiar zależności widma impedancyjnego od temperatury pracy modułu pokazuje, że dla niższych wartości T_m (poniżej 45°C) charakter półokręgu wykreślonych charakterystyk ze środkiem w $(r_P+r_S)/2$ zostaje zaburzony. Środek okręgu znajduje się poniżej osi odciętych, co skutkuje koniecznością modyfikacji modelu zastępczego. Kondensator C_P został zastąpiony przez element stałofazowy (ang. *Constant Phase Element* – **CPE**) – element związany z procesem dyfuzji i niedoskonałością powierzchni badanego materiału (niekoniecznie półprzewodnikowego); reprezentuje on niedoskonałość elementów idealnych R, L lub C.

Wartość admitancji Y elementu stałofazowego (odwrotności impedancji) można obliczyć ze wzoru [67]:

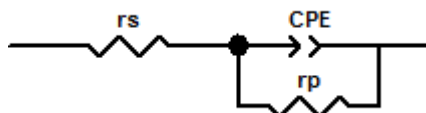
$$\frac{1}{Z} = Y = Q^0 \cdot (j\omega)^n \quad (5.14),$$

podczas gdy wartość admitancji kondensatora opisuje zależność [67]:

$$\frac{1}{Z} = Y = Q^0 \cdot (j\omega) \quad (5.15),$$

gdzie Q^0 jest numerycznym odpowiednikiem admitancji Y przy $\omega = 1$ rad/s. Ze względu na większe trudności przy modelowaniu elementu CPE zwyczajowo stosuje się prosty kondensator. Jednak analiza jednostek obu parametrów: farada F (lub S·s) dla kondensatora i (S·s)ⁿ dla elementu stałofazowego pokazuje, że wartości tych parametrów nie są sobie równe.

Wartość współczynnika przesunięcia n zawiera się w przedziale $\langle -1, 1 \rangle$. Przy tym, gdy $n \rightarrow 1$, element przypomina coraz bardziej idealny kondensator ($n = 1$); gdy $n \rightarrow 0$ – element przyjmuje cechy idealnego rezystora ($n = 0$), przy $n \rightarrow -1$ element staje się podobny do idealnej cewki ($n = -1$). W przypadku badanych modułów fotowoltaicznych typu CIGS, dla T_m przekraczającej 45°C, wartość n zbliża się do 1.



Rys. 5.4.9. Elektryczny model równoważny z elementem stałofazowym

Na rys. 5.4.9 przedstawiono model małosygnałowy zaproponowany dla niższych wartości temperatury pracy modułu. Wnioski płynące z konieczności zastosowania dwóch zmiennoprądowych modeli zastępczych zgadzają się z wynikami modelowania stałoprądowego. Temperatura pracy modułu $T_m = 45^\circ\text{C}$ w przybliżeniu odpowiada temperaturze otoczenia, w jakim pracuje moduł, równej $T_{amb} = 20^\circ\text{C}$. Jest to temperatura charakterystyczna dla standardowych warunków testowych STC (ang. *Standard Test Conditions*). W trakcie modelowania stałoprądowego zwrócono uwagę, że w tej temperaturze i przy natężeniu oświetlenia $G_{ipoa} = 800 \text{ W/m}^2$ składowa rekombinacyjna I_{S2} ciemnego prądu nasycenia zaczyna przewyższać wartość składowej dyfuzyjnej I_{S1} . Oznacza to, że w niższej temperaturze i przy mniejszym natężeniu oświetlenia w cienkowarstwowych modułach fotowoltaicznych typu CIGS przeważa proces dyfuzji, natomiast przy wzroście wartości powyższych dwóch parametrów meteorologicznych większą rolę w przewodzeniu prądu

elektrycznego odgrywa proces rekombinacji. Parametrem decydującym o charakterze ciemnego prądu nasycenia jest natężenie nasłonecznienia, którego zwiększająca się wartość powoduje szybki wzrost wartości fotoprądu I_ϕ przez zwiększenie tempa generacji i rekombinacji par elektron-dziura. W warunkach, gdy natężenie nasłonecznienia będzie niskie a temperatura pracy modułu wyższa od 45°C (bądź też odwrotnie), zgodnie z przyjętym modelem prąd ciemny płynący przez złącze $p-n$ będzie miał charakter rekombinacyjny.

W tabeli 5.2 przedstawiono parametry zmiennoprądowego układu zastępczego z rys. 5.4.9.

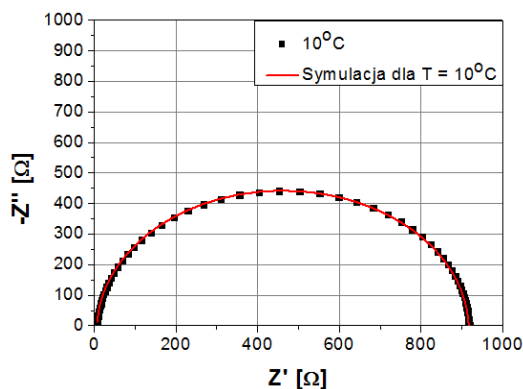
TABELA 5.2. Parametry elektrycznego modelu równoważnego z elementem stałofazowym

Parametr	$T_m = 10^\circ\text{C}$	$T_m = 20^\circ\text{C}$	$T_m = 30^\circ\text{C}$	$T_m = 40^\circ\text{C}$
$r_s [\Omega]$	6,67	6,226	5,803	5,418
$r_p [\Omega]$	910	801	713,7	637,7
$Q^0 [\text{S}\cdot\text{s}]^n$	$8,758\cdot 10^{-9}$	$8,455\cdot 10^{-9}$	$8,266\cdot 10^{-9}$	$8,164\cdot 10^{-9}$
$n [-]$	0,98229	0,98833	0,99356	0,99805

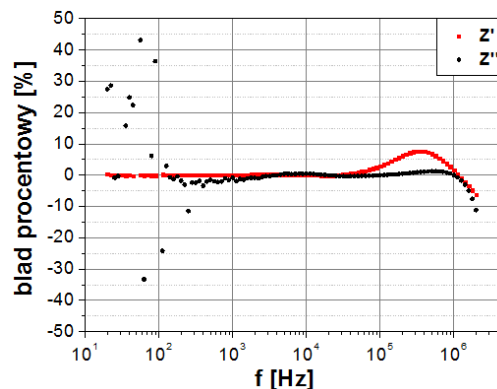
Na rys. 5.4.10 przedstawiono przykładową charakterystykę Nyquista modułu pracującego w temperaturze 10°C. Punkty odpowiadają tutaj danym pomiarowym, natomiast linia ciągła – wynik zastosowania zmodyfikowanego trójelementowego schematu zastępczego w procesie modelowania. Rys. 5.4.11 obrazuje błąd procentowy BP między zmierzonymi i zamodelowanymi wartościami składowej rzeczywistej i urojonej impedancji, przedstawiony w funkcji częstotliwości f :

$$BP = \frac{Z'(Z'')_{\text{zmierzone}} - Z'(Z'')_{\text{symulacja}}}{Z'(Z'')_{\text{zmierzone}}} \cdot 100\% \quad (5.16).$$

Wysoka wartość błędu wyznaczania składowej urojonej impedancji Z'' dla niskich częstotliwości jest najprawdopodobniej spowodowana różnicami w zakresie mierzonych składowych części impedancji (rys. 5.4.8).



Rys. 5.4.10. Charakterystyka Nyquista badanego cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego CIGS



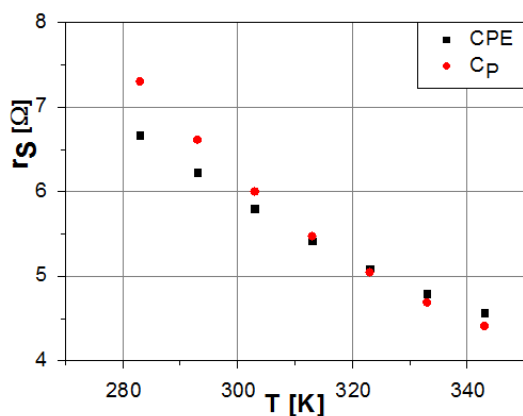
Rys. 5.4.11. Błąd procentowy wyznaczania wartości Z' i Z'' , wynikający z zastosowania zaproponowanego modelu równoważnego

W tabeli 5.3 przedstawiono wartości niepewności dopasowania parametrów wyjściowych zastępczego modelu równoważnego do parametrów wyznaczonych z danych pomiarowych metodą najmniejszych kwadratów w programie ZView2.

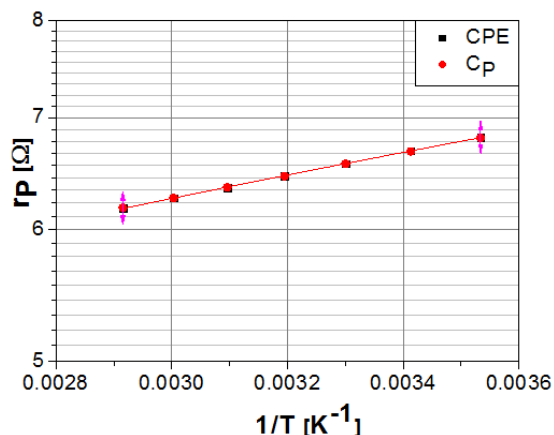
TABELA 5.3. Niepewność dopasowania zaproponowanego elektrycznego modelu równoważnego do danych zmierzonych

Parametr modelu	Niepewność pomiaru [%]
r_s	$6,553 \cdot 10^{-4}$
r_p	$9,5391 \cdot 10^{-5}$
Q^0	$9,3252 \cdot 10^{-4}$
n	$6,6291 \cdot 10^{-5}$

Na rys. 5.4.11-5.4.17 zamieszczono analizę zmian wartości poszczególnych elementów modelu równoważnego w zależności od temperatury modułu. Wartość rezystancji szeregowej r_s (rys. 5.4.11) maleje niemal dwukrotnie wraz ze wzrostem temperatury T_m , niezależnie od zastosowanego modelu równoważnego. Podobna sytuacja wystąpiła w przypadku modelu stałoprądowego w rozdziale czwartym. Różnica między wartościami R_s i r_s wynika z warunków przeprowadzonych pomiarów. W modelu stałoprądowym rozpatrywano rezystancje pasożytnicze modułów oświetlonych. W tej części rozdziału poświęconego analizie zmiennoprądowej, moduły nie były oświetlone. Zmiany rezystancji r_p , która zachowuje się w podobny sposób (rys. 5.4.12), są mniejsze. Jej wartość nie zależy od tego, który z modeli został zastosowany.

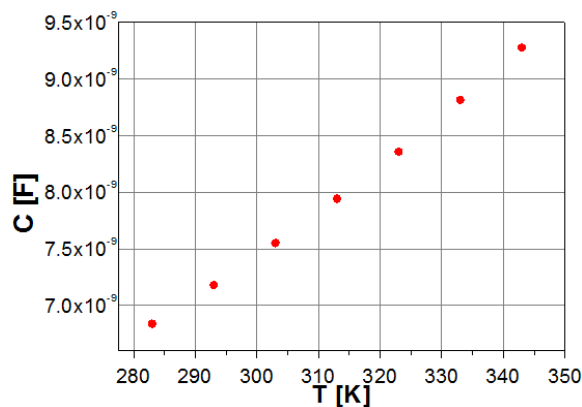


Rys. 5.4.11. Porównanie wartości rezystancji szeregowej r_s badanego cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego typu CIGS przy zastosowaniu obu modeli

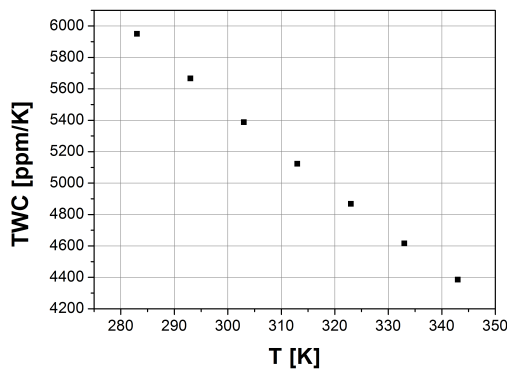


Rys. 5.4.12. Porównanie wartości rezystancji równoległej r_p badanego cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego typu CIGS przy zastosowaniu obu modeli

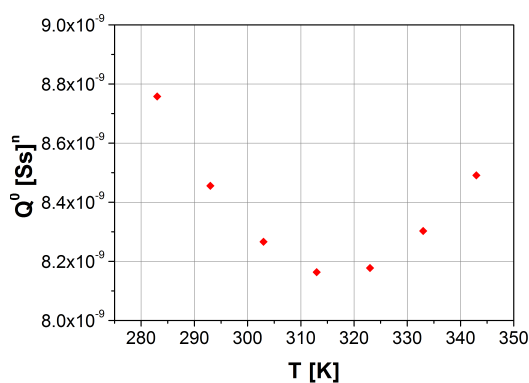
Powód, dla którego zmodyfikowany model (zawierający element stałofazowy) nie może być stosowany w całym dostępnym zakresie wartości temperatury pracy modułu T_m widoczny jest na rys. 5.4.16. Wartość parametru n , odpowiedzialnego za przesunięcie fazowe, po dojściu do wartości granicznej 1, przekracza ją. Jest to niezgodne z fizyką przyrządów półprzewodnikowych. Dlatego dla $T_m = 45^\circ\text{C}$ i wyższej element CPE zostaje zastąpiony zwykłym kondensatorem o pojemności C_p (rys. 5.4.13).



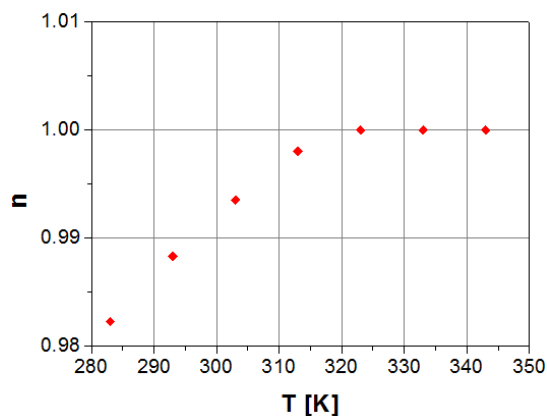
Rys. 5.4.13. Zmiana pojemności C_p pod wpływem zmian temperatury pracy modułu CIGS



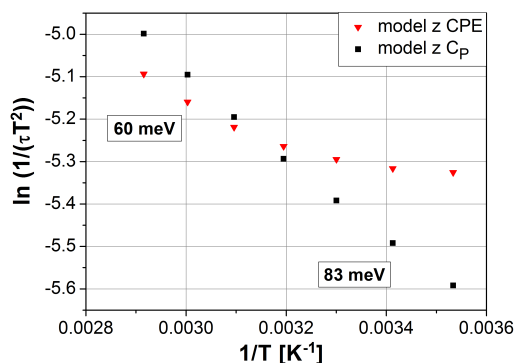
Rys. 5.4.14. Temperaturowy współczynnik pojemności kondensatora C_p



Rys. 5.4.15. Zmiana parametru Q^0 pod wpływem zmian temperatury pracy modułu CIGS (mająca interpretację fizyczną w temperaturze $T < 45^\circ\text{C}$)



Rys. 5.4.16. Charakter zmian współczynnika przesunięcia n modułu CIGS w zależności od zmiany wartości temperatury pracy



Rys. 5.4.17. Proste Arrheniusa pozwalające na określenie energii aktywacji poziomu pułkowego, wyznaczone dla obu zastosowanych modeli

Na rysunku 5.4.17 przedstawiono temperaturową zależność szybkości emisji elektronów z poziomów pułkowych, wyznaczoną z nachylenia prostych Arrheniusa (zmian parametrów sprawdzanego układu w funkcji temperatury pracy modułu) w zakresach temperatury, dla których modele są prawdziwe:

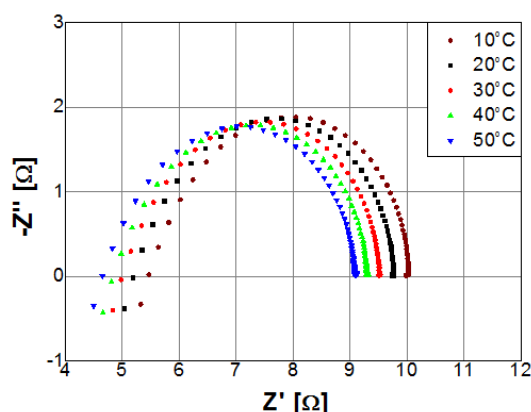
$$\tau_C = r_P \cdot C_P \quad (5.17),$$

$$\tau_{CPE} = \frac{r_P \cdot Q^0}{n} \quad (5.18).$$

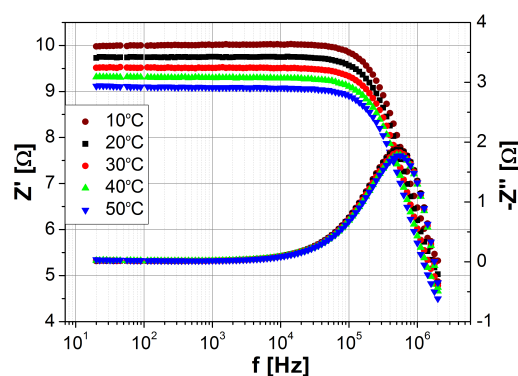
Wyniki pomiarów wskazują na istnienie płytkiego poziomu pułkowego o energii aktywacji poniżej 0,1 eV. Jest to wartość charakterystyczna dla płytkiego poziomu pułkowego (zlokalizowanego blisko pasma przewodnictwa) wychwytyującego elektrony mniejszościowe. Poziomy pułkowe o podobnych energiach aktywacji $E_A = 40 \div 140$ meV (w zależności od T_m) zostały opisane w [63], jednakże wartości te dotyczą modułów, w których warstwą absorbera był siarczek indu In_2S_3 . Metodą pomiaru fotopojemności

stacjonarnej wyznaczono energię aktywacji poziomu pułpkowego $E_A = 80 \div 100$ meV w $T_m = 180$ K [57, 68]. W zakresie temperatur możliwych do zastosowania w przypadku badań, jakie przeprowadziła autorka rozprawy, nie odnotowano w literaturze istnienia poziomów pułpkowych o otrzymanych energiach aktywacji. Powyższe analizy zostały opisane w [69].

Podobny cykl pomiarów przeprowadzono dla modułu, który oświetlony był światłem o natężeniu 1000 W/m^2 . Na rys. 5.4.18-5.4.19 przedstawiono charakterystyki częstotliwościowe, obrazujące jeden cykl pomiarów w całym dostępnym zakresie wartości temperatury.

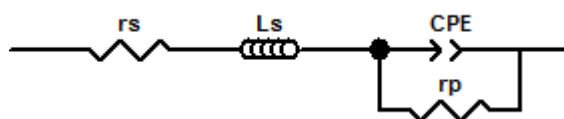


Rys. 5.4.18. Charakterystyki Nyquista oświetlonego cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego CIGS przy zmieniającej się wartości temperatury pracy modułu



Rys. 5.4.19. Charakterystyki Bodego oświetlonego cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego CIGS przy zmieniającej się wartości temperatury pracy modułu

Na podstawie analizy rys. 5.4.18-19 stwierdzono, że najodpowiedniejszym modelem zastępczym będzie schemat przedstawiony na rys. 5.4.20, gdyż pozwala on na najlepsze dopasowanie. Parametry modelu (dla temperatury $T = 20^\circ\text{C}$) przedstawiono w tabeli 5.4



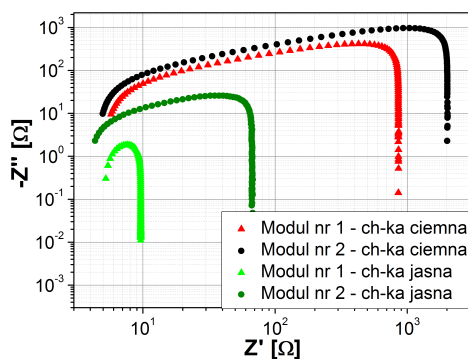
Rys. 5.4.20. Zmodyfikowany elektryczny model równoważny modułów oświetlonych

TABELA 5.4 Parametry elektrycznego modelu równoważnego z rys. 5.4.20 dla $T = 20^\circ\text{C}$

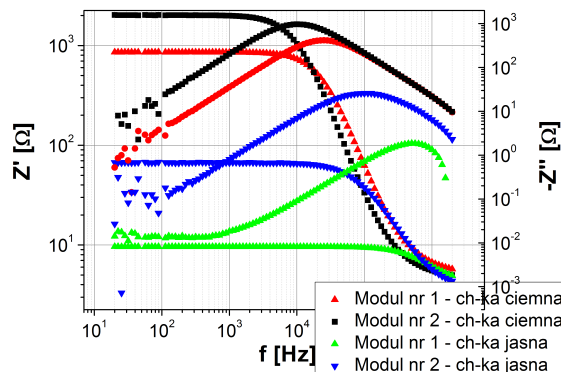
Parametr	Wartość parametru
r_s [Ω]	4,245
r_p [Ω]	5,51
Q^0 [$\text{S}\cdot\text{s}$] ⁿ	$9,9\cdot 10^{-8}$
n [-]	0,9422
L_s [H]	$1,65\cdot 10^{-7}$

Po dokładnej analizie uzyskanych parametrów stwierdzono, że indukcyjność, którą daje się zauważyć dla dużych częstotliwości na rys. 5.4.18-5.4.19, może być powodowana przez wyprowadzenia dołączone do modułów [70]. W celu zniwelowania wpływu indukcyjności, do dalszego modelowania parametrów użyto elektrycznego modelu równoważnego z rys. 5.4.9.

Porównując wartości parametrów z tabeli 5.2 i 5.4 można zauważyć wpływ zarówno temperatury jak i natężenia nasłonecznienia na wartość rezystancji równoległej r_p . Maleje ona ze wzrostem temperatury, zaś jej wartość drastycznie spada, gdy na moduł fotowoltaiczny zaczyna padać strumień fotonów. Jak wspomniano wcześniej, rezystancja upływu jest rezystancją równoległą do rezystancji obszaru złącza. Jest wynikiem występowania zjawisk powierzchniowych i defektów w regularnej strukturze złącza. Prąd płynący przez rezystancję upływu dodaje się do prądu płynącego przez idealne złącze p - n , powiększając jego wartość. Kiedy wartość rezystancji upływu zaczyna maleć, świadczy to o wzrastającej wartości prądu generacyjno-rekombinacyjnego w złączu p - n .



Rys. 5.4.20. Jasne i ciemne charakterystyki Nyquista obu badanych modułów CIGS

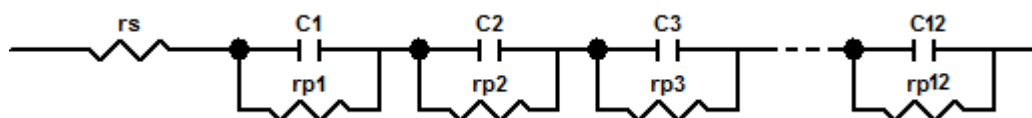


Rys. 5.4.21. Jasne i ciemne charakterystyki Bodego obu badanych modułów CIGS

Na rys. 5.4.21-5.4.22 dla porównania przedstawiono charakterystyki częstotliwościowe obu modułów zmierzone w temperaturze pracy 25°C, zarówno oświetlone, jak i nie oświetlone. Widoczny jest wyraźnie spadek wartości r_p . Nie odnaleziono przykładów podobnych porównań w publikacjach dotyczących pomiarów właściwości elektrycznych cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych metodą spektroskopii impedancyjnej.

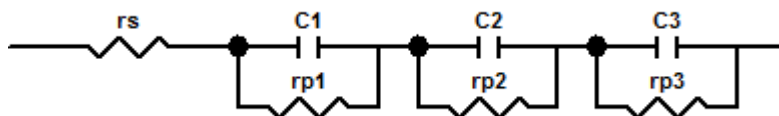
Opisane powyżej zastępcze modele elektryczne dotyczą cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego składającego się z 12 ogniw połączonych szeregowo. Wszystkie przedstawione zatem wyniki pomiarów widm impedancyjnych nieoświetlonego modułu dotyczą sytuacji, w której zmiennoprądowy schemat elektryczny przedstawia się jak na rys.

5.4.23, gdzie każde równoległe połączenie elementów RC odpowiada pojedynczemu idealnemu ogniwu słonecznemu – pojedynczemu złączu p - n .



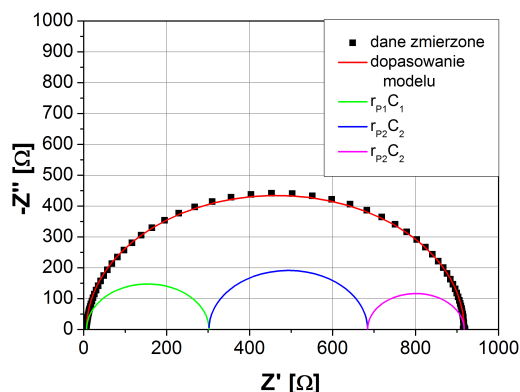
Rys. 5.4.23. Pełny elektryczny model równoważny modułu nieoświetlonego

Dla określonego przedziału temperatur ($T < 45^{\circ}\text{C}$) badany moduł opisany został modelem zastępczym zawierającym element stałofazowy. Ze względu na trudności w modelowaniu numerycznym, jakie niesie ze sobą rozpatrywanie tego typu elementu, do danych eksperymentalnych dopasowano model złożony z trzech elementów RC połączonych w szereg (rys. 5.4.24). Schemat ten nie ma odniesienia w rzeczywistości i nie odpowiada któremukolwiek z procesów fizycznych, które zachodzą w złączu p - n . Służy jedynie uproszczeniu analiz numerycznych, pozwalając na zastosowanie kilku elementów typu R i C, połączonych ze sobą w odpowiedniej konfiguracji.

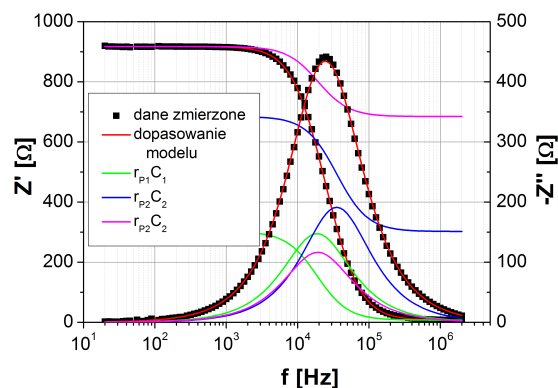


Rys. 5.4.24. Optymalny elektryczny model równoważny modułu nieoświetlonego przy temperaturze niższej od 45°C

Zastosowanie takiego modelu konieczne jest ze względu na strukturę badanego modułu. W procesie technologicznym najpierw wytwarzany jest moduł fotowoltaiczny, który następnie dzieli się na ogniwa [36]. Mimo niewielkiej grubości warstwy istnieje ryzyko nierównomiernego osadzania się poszczególnych warstw modułu, co skutkować będzie różną jakością poszczególnych ogniw i odmiennymi właściwościami elektrycznymi kolejnych złącz. Zaproponowany model dobrze wpasowuje się w zmierzone widmo impedancyjne w całym zakresie częstotliwości (rys. 5.4.25-5.4.26). Ze względu na szeregowe połączenie trzech elementów RC wyróżnić można trzy stałe czasowe.



Rys. 5.4.25. Zmierzone i zamodelowane charakterystyki Nyquista nieoświetlonego cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego CIGS



Rys. 5.4.26. Zmierzone i zamodelowane charakterystyki Bodego nieoświetlonego cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego CIGS

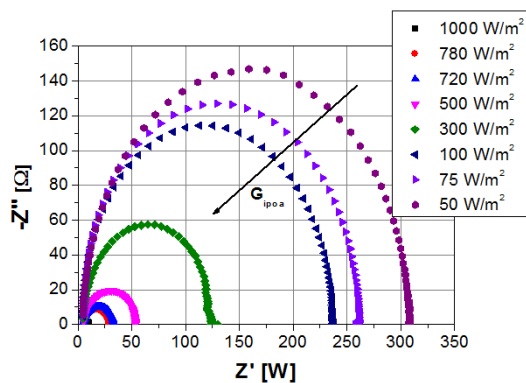
TABELA 5.5 Parametry elektrycznego modelu równoważnego z rys. 5.4.24 dla $T = 20^{\circ}\text{C}$

Parametr	Wartość parametru	Parametr	Wartość parametru
$r_s [\Omega]$	7,196	$r_{p2} [\Omega]$	382,4
$r_{p1} [\Omega]$	294,9	$C_2 [\text{F}]$	$1,1753 \cdot 10^{-8}$
$C_1 [\text{F}]$	$2,8781 \cdot 10^{-8}$	$r_{p3} [\Omega]$	232,7
$C_3 [\text{F}]$	$3,5483 \cdot 10^{-8}$		

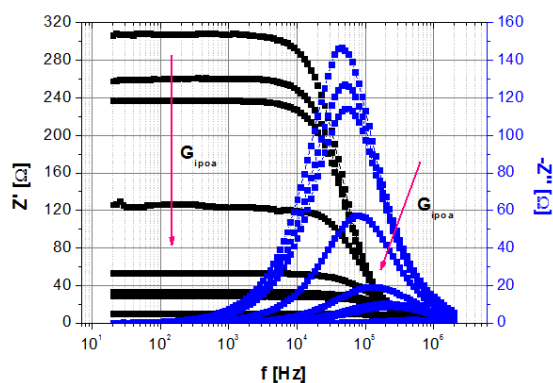
5.4.3. Pomiar charakterystyk impedancyjnych w funkcji natężenia oświetlenia

Zbadano zależność zmian widma impedancyjnego oświetlonych modułów typu CIGS od zmieniającej się wartości natężenia oświetlenia w całym dostępnym zakresie zmian tego parametru $50 \div 1000 \text{ W/m}^2$ – rys. 5.4.27-5.4.28. Pomiary wykonano przy amplitudzie sygnału wejściowego 100 mV.

Wraz ze zmianą natężenia strumienia fotonów zmienia się kształt charakterystyk częstotliwościowych. Przy małych wartościach natężenia nasłonecznienia wyniki eksperymentalne bardzo dobrze można zamodelować przy użyciu modelu trzelementowego przedstawionego na rys. 5.4.9. Dla dużych wartości natężeń nasłonecznienia pojawia się indukcyjność, która może być spowodowana przez wyprowadzenia dołączone do modułów [70], podobnie, jak miało miejsce w przypadku oświetlania modułów światłem o natężeniu $G_{ipoa} = 1000 \text{ W/m}^2$ przy badaniu zmian temperatury pracy modułu (rys. 5.4.29-5.4.30).

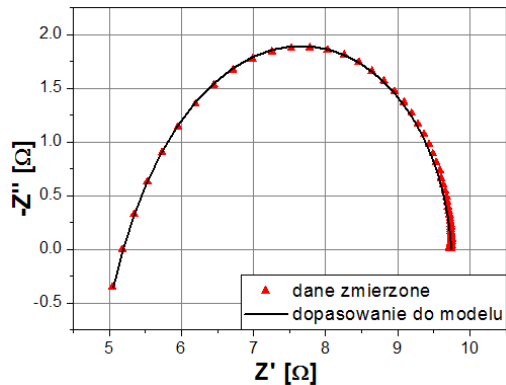


Rys. 5.4.27. Charakterystyki Nyquista badanego modułu CIGS w funkcji zmian natężenia oświetlenia G_{ipoa}

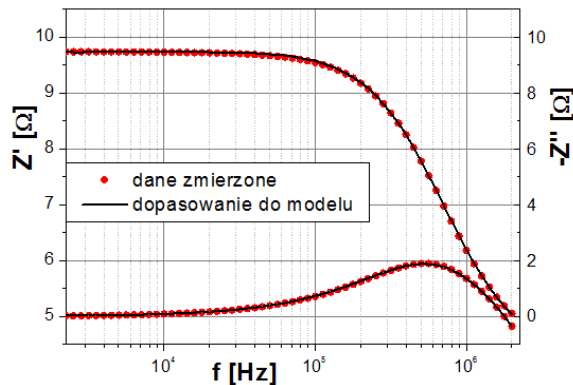


Rys. 5.4.28. Charakterystyki Bodego badanego modułu CIGS w funkcji zmian natężenia oświetlenia G_{ipoa}

Innym powodem indukowania się elementu może być zjawisko tunelowania optycznego bądź termicznego nośników przy wyższych wartościach natężenia nasłonecznienia (500 W/m^2 i większych) [71]. Zjawisko to zostało zaobserwowane w przypadku cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych CIGS [68, 72]. Złącze p - n tworzące moduł nie jest na tyle silnie domieszkowane, by umożliwić przejście nośnika ładunku elektrycznego między dnem pasma pasma walencyjnego absorbera a wierzchołkiem pasma przewodnictwa warstwy buforowej.



Rys. 5.4.29. Charakterystyki Nyquista oświetlonego modułu CIGS dla $G_{ipoa} = 1000 \text{ W/m}^2$

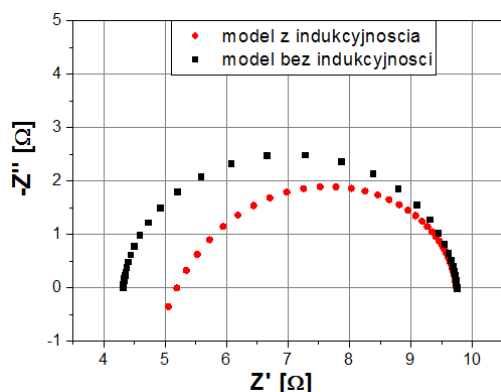


Rys. 5.4.30. Charakterystyki Bodego oświetlonego modułu CIGS dla $G_{ipoa} = 1000 \text{ W/m}^2$

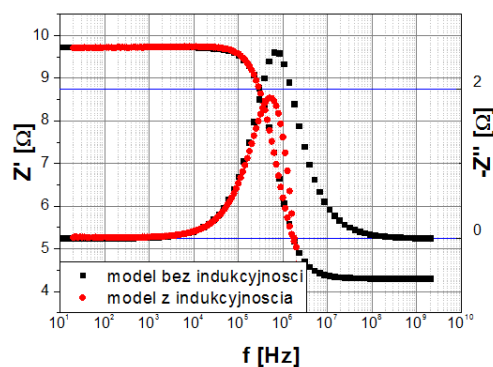
Jednak ze względu jednak na obecność licznych poziomów pułpkowych w obszarze wzbronionym, może dochodzić do sytuacji, gdzie mimo zakrzywienia pasm, stanowiącego dobrą barierę dla dziur mogących tunelować do stanów powierzchniowych, poziomy te mogą odegrać rolę etapów pośrednich tunelowania. Wówczas będzie to przyczyną, dla której wartość napięcia U_{OC} zostanie zredukowana przez zwiększającą się koncentrację domieszek w warstwie absorbera (porównywalną z koncentracją atomów półprzewodnika).

Dodatkowo, zaobserwować można także spłaszczenie charakterystyki Nyquista, które wskazuje na konieczność zastosowania elementu stałofazowego. W celu wyeliminowania efektu indukcyjności zastosowano układ zastępczy z rys. 5.4.9.

Na rys. 5.4.31-5.4.32 przedstawiono różnicę między omówionymi modelami. Wyraźnie widoczny jest wpływ indukcyjności doprowadzeń do modułów na ogólny kształt charakterystyk zarówno Nyquista jak i Bodego, co skutkuje zmianą parametrów elektrycznych modeli zmiennoprądowych (tabela 5.6).



Rys. 5.4.31. Charakterystyki Nyquista oświetlonego modułu CIGS dla $G_{ipoa} = 1000 \text{ W/m}^2$



Rys. 5.4.32. Charakterystyki Bodego oświetlonego modułu CIGS dla $G_{ipoa} = 1000 \text{ W/m}^2$.

TABELA 5.6 Parametry elektrycznego modelu równoważnego z rys. 5.4.9 dla $G_{ipoa} = 1000 \text{ W/m}^2$

Parametr	Wartość parametru
$r_s [\Omega]$	4,301
$Q^0 [\text{S-s}]^n$	$9,1412 \cdot 10^{-8}$
$n [-]$	0,94929
$r_p [\Omega]$	5,431

5.5. Wnioski

Eksperymentalne widma impedancyjne cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych CIGS, zmierzone przy amplitudzie sygnału wejściowego 100 mV w szerokim zakresie częstotliwości 20 Hz ÷ 1 MHz, natężenia nasłonecznienia 0 ÷ 1000 W/m² i temperatury pracy modułu 280 ÷ 330 K, zaaprobosymowano stosując zmiennoprądowy elektryczny model równoważny (złożony z trzech elementów: rezystancji szeregowej r_s , rezystancji równoległej r_p i kondensatora C), opisujący pracę złącza $p-n$ w warunkach dynamicznych.

Przy użyciu programu ZView2 dokonano szczegółowej analizy parametrów modelu. Stwierdzono, że:

1. Proponowany w literaturze model nie pozwala na otrzymanie dobrego dopasowania widm zasymulowanych do widm zmierzonych w temperaturach poniżej $T_m = 318$ K (45°C). Ze względu na zaobserwowane przesunięcie widm impedancyjnych, spowodowane zjawiskami dyfuzji i rekombinacji, zaproponowano zawierający element stałofazowy nowatorski elektryczny model równoważny, służący do analizy dynamicznej pracy badanych modułów CIGS.
2. Zaobserwowano pojawienie się indukcyjności w odpowiedzi elektrycznej badanych modułów w czasie zwiększania poziomu natężenia oświetlania padającego na powierzchnię modułu. Zjawisko to powiązano z możliwością tunelowania dziur przy użyciu poziomów pułapkowych jako etapów pośrednich w procesie tunelowania.
3. Wyodrębniono płytki poziom pułapkowy w warstwie absorbera o energii aktywacji $E_A = 60$ meV.

6. MODELOWANIE PARAMETRÓW FIZYCZNYCH

Niniejsza rozprawa dotyczy opracowania modelu opisującego zjawiska fizyczne w cienkowarstwowych modułach fotowoltaicznych typu II-(III)-VI, pracujących w warunkach naturalnych. W celu zbadania wpływu zewnętrznych warunków atmosferycznych, a zwłaszcza natężenia nasłonecznienia i temperatury pracy modułu na wyjściowe parametry elektryczne modułów opracowano elektryczne modele zastępcze, zarówno stało- jak i zmiennoprądowy. Celowe wydaje się krótkie uzasadnienie takiego postępowania. Efektem końcowym zastosowania tych modeli było wyznaczenie nieznanych parametrów materiałowych modułów pochodzących z projektów europejskich i użycie ich w programach do symulacji struktur fotowoltaicznych w celu weryfikacji zaproponowanych modeli fizycznych.

6.1. Podstawowe parametry materiałowe modułów typu CIGS

Poniżej przedstawiono najważniejsze właściwości materiałowe cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych typu II-(III)-VI z uwzględnieniem najnowszych danych literaturowych.

Stopy CuInSe_2 – CIS, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ – CIGS i CuGaSe_2 – CGS należą do grupy chalkopirytów – półprzewodników z prostą przerwą energetyczną [20], co oznacza, że minimum pasma przewodnictwa znajduje się w tym samym miejscu w pierwszej strefie Brillouina co wierzchołek pasma walencyjnego. W materiałach tego typu absorpcja i emisja fotonu nie wymagają udziału dodatkowego fononu optycznego. Dlatego prawdopodobieństwo absorpcji fotonu o energii większej lub równej wartości szerokości przerwy energetycznej jest bardzo duże.

Najważniejszym materiałem w ogniwie cienkowarstwowym jest warstwa absorbera, która odpowiada za absorpcję fotonów i generację nośników prądu elektrycznego. Warstwa ta składa się zazwyczaj z dwóch trójskładnikowych stopów: CuInSe_2 i CuGaSe_2 ze stosunkiem molowym $y = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ z zakresu od 0 do 1. Najefektywniejszą warstwę wykorzystywaną w fotowoltaice uzyskuje się dla $y = 0,11 \div 0,26$ [20]. Stop CuInSe_2 jest półprzewodnikiem o prostej przerwie energetycznej wynoszącej 1,01 eV (do ok. 1,65 eV w przypadku stopu CuGaSe_2) oraz o bardzo dużym współczynniku absorpcji $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dla fotonów o energiach 1,4 eV i większych [20].

6.1.1. Wartość przerwy energetycznej E_g

Wartość przerwy energetycznej E_g w klasycznych stopach trójskładnikowych AB_xC_{1-x} zmienia się w sposób nieliniowy, zgodnie z zależnością [73]:

$$E_g(x) = a + b \cdot x + c \cdot x^2 \quad (6.1)$$

lub

$$E_g(x) = E_g(0) + [E_g(1) - E_g(0) - c] \cdot x + c \cdot x^2 \quad (6.2),$$

gdzie $E_g(0)$ i $E_g(1)$ oznaczają odpowiednio wartości przerwy energetycznej dla parametru $x = 0$ i 1 półprzewodnikowych stopów trójskładnikowych, c – parametr wygięcia pasm. W klasycznych półprzewodnikowych stopach trójskładnikowych wartość parametru wygięcia pasm zwykle jest mniejsza od 1 eV i nie zależy od kompozycji stopu [73].

W przypadku stopów złożonych z czterech pierwiastków $AB_xC_{1-x}D$ (do których należy dwuselenek galowo-indowo-miedziowy $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$), mimo trudności związanych z kontrolą wzrostu warstw w procesie ich wytwarzania, istnieje duży stopień swobody przy doborze parametrów materiałowych. Wartość szerokości przerwy energetycznej i inne parametry, np. stała sieciowa określająca rodzaj struktury krystalograficznej materiału, mogą być kontrolowane oddzielnie. Wartość energii dna pasma przewodnictwa rośnie wraz ze spadkiem parametru x . Oszacowanie wartości E_g w stopie czteroskładnikowym może być dokonane dzięki interpolacji odpowiednich wartości związków potrójnych.

Minemoto i inni w pracy [74] zaproponowali wielomianowy opis zależności wartości przerwy energetycznej E_g dwóch warstw, CIGS i OVC, w funkcji molowego stosunku dwóch pierwiastków: galu i indu $y \equiv Ga/(In + Ga)$. Zabieg taki pozwala na zredukowanie stopnia wielomianu i uproszczenie obliczeń:

$$\text{OVC:} \quad E_g(y) = 1,193 + 0,415 \cdot y + 0,24 \cdot y^2 \quad (6.3),$$

$$\text{CIGS:} \quad E_g(y) = 1,001 + 0,421 \cdot y + 0,244 \cdot y^2 \quad (6.4).$$

W podobny sposób wartość E_g w stopie CIGS została opisana w [75]:

$$E_g(y) = 1,010 + 0,459 \cdot y + 0,167 \cdot y^2 \quad (6.5).$$

W tabeli 6.1 przedstawiono, jak zmienia się szerokość pasma energetycznego w warstwie CIGS w zależności od parametru y na podstawie (6.4) i (6.5).

TABELA 6.1 Wartości przerwy energetycznej E_g w warstwie CIGS, wyznaczone na podstawie zależności literaturowych

Zależność:	E_g [eV] dla $y = 0$	E_g [eV] dla $y = 0,25$	E_g [eV] dla $y = 0,5$	E_g [eV] dla $y = 0,75$	E_g [eV] dla $y = 1$
(6.4)	1,001	1,135	1,28	1,448	1,636
(6.5)	1,010	1,131	1,28	1,463	1,675

Wartość przerwy energetycznej E_g pozostałych warstw wchodzących w skład cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych CIGS przedstawiono w tabeli 6.2 [20,76-79]:

TABELA 6.2 Wartości przerwy energetycznej E_g warstw wchodzących w skład cienkowarstwowego ogniwa fotowoltaicznego CIGS

Warstwa	E_g [eV]
Tlenek cynku, ZnO	3,2 ÷ 3,35
Siarczek kadmu, CdS	2,4 ÷ 2,45

W pracy zbadano istniejące w literaturze dotyczące cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych zależności wyznaczania wartości szerokości przerwy energetycznej warstwy CIGS. Na podstawie analizy prostych Arrheniusa, wykreślonych dla zaprezentowanych w rozdziale 4 stałoprądowych zastępczych modeli elektrycznych – rys. 4.5.6 i 4.5.8-9 wyznaczono wartości szerokości przerwy energetycznej E_g badanych modułów (rys. 4.5.14). Zauważono wzrost wartości E_g i wzrost udziału prądu rekombinacyjnego (obrazowanego przez I_{S2}) w sumarycznym ciemnym prądzie nasycenia wraz ze wzrostem globalnej wartości natężenia nasłonecznienia G_{ipoa} . Wskazywać to może na rosnący udział centrów rekombinacyjnych przez nasycanie się poziomów pułapkowych wraz ze wzrostem gęstości strumienia fotonów. Otrzymane przy użyciu modelu dwudiodowego wartości szerokości przerwy energetycznej odpowiadają wartościom E_g z zakresu charakterystycznego dla modułów fotowoltaicznych CIGS.

Zbadano także podstawowe ograniczenia sprawności, jaką mogą uzyskać moduły fotowoltaiczne, związane z zachodzącymi w nich procesami rekombinacyjnymi [80]. Wynikiem tych ograniczeń są wartości wyjściowych parametrów elektrycznych, takich jak prąd zwarcia I_{SC} , napięcie ogniwa rozwartego U_{OC} , współczynnik wypełnienia FF i sprawność konwersji energii słonecznej na elektryczną η . Szczególnie dwa pierwsze

parametry określają w sposób bezpośredni możliwą do uzyskania sprawność η i, pośrednio, szerokość przerwy energetycznej E_g [81]:

$$qU_{OC} = E_g + kT \ln \left[\left(\frac{h^3 c^2}{2\pi kT} \right) \left(\frac{J_{SC}}{qE_g^2} \right) \right] \quad (6.6)$$

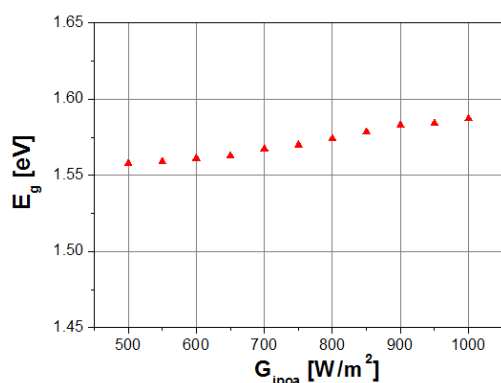
gdzie: h – stała Plancka, c – prędkość światła w próżni, J_{SC} – gęstość prądu zwarciovego.

Równanie (6.6) po przekształceniu przyjmuje postać:

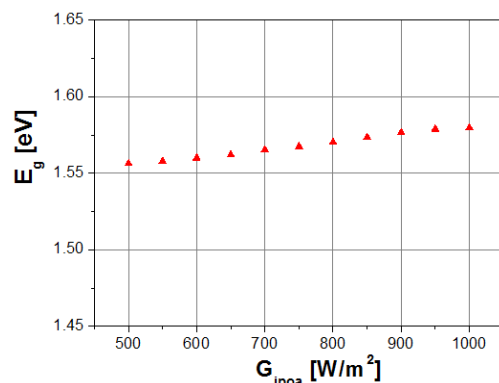
$$E_g^2 \exp \left(\frac{qU_{OC} - E_g}{kT} \right) = \left(\frac{h^3 c^2}{2\pi kT} \right) \left(\frac{J_{SC}}{q} \right) \quad (6.7)$$

Porównano wartości szerokości przerwy energetycznej złącza p - n pojedynczego ogniwa w jednym z komercyjnych modułów (ST40 firmy Shell Solar), wynoszącej ok. 1,1 eV (ze względu na zerowy/niski udział galu w warstwie absorbera). Wyznaczona z zależności (6.7) i wyjściowych parametrów elektrycznych tego modułu szerokość przerwy energetycznej E_g wynosi $1,57 \pm 0,01$ eV w całym zakresie rozważanych wartości globalnego natężenia nasłonecznienia (rys. 6.1.1). Zaobserwowany błąd należy powiązać z nieuwzględnionymi w zależności (6.6) stratami U_{OC} , spowodowanymi dodatkowymi mechanizmami rekombinacji zachodzącymi w warstwie absorbera i procesami generacyjno-rekombinacyjnymi, związanymi z centrami pułapkowymi w obszarze przerwy energetycznej.

Dodatkowo przeanalizowano elektryczne dane wyjściowe i zasadność stosowania wyrażenia (6.7) w przypadku modułu referencyjnego, wykonanego z krystalicznego krzemu (rys. 6.1.2).



Rys. 6.1.1. Szerokość przerwy energetycznej E_g modułu ST40 (CIGS), wyznaczona na podstawie zależności (6.7)

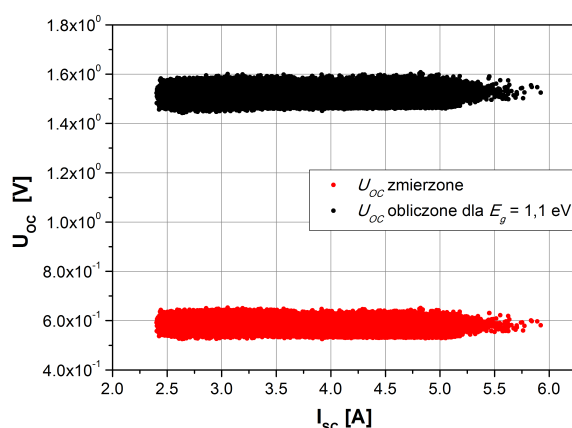


Rys. 6.1.2. Szerokość przerwy energetycznej E_g modułu krzemowego, wyznaczona na podstawie zależności (6.7)

W przypadku obu modułów spodziewano się wartości E_g ok. 1,1 eV. Z analizy rysunków 6.1.1 i 6.1.2 widoczne jest przesunięcie rzędu 0,45 eV w stronę większych wartości E_g . Ze względu na nieznaną wartość E_g modułu CIGS, oszacowano wartości parametru U_{OC} modułu referencyjnego według odpowiednio przekształconej zależności (6.6) dla spodziewanej wartości $E_g = 1,1$ eV:

$$U_{OC} = \frac{E_g + kT \ln \left[\left(\frac{h^3 c^2}{2\pi kT} \right) \cdot \left(\frac{J_{SC}}{qE_g^2} \right) \right]}{q} \quad (6.8)$$

Wartości napięcia ogniwa rozwartego zmierzone i obliczone z zależności (6.8) przedstawiono na rys. 6.1.3. Zgodnie z wcześniejszymi przypuszczeniami, zmierzona wartość U_{OC} (dla $E_g = 1,1$ eV) jest ponad dwukrotnie mniejsza od wartości wyznaczonej ze wzoru (6.8). Wobec tego powyższy model nie może zostać uznany za poprawny [82].

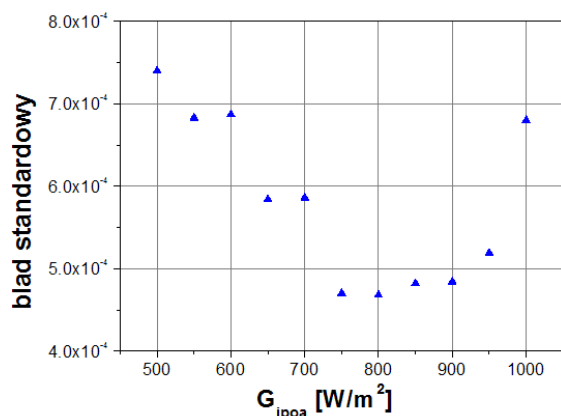


Rys. 6.1.3. Porównanie wartości napięcia ogniwa rozwartego U_{OC} – zmierzonej (kolor czerwony) i obliczonej (kolor czarny) w funkcji prądu zwarcowego I_{SC} modułu krzemowego

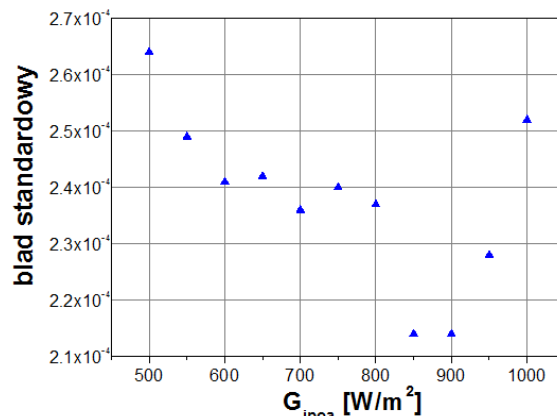
Dla każdej wartości E_g (z przedstawionych na rys. 6.1.1-6.1.2), w celu sprawdzenia poprawności obliczeń, wyznaczono dodatkowo błąd standardowy (SE), zgodnie z zależnością:

$$SE = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (6.9)$$

gdzie: $\hat{\sigma}$ – estymowana wartość odchylenia standardowego σ użytej metody, n – liczba badanych krzywych $I-U$ [76]. Na rys. 6.1.4 i 6.1.5 przedstawiono wartości błędów standardowych wyznaczania szerokości przerwy energetycznej złącza $p-n$ obu badanych modułów. Ponieważ prawdziwa wartość błędu standardowego jest nieznana, jako błąd standardowy przyjęto odchylenie standardowe dla rozkładu średniej z próby.



Rys. 6.1.4. Błąd standardowy wyznaczania szerokości przerwy energetycznej E_g modułu ST40 (CIGS)



Rys. 6.1.5. Błąd standardowy wyznaczania szerokości przerwy energetycznej E_g referencyjnego modułu krzemowego

Obliczenia przeprowadzono precyzyjnie i wydają się one być wiarygodnymi. Metoda ta jednak, ze względu na zaobserwowany błąd przesunięcia, nie powinna zostać użyta do wyznaczenia wartości szerokości przerwy energetycznej E_g , która mogłaby posłużyć do dalszej analizy numerycznej. Chociaż w warunkach laboratoryjnych zaprezentowana metoda pozwala na uzyskanie wiarygodnych informacji [80], w przypadku analizy danych uzyskanych w warunkach naturalnych nie można jej uznać za wiarygodną. Dlatego przy modelowaniu parametrów fizycznych zdecydowano się na wykorzystanie wartości E_g wyznaczonych z dwudiodowego stałoprądowego zastępczego modelu elektrycznego, przedstawionego w rozdziale 4.

6.1.2. Powinowactwo elektronowe χ

Powinowactwo elektronowe χ jest to wartość energetyczna efektu towarzyszącego powstaniu ujemnego jonu (anionu) przez przyłączenie elektronu do atomu lub cząsteczki. W pośredni sposób jest także miarą elektroujemności pierwiastków, wchodzących w skład stopu.

Specyficzne właściwości cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych CIGS mogą wynikać między innymi z dużej wartości elektroujemności selenu (Se) w porównaniu

do atomów Cu, In i Ga. Elektroujemność określa skłonność pierwiastka do pobierania bądź oddawania elektronów. Duża elektroujemność jest cechą charakterystyczną niemetalu. Metale natomiast charakteryzuje mała elektroujemność. Elektroujemność rośnie w okresie i maleje w grupie ze wzrostem liczby atomowej.

Prawidłowości te są konsekwencją budowy atomów. Różnice elektroujemności w obrębie grupy wynikają z odległości dzielącej jądro od powłoki walencyjnej, na której ma się pojawić nowy elektron. Im bliżej jądra znajduje się powłoka walencyjna, tym łatwiej wprowadzić na nią elektron. W teorii wiązań chemicznych zachodzi często konieczność stwierdzenia, który z dwóch pierwiastków tworzących związek jest bardziej elektroujemny. Podane wyżej reguły pozwalają na ustalenie różnicy, jeżeli oba pierwiastki stoją w tym samym okresie tablicy okresowej bądź w tej samej grupie. Nie można jednak na ich podstawie porównywać elektroujemności pierwiastków należących do różnych grup i różnych okresów [83].

Elektroujemność pierwiastków jest często zależna od układu atomów w danym związku, ich stopnia utlenienia, przyjętej w danym momencie hybrydyzacji. Dość często zdarza się, że wiązania polaryzują się odwrotnie, niż to wynika z formalnej elektroujemności związanych pierwiastków. Mimo to zaproponowano wiele sposobów, aby ilościowo zdefiniować ogólną elektroujemność pierwiastków. Pierwszą propozycją była empiryczna skala Paulinga oparta na doświadczalnych wielkościach termodynamicznych. Miara różnicy elektroujemności pierwiastków A i B w skali Paulinga jest różnica energii wiązania heterojądrowego A-B i średniej energii wiązań homojądrowych A-A i B-B. Z czasem stwierdzono, że jest to skala mało precyzyjna i prowadzi do błędnych wniosków. Kolejnym rozwiązaniem była skala zaproponowana przez Allreda, który obliczył elektroujemność na podstawie liczby atomowej i efektywnego promienia walencyjnego atomów. Różnice między skalą Allreda i Paulinga dochodzą do 0,5 eV. Jednak uszeregowanie pierwiastków w obu skalach jest identyczne i jedną skalę można przeliczać na drugą według dość prostego wzoru [83]:

$$AR = 0,744 + \frac{0,359 \cdot Z}{r^2} \quad (6.10)$$

gdzie AR oznacza wartość elektroujemności pierwiastka w skali Allreda, Z – całkowity ładunek wszystkich elektronów w atomie, r – odległość między elektronami walencyjnymi a jądrem atomu (tzw. promień walencyjny), Z/r^2 – wartość elektroujemności pierwiastka w skali Paulinga.

Skalą biorącą pod uwagę rzeczywisty stan atomu w danej cząsteczce, a więc liczbę i rodzaj wiązań, w jakich uczestniczy atom w danym momencie, jest skala Millikena. W skali tej jednak pierwiastki mają zmienną elektroujemność, zależną od sytuacji. Jest więc ona trudna do stosowania w praktyce. W tabeli 6.3 porównano wartości elektroujemności pierwiastków wchodzących w skład warstwy CIGS, podane w skali Paulinga i Allreda.

TABELA 6.3 Porównanie wartości elektroujemności pierwiastków wchodzących w skład cienkowarstwowego ogniwa fotowoltaicznego CIGS

	Miedź (Cu)	Ind (In)	Gal (Ga)	Selen (Se)
Elektroujemność w skali Paulinga [eV]	1,90	1,78	1,81	2,55
Elektroujemność w skali Allreda [eV]	1,43	1,38	1,39	1,66

Minemoto i inni w pracy [74] zaproponowali, podobnie jak w przypadku E_g , opis wielomianowy zależności wartości powinowactwa elektronowego χ dwóch warstw, CIGS i OVC, od stosunku molowego dwóch pierwiastków: galu i indu $y \equiv \text{Ga}/(\text{In} + \text{Ga})$:

$$\text{OVC:} \quad \chi(y) = 4,37 - 0,415 \cdot y - 0,240 \cdot y^2 \text{ [eV]} \quad (6.11)$$

$$\text{CIGS:} \quad \chi(y) = 4,35 - 0,421 \cdot y - 0,244 \cdot y^2 \text{ [eV]} \quad (6.12)$$

W pozostałych źródłach literaturowych, m.in. [25, 84], wartość powinowactwa elektronowego χ warstwy CIGS przyjmuje wartości z przedziału $\chi = 3,7 \div 4,55 \text{ eV}$.

6.1.3. Przenikalność elektryczna względna ε_s

Przenikalność elektryczna ε jest wielkością fizyczną charakteryzującą właściwości elektryczne ośrodka. Jest ona równa stosunkowi indukcji pola elektrycznego do natężenia tego pola. W celu określenia przenikalności elektrycznej badanego ośrodka stosuje się pojęcie przenikalności elektrycznej względnej ε_s , która określa, ile razy przenikalność ośrodka jest większa od przenikalności elektrycznej próżni. W przypadku cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego do stworzenia bazy parametrów materiałowych konieczne jest podanie wartości przenikalności elektrycznych względnych każdej z warstw tworzących ten moduł. W większości publikacji [74-75, 79], dotyczących pomiarów i optymalizacji parametrów

materiałowych ogniw/modułów typu CIGS, przenikalności elektryczne względne poszczególnych warstw struktury przyjmują wartości przedstawione w tabeli 6.4.

TABELA 6.4. Wartości przenikalności elektrycznej względnej ϵ_s warstw wchodzących w skład cienkowarstwowego ogniw fotowoltaicznego CIGS

Warstwa:	ϵ_s
Tlenek cynku ZnO	7,9
Siarczek kadmu CdS	8,9
Warstwa OVC	13,5
CIGS	13,5

6.1.4. Masa efektywna m^*

Dla ciał znajdujących się w polu sił, w szczególności dla elektronów i dziur w półprzewodnikach, odpowiednikiem masy jest masa efektywna. Stosując masę efektywną w równaniach ruchu automatycznie uwzględnia się obecność pola bez potrzeby jego dokładnej analizy [83].

W klasycznych stopach półprzewodnikowych wartość efektywnej masy elektronu m_e^* zmniejsza się wraz ze spadkiem wartości energii przerwy energetycznej. Obecność periodycznego pola potencjału zmienia właściwości elektronów, przez co masa elektronu różni się od masy elektronu swobodnego w próżni $m_0 = 9,1094 \cdot 10^{-31}$ kg [85]. W periodycznym polu potencjału elektron/dziura znajdujące się w polu elektrycznym są przyspieszane względem sieci tak, jakby miały odpowiednią masę efektywną m^* [86].

Dla przezroczystej warstwy tlenku cynku ZnO Minemoto [74] podają wartość masy efektywnej elektronów $m_e^* = 0,32 \cdot m_0$ i wartość masy efektywnej dziur $m_h^* = 0,23 \cdot m_0$. Piprek w swojej książce [87] podaje wartości mas efektywnych elektronów i dziur w warstwie buforowej z siarczku kadmu CdS, odpowiednio $m_e^* = 0,21 \cdot m_0$ i $m_h^* = 1,02 \cdot m_0$. W przypadku materiałów półprzewodnikowych o prostej przerwie energetycznej, a do takich należy stop CIGS, masa efektywna elektronu powinna być w przybliżeniu proporcjonalna do szerokości przerwy energetycznej E_g [86]. W źródłach literaturowych podaje się różne wartości masy efektywnej elektronów m_e^* i dziur m_h^* . W celu ułatwienia obliczeń numerycznych, wartości m_e^* i m_h^* często przyjmowane są jako równe masom swobodnych elektronów/dziur [77, 79] Autorzy [74] podają odmienne wartości – odpowiednio, $m_e^* = 0,09 \cdot m_0$ dla elektronów i $m_h^* = 0,73 \cdot m_0$ dla dziur.

6.1.5. Przewodność cieplna κ

Wyróżnia się trzy podstawowe sposoby transportu energii cieplnej w materiałach o temperaturze różnej od 0 K. Należą do nich radiacja, konwekcja oraz przewodnictwo. Przewodnictwo cieplne polega na liniowym przekazywaniu energii między sąsiadującymi ze sobą cząstkami. Stała materiałowa, opisująca zdolność danej substancji do przewodzenia ciepła, to przewodność cieplna κ . W sieci krystalicznej półprzewodnika energia cieplna przekazywana jest przez drgania tej sieci. Przewodność cieplna wyrażana jest w [W/mK]. W przypadku jednowymiarowym, który rozpatrywany będzie w dalszej części rozdziału, równanie transportu ciepła, wykorzystujące przewodność cieplną danego stopu półprzewodnikowego, określone jest zależnością [25]:

$$\Phi = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \left[\frac{W}{m^2} \right] \quad (6.13),$$

gdzie Φ oznacza gęstość strumienia ciepła [W/m²], T – temperatura pracy złącza, x – grubość warstwy, $\partial T/\partial x$ – gradient zmian temperatury.

Dla warstw tlenku cynku ZnO i siarczku kadmu CdS wartość współczynnika przewodności cieplnej κ wynosi odpowiednio 23 i 20 W/mK [73]. Dla warstwy CIGS $\kappa = 37$ W/mK [25]. W porównaniu z modułami wykonanymi z multikrystalicznego krzemu, którego przewodność cieplna waha się w granicach 80 ÷ 130 W/mK [20] (w zależności od technologii wykonania ogniwa), jest to wartość niska. Wiąże się to z polikrystaliczną budową ogniw fotowoltaicznych CIGS, gdzie na granicach ziaren następuje zmniejszenie przewodnictwa cieplnego przez zwiększenie rezystancji termicznej elementu. Wysoka wartość współczynnika κ oznacza, że ciepło generowane w czasie pracy złącza p - n zostanie odprowadzone do otoczenia i temperatura pracy złącza będzie niższa.

6.1.6. Koncentracja nośników nadmiarowych N_D, N_A

Niektóre domieszki i niedoskonałości sieci krystalicznej mają znaczny wpływ na właściwości elektryczne półprzewodnika. W związkach półprzewodnikowych odchylenie od stechiometrii jednego ze składników działa jak domieszka. Półprzewodnik taki staje się półprzewodnikiem niestechiometrycznym [86]. Każdorazowe wprowadzenie domieszki – celowe bądź niezamierzone – powoduje małe zaburzenie sieci krystalicznej.

W cienkowarstwowych modułach fotowoltaicznych typu CIGS najważniejszą warstwą w strukturze jest warstwa absorbera, półprzewodnika o przewodnictwie typu p . Domieszka akceptorowa w obszarze typu p sprawia, że koncentracja dziur w tym obszarze jest większa niż elektronów. Sprawia to, że przewodzenie prądu odbywa się przez mechanizm przewodnictwa dziurowego.

Sam proces domieszkowania warstwy CIGS jest kontrolowany przez wewnętrzne defekty struktury. Jeśli omawiany materiał czteroskładnikowy jest ubogi w miedź (Cu) i w trakcie procesu technologicznego wzrostu warstw wygrzewany jest w atmosferze wyższej od ciśnienia pary selenu (Se), wzrasta jego konduktywność. Bogaty w miedź materiał z niedoborem selenu dąży do przewodnictwa typu n . Brak atomów (wakans) selenu V_{Se} w strukturze krystalograficznej jest uważany za akceptor kompensujący, zmniejszający poziom koncentracji nośników domieszkowych. Wakans miedzi V_{Cu} stanowi dominujący akceptor w ubogim w miedź materiale CIGS.

W źródłach literaturowych podawane są różne wartości koncentracji nośników, zazwyczaj na poziomie $N_A=N_D=10^{15}-10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [74-75, 77, 79].

6.1.7. Ruchliwość nośników μ

Ruchliwość nośników prądu elektrycznego μ jest wielkością fizyczną, opisującą przewodnictwo elektryczne w materiałach półprzewodnikowych. Wielkość ta wyraża związek między prędkością dryftu (unoszenia) v_{th} tych nośników i zewnętrznym polem elektrycznym E , które ten ruch wywołuje. Ruchliwość nośników prądu jest parametrem zależnym od koncentracji domieszek i temperatury materiału – w tym wypadku temperatury pracy złącza.

Zależność ruchliwości elektronów od natężenia pola elektrycznego przedstawia się wzorem [58]:

$$\mu = \frac{v_{th}}{E} = \frac{qt_{zd}}{2m^*} [\text{m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (6.14),$$

gdzie t_{zd} – średni czas między dwoma zderzeniami, v_{th} – prędkość dryftu termicznego, E – natężenie pola elektrycznego.

Ze wzrostem koncentracji domieszek ruchliwość nośników zmniejsza się, zaś jej maksimum przesuwa ku wyższej temperaturze. Ruchliwość elektronów jest większa

niż ruchliwość dziur. Spowodowane jest to głównie większą masą efektywną dziur. Ruchliwość nośników zależy również od natężenia zewnętrznego pola elektrycznego, ale tylko wówczas, gdy natężenie jest duże. Wówczas nośniki uzyskują prędkość dryftu porównywalną z prędkością w ruchu chaotycznym. Zależność ruchliwości od temperatury jest nieliniowa.

Kwestią dyskusyjną pozostaje wyznaczenie optymalnych wartości ruchliwości nośników prądu w cienkowarstwowych modułach fotowoltaicznych. Różne źródła literaturowe podają różne wartości tych parametrów strukturalnych. Minemoto [74] zakłada, że we wszystkich warstwach modułu fotowoltaicznego typu CIGS ruchliwość elektronów wynosi $\mu_e = 0,004 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, a ruchliwość dziur $\mu_h = 0,001 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Dhingra [77] przyjmuje, że ruchliwości obu rodzajów nośników prądu elektrycznego są sobie równe i wynoszą $\mu_e = \mu_h = 0,005 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Gloecker, który przygotował bazę materiałową do symulacji komputerowych działania tego typu modułów [84], określił wartość ruchliwości elektronów równą $\mu_e = 0,01 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ i ruchliwości dziur $\mu_h = 0,0025 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. W niniejszej pracy posłużono się wartościami określonymi w [84].

6.1.8. Czas życia nośników mniejszościowych τ

Czas życia nośników mniejszościowych τ można zdefiniować jako przedział czasu, w którym koncentracja nośników nadmiarowych maleje e -krotnie [59]:

$$\tau = \frac{1}{rn_{n0}} \quad (6.15),$$

gdzie r – współczynnik proporcjonalności, n_{n0} – koncentracja równowagowa elektronów w półprzewodniku typu n .

Rekombinacja, która zachodzi w cienkowarstwowych modułach fotowoltaicznych CIGS, może być opisana modelem W. Shockleya, W.T. Reada i R.N. Halla – jest to tzw. model SRH [88]. Czas życia nośników mniejszościowych jest kontrolowany przez gęstość stanów pułapkowych, nie zaś przez koncentrację nośników większościowych (jak to ma miejsce w przypadku procesu rekombinacji bezpośredniej) [89]. Przez stany pułapkowe (inaczej zwane centrami generacyjno-rekombinacyjnymi) rozumie się pułapki elektronowe i dziurowe obecne w obszarze pasma zabronionego. Swobodne elektrony wędrujące przez kryształ mogą trafić w sąsiedztwo zlokalizowanych zaburzeń sieci

krystalicznej i zostać przez nie schwytane. Pozbywają się przy tym nadmiaru energii (np. przez promieniowanie) i stają się pułapką elektronową. Te pułapki występują w półprzewodnikach typu n , leżą znacznie poniżej dna pasma przewodnictwa i znacznie powyżej wierzchołka zapełnionego pasma, przy czym zazwyczaj poziomy te nie są obsadzone. Pułapki dziurowe występują w półprzewodniku typu p . Tworzą je zlokalizowane elektronowe poziomy energetyczne, które normalnie obsadzone są elektronami. Swobodna dziura trafiająca w sąsiedztwo takiego zlokalizowanego zaburzenia może zniknąć, bowiem elektron znajdujący się na tym obsadzonym poziomie energetycznym może przejść na wolne miejsce w paśmie walencyjnym, pozbywając się przy tym nadmiaru energii. Poziomy akceptorowe i donorowe (spowodowane przez domieszki odpowiedniego typu) nie są takimi pułapkami.

Zależności określające wartości czasów życia nośników mniejszościowych wyglądają następująco [37]:

$$\tau_e = (v_{th} \sigma_e N_t)^{-1} \text{ dla elektronów w półprzewodniku typu } p \quad (6.16),$$

$$\tau_h = (v_{th} \sigma_h N_t)^{-1} \text{ dla dziur w półprzewodniku typu } n \quad (6.17),$$

gdzie σ_e i σ_h – przekrój na wychwyt elektronów i dziur, v_{th} – prędkość termiczną nośników, N_t – koncentrację stanów pułapkowych według modelu SRH.

Sens fizyczny wzorów (6.16) i (6.17) zawiera się w założeniu, że czas życia nośników mniejszościowych jest odwrotnością częstości wychwyty nośników przez centra generacyjno-rekombinacyjne. Częstość wychwyty nośników jest wprost proporcjonalna do koncentracji stanów pułapkowych, szybkości ruchu cieplnego nośników oraz przekroju skutecznego na wychwyt nośników, określającego jak blisko centrum generacyjno-rekombinacyjnego musi się znaleźć nośnik, aby zostać schwytanym.

Minemoto i in. [74] podają następujące czasy życia nośników mniejszościowych:

- w warstwie tlenku cynku ZnO: $\tau_e = 5 \cdot 10^{-8}$ s, $\tau_h = 5 \cdot 10^{-9}$ s,
- w warstwie CIGS: $\tau_e = 1 \cdot 10^{-8}$ s, $\tau_h = 5 \cdot 10^{-8}$ s.

Gloecker w opracowanej bazie parametrów materiałowych [25, 84] jako najważniejsze przyjął następujące wartości:

- w warstwie tlenku cynku ZnO i CIGS – takie same jak w [74],
- w warstwie siarczku kadmu CdS: $\tau_e = 2 \cdot 10^{-8}$ s, $\tau_h = 2 \cdot 10^{-9}$ s.

6.1.9. Współczynnik załamania światła n

Współczynnik załamania danego ciała jest równy ilorazowi prędkości światła w próżni (c) do prędkości rozchodzenia się fali elektromagnetycznej w danym ośrodku (v). Próżnia, w której fale elektromagnetyczne jako jedyne są w stanie propagować się, jest ośrodkiem odniesienia przy określaniu tzw. bezwzględnego współczynnika załamania światła, który wyraża się zależnością [83]:

$$n = \frac{c}{v} \quad (6.18).$$

W ośrodkach rzeczywistych indukcja elektryczna, zależna od polaryzacji materiału i jego przenikalności elektrycznej ϵ , nie zawsze nadąża za zmianami zewnętrznego pola elektrycznego. Jest to powodem występowania w nich strat dielektrycznych, które uwzględnia się wprowadzając pojęcie zespolonej przenikalności elektrycznej, zależnej od częstotliwości. Właściwość ta jest dobrze charakteryzowana przez zespolony współczynnik załamania $\tilde{n}$ [83]:

$$\tilde{n} = n - i\zeta \quad (6.19)$$

gdzie n oznacza bezwzględny współczynnik załamania światła, ζ – współczynnik ekstynkcji, który określa absorpcję dla światła przenikającego materiał. Oba te parametry są zależne od częstotliwości padającej fali.

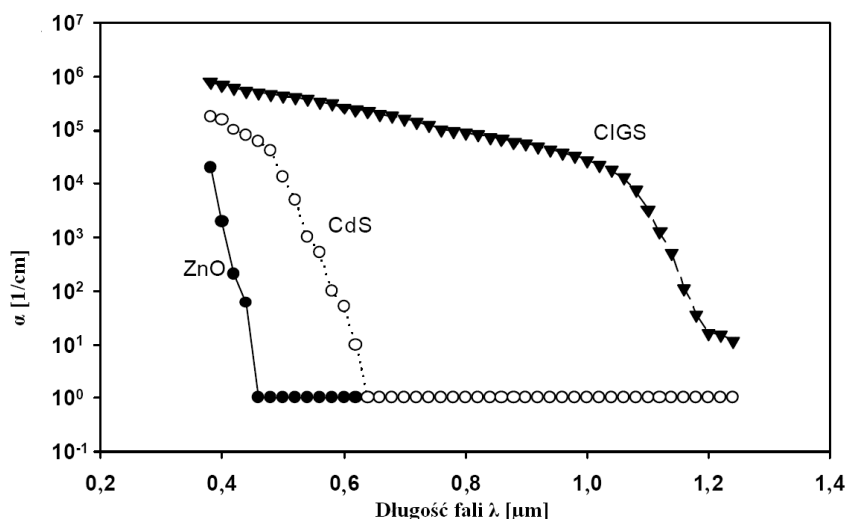
Wartości zespolonego współczynnika załamania światła dla warstw tlenku cynku ZnO i siarczku kadmu CdS, odpowiednio $\tilde{n} = 2,0$ i $\tilde{n} = 2,5$, zostały podane przez Pankove w pracy [90]. Dla warstwy absorbującej promieniowanie słoneczne w module CIGS współczynnik załamania światła we wszystkich źródłach [20, 74, 77, 79] ma wartość z zakresu $\tilde{n} = 2,9 \div 3$.

6.1.10. Współczynnik absorpcji światła α

Najistotniejszym zjawiskiem optycznym, które rozważa się w przypadku ogniw/modułów fotowoltaicznych, jest absorpcja światła padającego na powierzchnię struktury. W wyniku efektu fotowoltaicznego zaabsorbowane fotony generują pary elektron-dziura, będące nośnikami prądu elektrycznego.

Z tego względu najważniejszą warstwą w ogniwie fotowoltaicznym jest warstwa absorbera, która odpowiada za absorpcję fotonów i generację nośników prądu elektrycznego. W cienkowarstwowych ogniwach/modułach fotowoltaicznych jest nią warstwa CIGS, omówiona szczegółowo w rozdziale 3.

Na rys. 6.1.6 przedstawiono wartości współczynnika absorpcji α wszystkich trzech warstw występujących w strukturze cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego CIGS. Większość promieniowania słonecznego jest absorbowana przez warstwę właściwą (CIGS). Jednak w zakresie bliskiego ultrafioletu część fotonów jest absorbowana zarówno przez warstwę buforową (CdS) jak i warstwę okna (ZnO). Te fotony nie biorą udziału w procesie przepływu prądu elektrycznego przez urządzenie.



Rys. 6.1.6. Widmo absorpcyjne warstw ZnO, CdS i CIGS [25]

Współczynnik absorpcji $\alpha(h\nu)$ dla danej energii fotonu $h\nu$ jest proporcjonalny do prawdopodobieństwa P_{pk} przejścia ze stanu podstawowego do stanu końcowego i do gęstości dostępnych (pustych) stanów końcowych n_k . Ponadto proces ten musi być sumowany po wszystkich możliwych przejściach między stanami odległymi od siebie o energię $h\nu$ [90]. Zależność pozwalającą obliczyć wartość współczynnika absorpcji α podaje wiele źródeł (m.in. [74, 77, 79]) – przedstawia się ona następująco:

$$\alpha(h\nu, x) = A^* \left[(h\nu/\lambda) - E_g \right]^{1/2} \quad (6.20),$$

przy czym A^* :

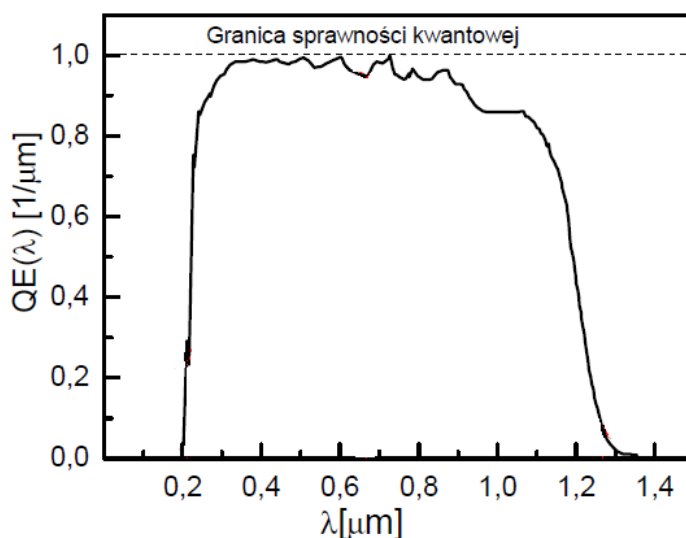
$$A^* = \frac{q^2 \left(\frac{2m_e^* \cdot m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \right)^{3/2}}{\tilde{n} \cdot c \cdot h^2 \cdot m_e^*} \quad (6.21),$$

gdzie m_e^* , m_h^* oznaczają odpowiednio masę efektywną elektronu i dziury, λ – długość fali świetlnej, c – prędkość światła w próżni, v – prędkość rozchodzenia się światła w ośrodku, h – stałą Plancka, q – ładunek elementarny, $\tilde{n}$ – zespolony współczynnik załamania światła, E_g – szerokość przerwy energetycznej materiału absorbującego promieniowanie świetlne.

Dla przyjętych wartości m_e^* i m_h^* równych m_0 , współczynnik A^* przyjmuje wartości ok. $6,9 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1/2}$ [74, 77, 79].

6.1.11. Sprawność kwantowa QE

Sprawność kwantowa *QE* (ang. *Quantum Efficiency*) ogniwa fotowoltaicznego jest zdefiniowana jako stosunek liczby wygenerowanych i rozseparowanych par elektron – dziura do liczby fotonów o danej energii padających na powierzchnię ogniwa. *QE* powiązana jest z czułością widmową ogniwa, znaną pod nazwą odpowiedzi spektralnej *SR* (ang. *Spectral Response*).



Rys. 6.1.7. Sprawność kwantowa QE detektora fotonowego w funkcji długości fali [84].

Linia przerywana – idealne ogniwo fotowoltaiczne, linia ciągła – ogniwo rzeczywiste

Sprawność kwantowa idealnego ogniwa fotowoltaicznego jest funkcją binarną (rys. 6.1.7), co oznacza, że energia fotonu jest wystarczająca do wygenerowania pary elektron-dziura ($QE = 1$) lub jest niewystarczająca ($QE = 0$) [84]. W rzeczywistości szereg zjawisk

zachodzących w ogniwie fotowoltaicznym redukuje jej wartość. Dzieje się tak, ponieważ część nośników prądu nie dociera do warstwy absorbera. Trzema najistotniejszymi zjawiskami są:

- absorpcja wysokoenergetycznych fotonów w warstwie buforowej,
- interferencja światła z zakresu widzialnego w warstwie okna, która powoduje powstawanie lokalnych minimów i maksimów w wartości QE ,
- niepełne wykorzystanie wygenerowanych par nośników pochodzących z absorpcji długofalowych fotonów w warstwie absorbera – pary elektron-dziura generowane są zbyt daleko od obszaru zubożonego i zwiększa się tym samym prawdopodobieństwo ich rekombinacji przy granicy dolnego kontaktu.

Sprawność kwantową można podzielić na zewnętrzną i wewnętrzną. Zewnętrzna sprawność kwantowa EQE (ang. *External Quantum Efficiency*) jest stosunkiem liczby wygenerowanych par nośników do liczby fotonów padających na powierzchnię ogniw, które wniknęły do wewnątrz i nie zostały odbite. Wewnętrzna sprawność kwantowa IQE (ang. *Internal Quantum Efficiency*) jest stosunkiem liczby wygenerowanych par elektron-dziura do sumarycznej liczby fotonów, które dotarły do powierzchni ogniw. Wewnętrzna sprawność kwantowa jest zawsze większa od zewnętrznej. Niewielka wartość IQE świadczy o tym, że warstwa pełniąca w danym ogniwie funkcję absorbera jest nieefektywna i nie może absorbować wielu fotonów (np. ze względu na zbyt szeroką przerwę energetyczną). Niska wartość EQE także może na to wskazywać. Innym tego powodem może być fakt, że duża część fotonów odbiła się od powierzchni ogniw i nie została zaabsorbowana.

Sprawność kwantowa wewnętrzna IQE (lub zewnętrzna EQE) nie jest mierzalna w sposób bezpośredni, natomiast można ją obliczyć zgodnie z zależnością:

$$IQE = SR \cdot \left(\frac{hc}{q\lambda} \right) / (1 - R_{ref}) \quad (6.21),$$

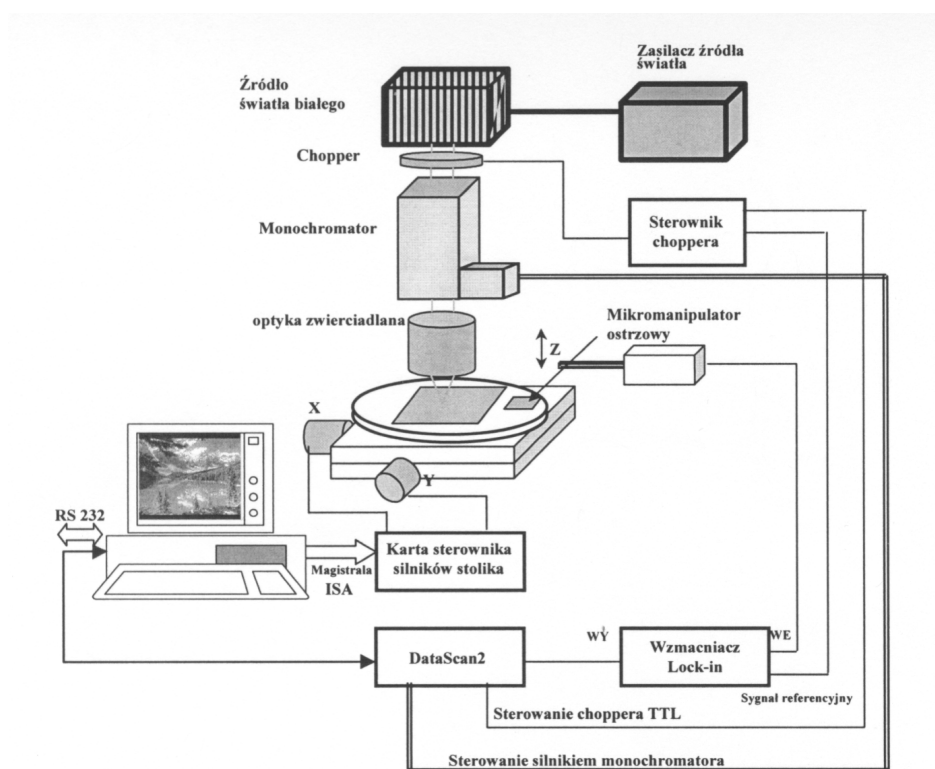
gdzie R_{ref} – współczynnik odbicia światła, SR – odpowiedź spektralna ogniw.

W ramach niniejszej rozprawy przeprowadzono pomiary sprawności kwantowej. Jak wcześniej wspomniano, wymagają one znajomości odpowiedzi spektralnej SR ogniw. Ponieważ każde sztuczne źródło światła ulega starzeniu, przed każdym pomiarem SR należy dokonać pomiaru prądu zwarcia $I_{phSi}(\lambda)$ dla wykalibrowanego ogniw wzorcowego. Użyto fotodiody Hamamatsu Si do kalibracji lampy wolframowo-jodynowej stosowanej

do pomiarów. Po pomiarze $I_{phSi}(\lambda)$ i pomiarze prądu zwarciovego badanego ogniwa ($I_{SC}(\lambda)$), zewnętrzną sprawność kwantową ogniwa można obliczyć z zależności:

$$EQE = [I_{SC}(\lambda) / I_{phSi}(\lambda)] EQE_{phSi}(\lambda) \quad (6.22).$$

W niniejszej rozprawie do wyznaczenia QE posłużono się zależnością (6.22). Prąd zwarcia badanego ogniwa $I_{SC}(\lambda)$ w funkcji długości fali promieniowania monochromatycznego w zakresie $400 \div 1200$ nm mierzono na stanowisku przedstawionym schematycznie na rys. 6.1.8, znajdującym się w Laboratorium Fotowoltaicznym Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk w Kozach.

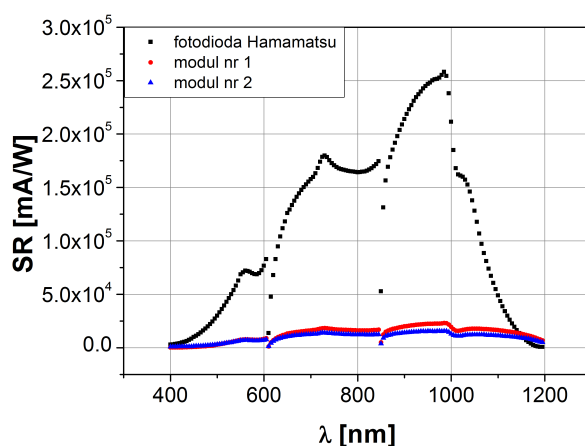


Rys. 6.1.8. Schemat stanowiska do pomiaru charakterystyki spektralnej ogniwa

Pomiar czułości widmowej fotodetektorów polega na pomiarze fotoprądu w funkcji długości padającego na detektor promieniowania. Dokładność pomiaru $I_{SC}(\lambda)$ ogniwa zależy przede wszystkim od charakterystyki widmowej lampy, klasy monochromatora i wzmacniacza Lock-in (nanowoltomierza). Do pomiarów użyto lampy wolframowo-jodynowej, monochromatora siatkowego Yobin-Ivon H20 oraz nanowoltomierza Stanford Research System SR830 DSP o rozdzielczości 1 nV. W celu eliminacji promieniowania

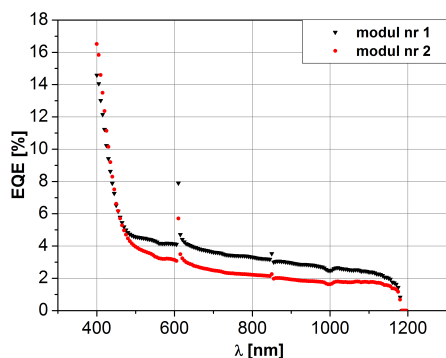
niemonochromatycznego w układzie zastosowano chopper pracujący z częstotliwością 175 Hz. Podczas pomiaru w zakresie λ od 600 do 800 nm stosowano filtr odcinający nadfiolet. Natomiast powyżej 800 nm – filtr odcinający bliską podczerwień. Stanowisko do pomiaru $I_{SC}(\lambda)$ ogniwa było sterowane komputerem przez łącze RS 232 ze sterownikiem Data Scan 2, z którego przekazywano sygnał do silnika krokowego, kontrolując położenie siatki dyfrakcyjnej monochromatora oraz odbierano informacje o napięciu wyjściowym wzmacniacza Lock-in.

Zmierzone charakterystyki spektralne przedstawiono na rys. 6.1.9-6.1.11. Czynnikiem wpływającym na zmierzoną wartość sprawności kwantowej był fakt, iż pomiarów odpowiedzi prądowej dokonano na gotowym module CIGS, nie zaś na pojedynczym ogniwie. W module składającym się z 12 połączonych szeregowo ogniw, przy oświetleniu jednego z ogniw wiązką światła z lampy wolframowo-jodynowej pozostałych 11 ogniw zachowywało się jak rezystory ograniczające przepływ fotoprądu. Ponadto, wpływ na jakość pomiarów miała także szklana powierzchnia modułu, chroniąca go przed czynnikami zewnętrznymi.

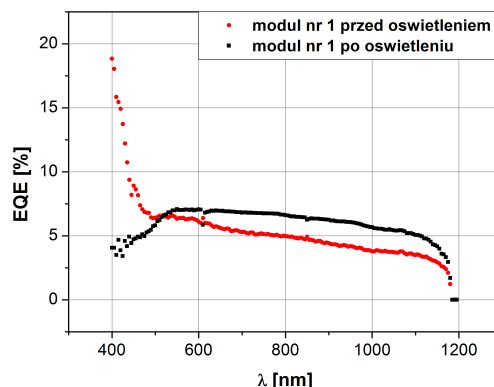


Rys. 6.1.9. Zależność czułości widmowej SR fotodiody kalibracyjnej i modułów CIGS od długości fali

Na rys. 6.1.9 przedstawiono wyniki pomiaru czułości widmowej SR , zarówno badanych modułów jak i fotodiody kalibracyjnej. Bardzo mała wartość parametru SR w przypadku obu badanych modułów jest spowodowana ich budową. Ze względu na brak możliwości pomiaru pojedynczego ogniwa, w dalszej części rozdziału autorka korzystała z danych przedstawionych na powyższym rysunku. Zgodnie z zależnością (6.22), charakter zmian czułości widmowej modułów fotowoltaicznych CIGS odpowiada zmianom SR diody kalibracyjnej, różnią się one tylko wartością.



Rys. 6.1.10. Zewnętrzna sprawność kwantowa EQE obu nieoświetlanych wcześniej modułów CIGS



Rys. 6.1.11. Zewnętrzna sprawność kwantowa EQE jednego z badanych modułów CIGS – naświetlanego przed pomiarem (kolor czarny) i nieoświetlanego wcześniej (kolor czerwony)

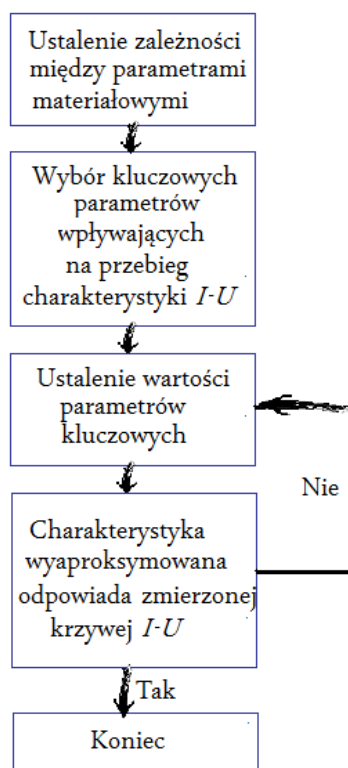
Na rys. 6.1.10 przedstawiono zewnętrzną sprawność kwantową EQE obu badanych modułów CIGS, które przed pomiarami przechowywano w szczelnym pojemniku. Zauważono wysoki poziom EQE dla fal o dużych energiach ($\lambda < 500$ nm). O takim efekcie dotychczas nikt w literaturze przedmiotu nie wspominał. Po wystawieniu jednego z modułów na działanie światła słonecznego (1 doba), ponownie dokonano pomiarów (rys. 6.1.11). Zewnętrzna sprawność kwantowa naświetlanego modułu dla fal o długości $\lambda < 500$ nm w znaczący sposób zmniejszyła się. Natomiast dla fal z zakresu widzialnego w nieznaczny sposób wzrosła. Kształt charakterystyki odpowiada wynikom prezentowanym w publikacjach [25, 82]. Natomiast wartość EQE jest dużo niższa od prezentowanych we wspomnianych publikacjach, ze względu na budowę modułu i charakter pracy połączonych ze sobą szeregowo elementów, z których część pracuje w kierunku zaporowym.

Porównując zmierzone wartości EQE do przedstawionych na rys. 3.2.3.a) można zauważyć zgodność kształtów charakterystyk. Różnice uwidoczniają się w początkowym i końcowym zakresie długości fali. Pomiarów dokonano dla $\lambda > 400$ nm, więc poniżej tej wartości brak danych eksperymentalnych. Dla $\lambda > 1100$ nm badane moduły charakteryzują się większą czułością widmową SR , co znajduje odzwierciedlenie w większej wartości EQE w tym zakresie długości fali.

6.2. Wyznaczanie parametrów materiałowych

Cienkowarstwowe moduły fotowoltaiczne typu CIGS, których dotyczy będą symulacje przedstawione w dalszej części tego rozdziału, pochodzą z projektów europejskich. Nieznane są ich parametry materiałowe. Efektem końcowym zastosowania elektrycznych modeli zastępczych, a zwłaszcza stałoprądowego modelu dwudiodowego, było wyznaczenie wartości składowych dyfuzyjnej I_{S1} i rekombinacyjnej I_{S2} ciemnego prądu nasycenia płynącego przez moduł fotowoltaiczny dla różnych wartości natężenia nasłonecznienia. Na podstawie wartości tego prądu określono optymalne wartości części parametrów wymienionych w rozdziale 6.1.

Wszystkie obliczenia i operacje numeryczne, przedstawione poniżej, zostały dokonane przy użyciu zgromadzonej bazy materiałowej, stanowiącej podstawę analizy procesów zachodzących w polikrystalicznych cienkowarstwowych modułach fotowoltaicznych. Na podstawie bazy materiałowej [85] i wyznaczonych przez autorkę wartości parametrów elektrycznych dokonano procesu optymalizacji parametrów materiałowych (przebieg procesu przedstawiono na rys. 6.2.1).



Rys. 6.2.1. Schemat blokowy procesu optymalizacji parametrów materiałowych w celu uzyskania optymalnego dopasowania wyaprosymowanej charakterystyki $I-U$ do rzeczywistej. Ustalenie wartości parametrów kluczowych polegało na doborze odpowiedniej liczby z zakresu fizycznie akceptowalnego w odniesieniu do pozostałych parametrów

materiałowych.

Wartości składowych ciemnego prądu nasycenia mogą być wyznaczone na podstawie powszechnie znanych równań (4.36) i (4.37). We wzorze (4.36) L_n i L_p oznaczają długości drogi dyfuzji elektronów i dziur [47]:

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_e} \quad (6.23),$$

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_h} \quad (6.24),$$

gdzie τ_e i τ_h to wartości czasu życia nośników mniejszościowych, odpowiednio elektronów i dziur, określone zależnościami (6.16) i (6.17).

Koncentracje nośników mniejszościowych w temperaturze pokojowej przedstawiają się zależnościami [47]:

$$n_{p0} = \frac{\sigma_e}{q \mu_e} \quad (6.25),$$

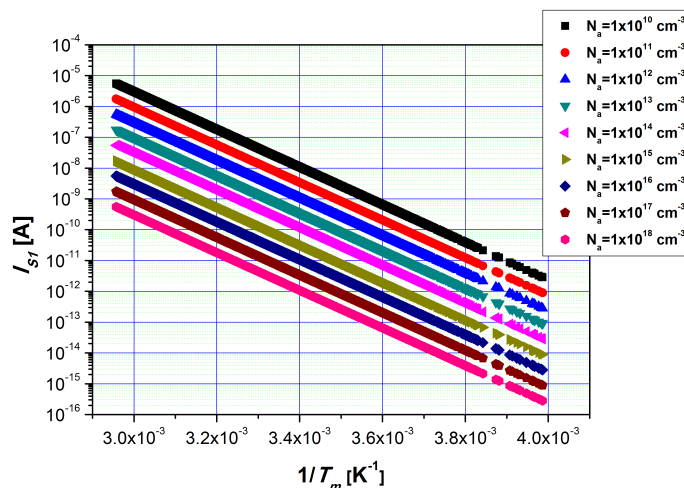
$$p_{n0} = \frac{\sigma_h}{q \mu_h} \quad (6.26).$$

Zależności (4.36) i (4.37) na obie składowe ciemnego prądu nasycenia łączy zależność od przedstawionych powyżej parametrów. Na wartość składowej dyfuzyjnej I_{S1} ciemnego prądu nasycenia wpływ ma przede wszystkim czas życia nośników mniejszościowych w warstwie absorbera, którym jest stop CIGS o przewodnictwie typu p , przedstawiony zależnością:

$$\tau_e = \frac{1}{v_{th} \sigma_h N_A} \quad (6.27),$$

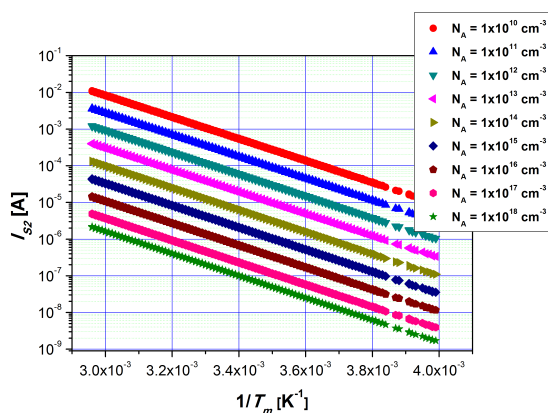
gdzie N_A – koncentracja atomów domieszki akceptorowej.

Autorka pracy zbadała wpływ ilości atomów domieszkowych na wartość I_{S1} , co przedstawiono na rys. 6.2.2. Wartość N_A , której użycie zapewnia dopasowanie obliczonej wartości składowej dyfuzyjnej ciemnego prądu nasycenia do wartości zaaprobosymowanej do danych zmierzonych zawarto w tabeli 6.5.

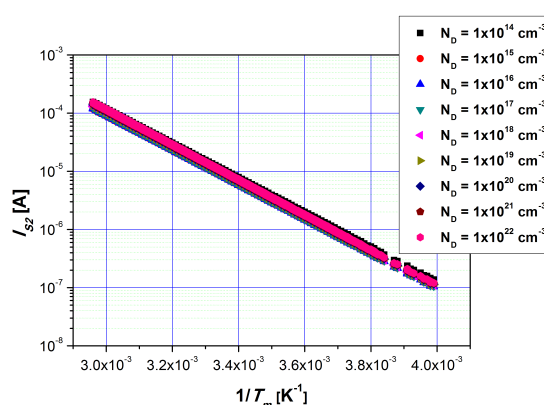


Rys. 6.2.2. Wpływ koncentracji atomów domieszki N_A na wartość składowej dyfuzyjnej I_{S1} ciemnego prądu nasycenia złącza w module ST40

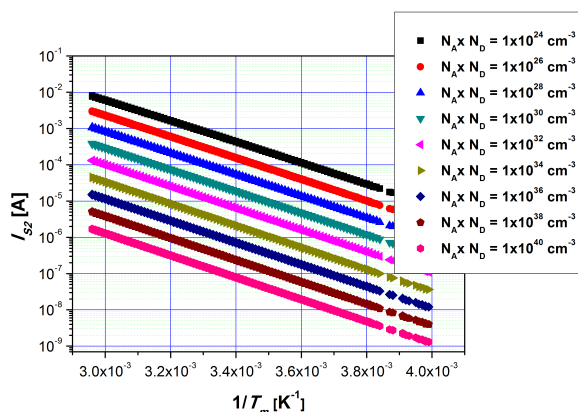
Wartość składowej rekombinacyjnej I_{S2} ciemnego prądu nasycenia płynącego przez złącze $p-n$ uzależniona jest od większej liczby parametrów. Niektóre z nich, mające niewielki wpływ na wartość parametru I_{S2} , w procesie doboru wartości właściwości potraktowano jako stałe. Należą do nich średnia prędkość termiczna dryftu elektronów v_{th} i przekrój na wychwyt elektronów i dziur σ_e i σ_h . Część parametrów materiałowych w znaczący sposób wpływa na wartość prądu I_{S2} . Są to koncentracje atomów domieszki N_A i N_D , które określają szerokość obszaru czynnego W złącza i koncentracja centrów pułapkowych N_t . Wpływ tych parametrów na wartość składowej rekombinacyjnej I_{S2} przedstawiono na rys. 6.2.3-6.2.5. Fizycznie akceptowalne wartości tych parametrów zawarto w tabeli 6.7.



Rys. 6.2.3. Wpływ koncentracji atomów domieszki N_A na wartość składowej rekombinacyjnej I_{S2} ciemnego prądu nasycenia złącza w module ST40



Rys. 6.2.4. Wpływ koncentracji atomów domieszki N_D na wartość składowej rekombinacyjnej I_{S2} ciemnego prądu nasycenia złącza w module ST40



Rys. 6.2.5. Sumaryczny wpływ koncentracji atomów obu typu domieszek na wartość prądu I_{S2} w module ST40

TABELA 6.5. Stałe użyte w obliczeniach

Parametr	Symbol	Wartość
Powierzchnia modułu	S	$0,39 \text{ m}^2$
Stała Boltzmann	k	$8,617 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$
Stała dielektryczna względna	ϵ_S	13,6

TABELA 6.6. Baza materiałowa modułów CIGS [85]

Parametr	Symbol	Wartość
Ruchliwość elektronów	μ_e	$0,01 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
Ruchliwość dziur	μ_h	$0,0025 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
Przekrój przez przechwyt elektronu	σ_e	$5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$
Przekrój przez przechwyt dziury	σ_h	$1 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$
Prędkość termiczna	v_{th}	$1 \cdot 10^5 \text{ m/s}$
Efektywna gęstość stanów w paśmie przewodzenia	N_C	$2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Efektywna gęstość stanów w paśmie walencyjnym	N_V	$1,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Szerokość przerwy energetycznej warstwy buforowej (CdS)	E_{g_n}	2,40 eV

TABELA 6.7. Wartości parametrów materiałowych wyznaczonych przez autorkę rozprawy w procesie optymalizacji

Parametr	Symbol	Wartość
Koncentracja domieszek akceptorowych	N_A	$3,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Koncentracja domieszek donorowych	N_D	$1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Szerokość przerwy energetycznej absorbera (CIGS)	E_{g_p}	1,05 eV
Gęstość stanów pułpkowych	N_t	$2,5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$

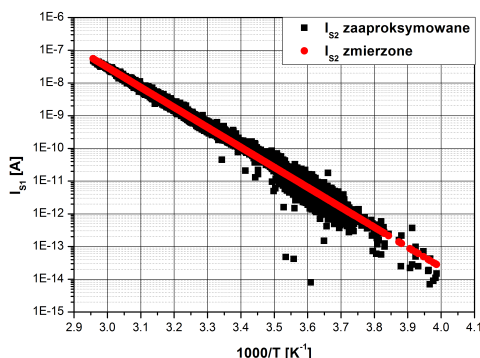
Innym istotnym parametrem wpływającym na wartość prądu I_{S2} jest koncentracja stanów pułapkowych N_t . Zmiana o jeden rząd wartości tego parametru powoduje podobną zmianę wartości składowej rekombinacyjnej ciemnego prądu nasycenia płynącego przez złącze. Na podstawie zoptymalizowanych wartości parametrów materiałowych określono zależności składowych ciemnego prądu nasycenia od temperatury pracy modułu:

$$I_{S1}(T) = \sqrt{T} \cdot \left[2,3 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-13924}{T}\right) + 1,15 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(\frac{-27851}{T}\right) \right] \quad (6.28),$$

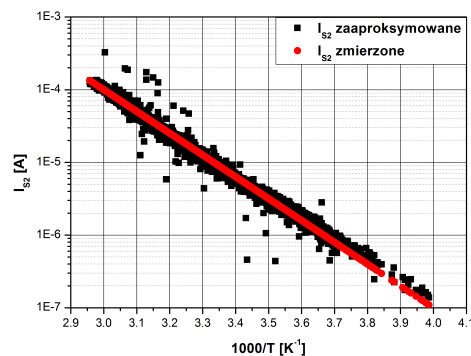
$$I_{S2}(T) = 1,2011 \cdot 10^3 \cdot \sqrt{T} \cdot \sqrt{\exp\left(\frac{-13924}{T}\right) \cdot \ln \left[\frac{2,5253 \cdot 10^{-6}}{\exp\left(\frac{-13924}{T}\right)} \right]} \quad (6.29),$$

gdzie T [K] jest temperaturą pracy złącza p - n .

Na podstawie równań (6.28) i (6.29) wyznaczono wartości obu składowych ciemnego prądu nasycenia płynącego przez złącze p - n i porównano je z wartościami wyznaczonymi z aproksymacji zmierzonych krzywych I - U do modelu dwudiodowego. Wynik porównania wartości parametrów I_{S1} i I_{S2} przedstawiono na rys. 6.2.6 i 6.2.7.



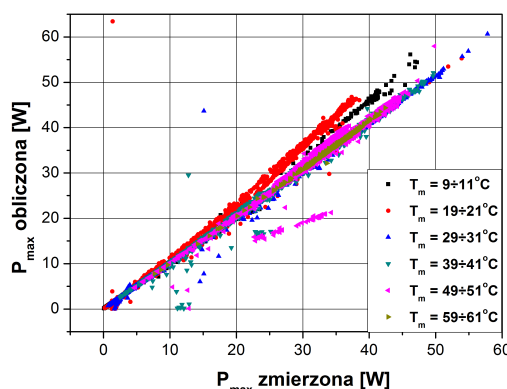
Rys. 6.2.6. Porównanie wartości składowej dyfuzyznej I_{S1} ciemnego prądu nasycenia modułu ST40, zmierzonej i wyznaczonej w funkcji temperatury pracy złącza



Rys. 6.2.7. Porównanie wartości składowej rekombinacyjnej I_{S2} ciemnego prądu nasycenia modułu ST40, zmierzonej i wyznaczonej w funkcji temperatury pracy złącza

Każdy punkt na rys. 6.2.6 i 6.2.7 odpowiada jednej charakterystyce prądowo-napięciowej, zmierzonej dla modułu pracującego w warunkach naturalnych. Prezentowane wyniki pokazują dobre dopasowanie użytych parametrów, zoptymalizowanych w czasie procesu tworzenia modelu fizycznego. W celu sprawdzenia dokładności dopasowania użyto zmierzonych wartości punktu mocy maksymalnej modułu ST40 do porównania z wartościami zamodelowanymi. Rezultat (rys. 6.2.8) potwierdza wcześniejsze stwierdzenie. Jednak

widoczne jest także pewne odchylenie, zwiększające się wraz ze wzrostem temperatury pracy modułu.



Rys. 6.2.8. Porównanie zmierzonej i modelowej wartości punktu mocy maksymalnej P_m modułu ST40 w szerokim zakresie natężenia nasłonecznienia i temperatury pracy modułu

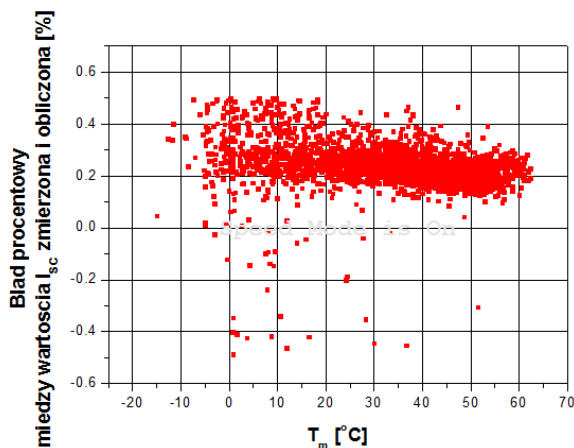
Z powodu znacznej liczby zmierzonych charakterystyk $I-U$ dla każdej wartości temperatury pracy modułu, w tabeli 6.8 przedstawiono uśrednione wartości składowych ciemnego prądu nasycenia dla temperatury pokojowej.

Tabela 6.8. Wyznaczone i zmierzone wartości I_{S1} i I_{S2} dla modułu ST40 (dla $T = 300$ K)

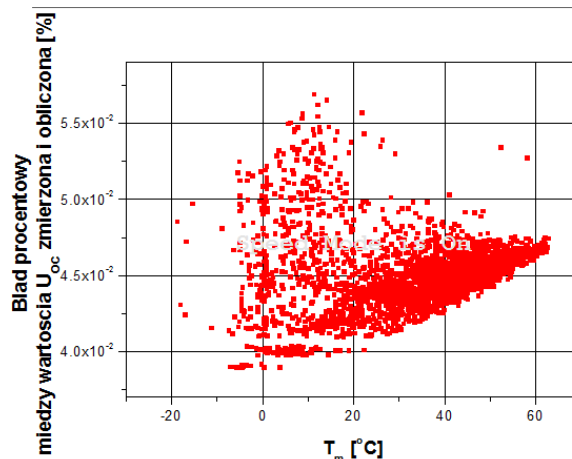
I_{S1} zmierzone [A]	I_{S1} obliczone [A]
$3.51 \cdot 10^{-10}$	$2.81 \cdot 10^{-10}$
I_{S2} zmierzone [A]	I_{S2} obliczone [A]
$8.05 \cdot 10^{-6}$	$8.18 \cdot 10^{-6}$

W procesie modelowania dodatkowym krokiem było wyznaczenie pewnych parametrów elektrycznych, takich jak prąd zwarciový I_{SC} , napięcie ogniwa rozwartego U_{OC} , moc maksymalna P_m . Zależności błędów procentowych tych parametrów od temperatury pracy modułu przedstawiono na rys. 6.2.9 i 6.2.10.

W pracy przeanalizowano użyteczność zastępczych modeli elektrycznych przy tworzeniu modelu fizycznego cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych typu CIGS pracujących w warunkach naturalnych. Uzyskane wyniki pozwalają wyznaczyć parametry swobodne modeli diodowych, na ich podstawie zaś wyznaczyć można parametry materiałowe, które pozwolą na analizę modeli opisujących zjawiska fizyczne zachodzące w cienkowarstwowych modułach fotowoltaicznych.



Rys. 6.2.9. Błąd procentowy między zmierzoną i obliczoną wartością I_{SC} w zakresie temperatury pracy modułu



Rys. 6.2.10. Błąd procentowy między zmierzoną i obliczoną wartością V_{OC} w zakresie temperatury pracy modułu

6.3. Struktury cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych CIGS

Typowa struktura cienkowarstwowego modułu fotowoltaicznego typu CIGS została przedstawiona w rozdziale trzecim (rys. 3.2.1). W jej skład wchodzi:

- podłoże ze szkła sodowo-wapniowego,
- warstwa metalu tworząca kontakt omowy z kolejną warstwą,
- półprzewodnik typu p , pełniący funkcję warstwy absorbującej fotony,
- półprzewodnik typu n , odgrywający rolę bufora,
- warstwa przewodząca – okno dla strumienia fotonów padającego na powierzchnię struktury,
- metalizacja.

W praktyce jednak należy wziąć pod uwagę możliwe modyfikacje w budowie cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych CIGS. Poniżej przedstawiono najczęściej spotykane modyfikacje, spowodowane zastosowaniem odmiennego typu podłoża, metalu stanowiącego dolny kontakt w strukturze, warstwy buforowej czy też okna:

- **Heterostruktura ZnO/CdS/CIGS/Mo/podłoże** [26]:

Cienkowarstwowe ogniwa fotowoltaiczne typu CIGS wytwarzane są najczęściej na podłożu ze szkła sodowo-wapniowego. Wybór szkła sodowo-wapniowego podyktowany został jego właściwościami – jest ono dobrym i stabilnym temperaturowo izolatorem o gładkiej powierzchni; niskie są także koszty jego produkcji. W strukturach testowych modułów fotowoltaicznych mogą być stosowane inne materiały podłożowe.

Heterostruktura ZnO/CdS/CIGS/kontakt/podłoże [76]:

Na podłożu struktury osadzany jest dolny kontakt. Zwyczajowo jest nim molibden (Mo), na którego powierzchni tworzy się warstwa selenku molibdenu MoSe_2 , tworząca bardzo dobry kontakt omowy z warstwą absorbera. Prowadzone są także badania nad innymi materiałami, które mogłyby być stosowane w zastępstwie molibdenu. Najczęściej proponowanym metalem jest złoto (Au).

– **Heterostruktura ZnO/CdS/CIGS1/CIGS2/Mo/podłoże [93]:**

W literaturze spotykane są także w literaturze ogniwa fotowoltaiczne z kilkoma warstwami CIGS, różniącymi się stechiometrią i parametrami strukturalnymi [93]. Różna liczba koncentracji nośników domieszkowych i szerokość przerwy energetycznej pozwalają na efektywniejsze absorbowanie fotonów padających na powierzchnię modułu.

TABELA 6.9. Alternatywne rozwiązania technologiczno-konstrukcyjne modułów fotowoltaicznych CIGS

Kontakt	Ni-Al.	Al.	Au	
Warstwa odbiciowa	-	-	-	
Okno	n^+ -ZnO:Al (0,55 μm) i -ZnO (50 nm)	ZnO (1 μm)	CdO (0,7 μm)	n^+ -ZnO (0,3 μm) i -ZnO (100 nm)
Bufor	n -CdS (0,05 μm)	CdS (0,1 μm)	CdS (0,1 μm)	n -CdS (0,02 μm)
Absorber	p -CIGS2 (2,75 μm)	CuInSe ₂ (1 mm)	CuInSe ₂ (2-3 μm)	n -CuIn ₃ Se ₅ (0,05 μm) p -CIGS1 (2 μm) p -CIGS2 (1 μm)
Kontakt	Mo (0,55 μm)	Au (-)	Au (-)	Mo (1 μm)
Podłoże	SiO ₂ (2,5 μm) Folia Ti (25,4 μm) SiO ₂ (2,5 μm)	-	-	Szkło sodowo-wapniowe (0,3 mm)
	[26]	[76]		[93]

Przedstawione w rozdziale 6.3 przykłady konstrukcji cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych CIGS są ciągle w trakcie badań laboratoryjnych. Nie udało się do tej pory, przy zastosowaniu odmiennych typów podłoży, kontaktów, warstw buforowych czy materiałów tworzących okno dla promieniowania słonecznego, uzyskać sprawności konwersji energii słonecznej na elektryczną podobnej do uzyskanej przy użyciu konstrukcji typowej – ZnO/CdS/CIGS/Mo/podłoże, stosowanej do celów komercyjnych. Kierując się tym, autorka rozprawy dokonała symulacji komputerowych dla tego typu konstrukcji.

6.4. Opis programu SCAPS

Symulacje komputerowe są uznanym i często wykorzystywanym sposobem analizy i weryfikacji zjawisk fizycznych, zachodzących w projektowanych przyrządach półprzewodnikowych. Dzisiejszy stan zaawansowania w dziedzinie technik półprzewodnikowych oraz wymogi rynku komercyjnego wymuszają konieczność tworzenia coraz lepszych i nowszych przyrządów, których, ze względu na stopień komplikacji obliczeń numerycznych, nie sposób analizować przy użyciu tradycyjnych metod analitycznych.

Programy komputerowe dostępne komercyjnie, jak również te tworzone na potrzeby środowisk akademickich, umożliwiają stosunkowo szybkie uzyskanie kompleksowego rozwiązania analizowanego problemu. Dzięki nim możliwe jest także wprowadzenie w prosty sposób zmian w budowie czy parametrach symulacji, co pozwala uzyskać pełną informację na temat właściwości danego przyrządu, jego parametrów i zjawisk w nim zachodzących.

Na czas i stopień trudności obliczeń ma wpływ problem wielowymiarowości struktur poddawanych analizie. Rozważana struktura przyrządu półprzewodnikowego jest najbardziej zbliżona do swego rzeczywistego odpowiednika wówczas, gdy stosuje się jej analizę w trzech wymiarach (3D). Wprowadzenie każdego dodatkowego wymiaru łączy się jednak z wprowadzeniem nowych zmiennych do równań i powoduje wzrost stopnia ich komplikacji, a tym samym wydłużenie czasu potrzebnego na dokonanie obliczeń. Powodować to może sytuację, gdy dany problem, który jest rozwiązywalny w przestrzeni jedno- bądź dwuwymiarowej, w przypadku analizy 3D staje się bardzo trudny do rozwiązania. Dlatego też istnieje tendencja do możliwie częstego upraszczania analizy struktur półprzewodnikowych do dwóch wymiarów, uwzględniając wówczas pewien błąd dokładności wykonywanych obliczeń. Aktualnie dostępne programy komercyjne do symulacji przyrządów półprzewodnikowych pozwalają w większości przypadków na analizę dwuwymiarową (2D) w oparciu o model dryftowo-dyfuzyjny i/lub hydrodynamiczny. Są to zwykle programy ogólnego przeznaczenia, to znaczy pozwalają one na symulacje przyrządów półprzewodnikowych o różnym stopniu złożoności i przeznaczeniu (tranzystory, fotodetektory, diody fotoluminescencyjne). W przypadku symulacji struktur polikrystalicznych ogniw fotowoltaicznych z powodzeniem stosuje się programy do analizy jednowymiarowej. Obecność granic ziaren, opisywanych w przestrzeni dwuwymiarowej, nie wpływa znacząco na wartości wyników symulacji [25].

Istnieje kilka programów komercyjnych, umożliwiających symulacje działania przyrządów półprzewodnikowych. Należą do nich m.in. AMPS-1D (ang. *Analysis of*

Microelectronic and Photonic Structures), APSYS, SCAPS (ang. *Solar Cell Capacitance Simulator*), SimWindows i PC-1D. Autorka pracy zdecydowała się na wykorzystanie programu SCAPS, ponieważ jest on przeznaczony do jednowymiarowej analizy właśnie cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych [94-96]. Program ten opracowano na Wydziale Elektroniki i Systemów Informacyjnych Uniwersytetu w Gandawie (Belgia). Jest to program w połowie komercyjny – dostępny bezpłatnie dla wszelkich środowisk akademickich, zajmujących się analizą zjawisk fizycznych zachodzących w cienkowarstwowych ogniwach fotowoltaicznych.

W programie SCAPS wykorzystywane są podstawowe równania opisujące działanie przyrządów półprzewodnikowych w warunkach stanu ustalonego. Analiza zmiennoprądowa jest także możliwa dzięki superpozycji wartości parametrów elektrycznych uzyskanych po wzbudzeniu układu sygnałem zmiennym do równań stałoprądowych [94]:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 E}{\partial x^2} + \frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} [-n(x,t) + p(x,t) - N_A^- + N_D^+ + \rho(n,p)] = 0 \\ \frac{\partial j_n}{\partial x} - g(x) + R_n[n(x,t), p(x,t)] = -\frac{\partial n}{\partial t} \\ \frac{\partial j_p}{\partial x} - g(x) + R_p[n(x,t), p(x,t)] = -\frac{\partial p}{\partial t} \end{cases} \quad (6.30),$$

$$\begin{cases} f_\phi(E, n, p) = 0 \\ f_n(E, n, p) = -\frac{\partial n}{\partial t} \\ f_p(E, n, p) = -\frac{\partial p}{\partial t} \end{cases} \quad (6.31),$$

gdzie (E, n, p) oznacza podstawowy układ analizowanych parametrów, j_n i j_p oznaczają odpowiednio składowe gęstości prądu elektronowego i dziurowego, R_n i R_p – odpowiednio składowe szybkości rekombinacji, g – szybkość generacji, N_A^- i N_D^+ – odpowiednio koncentracje zjonizowanych akceptorów i donorów, $\rho(n, p)$ – ładunek elektryczny zlokalizowany w głębokich stanach pułapkowych.

Z powyższych równań wynika, że zależność czasowa parametrów występuje tylko dla równań ciągłości, nie zaś w przypadku równania Poissona. Powoduje to trudności przy próbie rozwiązania analitycznego tych równań. Kolejną istotną przyczyną, dla której stosowany jest program SCAPS, jest konieczność symulacji numerycznych przy obliczaniu R_n i R_p [94]:

$$\begin{cases} R_n[n(x,t), p(x,t)] = R_a n(x,t)(1 - f_t(t))N_t - R_b f_t(t)N_t \\ R_p[n(x,t), p(x,t)] = R_c p(x,t)f_t(t)N_t - R_d (1 - f_t(t))N_t \end{cases} \quad (6.32),$$

gdzie f_t – funkcja obsadzenia stanów pułapkowych.

W warunkach stanu ustalonego $R_n = R_p$, zaś parametr f_t może zostać wyznaczony z równania (6.32). W rzeczywistych strukturach cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych zmiana wartości parametrów elektrycznych w czasie analizowana jest przez rozważanie wartości chwilowej. W tym przypadku prawdziwy jest wzór [94]:

$$R_n - R_p = -\frac{\partial \rho(n, p)}{\partial t} \quad (6.33).$$

Wówczas prawdopodobieństwo obsadzenia stanów pułapkowych $f_t(t)$ może zostać wyliczone z zależności [94]:

$$\frac{\partial f_t}{\partial t} + [R_a n(x,t) + R_b + R_c p(x,t) + R_d] f_t = R_a n(x,t) + R_c \quad (6.34).$$

Równanie (6.34), dodane do trzech równań oznaczonych jako (6.31), tworzy podstawy do rozpatrywania działania cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych. Zastosowanie takiego układu równań jest konieczne przy rozpatrywaniu tego typu modułów. Pominięcie równania (6.34) i rozpatrywanie procesów rekombinacji przy założeniu $R_n = R_p$ spowoduje konieczność założenia, że stany pułapkowe zlokalizowane w głębokich poziomach energetycznych nie odgrywają żadnej roli w przepływie prądu elektrycznego przez rozpatrywany przyrząd półprzewodnikowy, ponieważ elektrony i dziury są generowane i anihilowane w parach. Takie uproszczenie uzasadnione jest jedynie w przypadku ogniw fotowoltaicznych wysokiej jakości, gdzie wartość koncentracji nośników mniejszościowych znacznie przewyższa wartość koncentracji stanów pułapkowych. Zastosowane w programie SCAPS techniki numeryczne zostały dobrane pod kątem specyficznego przeznaczenia programu. W przypadku modułów fotowoltaicznych CIGS, w związku z ich polikrystaliczną budową i głównym mechanizmem rekombinacji nośników, opisanym modelem SRH, koncentracja stanów pułapkowych jest zbliżona wartością do koncentracji nośników mniejszościowych, co uniemożliwia zastosowanie takiego uproszczenia.

Analiza stałoprądowa w programie SCAPS odbywa się przez zastosowanie metody Newtona [94]. W przypadku analizy zmiennoprądowej każde z równań przedstawionych w (6.31) jest rozwiązywane po kolei (zamiast jednoczesnego rozpatrywania układu równań).

Przy założeniu liczby l -iteracji zmiennych $(E_l^{k+1}, n_l^{k+1}, p_l^{k+1})$ w czasie $(k+1)$ i przy założeniu, że istnieją wyniki wcześniejszych działań w postaci (E^k, n^k, p^k) , następne iteracje zmiennych $(E_{l+1}^{k+1}, n_{l+1}^{k+1}, p_{l+1}^{k+1})$ otrzymuje się przez rozwiązanie układu równań:

$$\begin{cases} F_\phi(E_{l+1}^{k+1}, n_{l+1}^{k+1}, p_{l+1}^{k+1}) = 0 \Rightarrow \phi_{l+1}^{k+1} \\ \frac{n_{l+1}^{k+1} - n^k}{\Delta t^k} + F_n(E_{l+1}^{k+1}, n_{l+1}^{k+1}, p_{l+1}^{k+1}) = 0 \Rightarrow n_{l+1}^{k+1} \\ \frac{p_{l+1}^{k+1} - p^k}{\Delta t^k} + F_p(E_{l+1}^{k+1}, n_{l+1}^{k+1}, p_{l+1}^{k+1}) = 0 \Rightarrow p_{l+1}^{k+1} \end{cases} \quad (6.35),$$

Równanie Poissona zostało zastąpione zależnością różniczkową (6.36) ze względu na przesunięcie wartości gęstości prądu całkowitego: $J_{tot} = J_{displacement} + qj_p - qj_n$, gdzie przesunięcie w wartości gęstości prądu przesunięcia wynosi:

$$J_{displacement} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial E}{\partial t} = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 E}{\partial t \partial x}.$$

Zależność (6.36) przedstawia równanie Poissona zróżniczkowane po czasie, połączone z dwiema zależnościami wiążącymi prąd elektronowy i prąd dziurowy z równań ciągłości z (6.30) i z zależnością (6.33):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} \right) + \frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \left(\frac{\partial j_n}{\partial x} - \frac{\partial j_p}{\partial x} \right) = 0 \quad (6.36).$$

SCAPS pozwala na rozwiązanie podanych powyżej układów równań przy użyciu metody iteracji Gummela [94]. Metoda ta polega na rozłącznym rozwiązywaniu równań założonego modelu. Jeśli po rozwiązaniu wszystkich równań zbieżność została osiągnięta, następuje zwiększenie napięcia o zadany krok i rozpoczęcie kolejnej iteracji. Zbieżność jest sprawdzana przez wyznaczenie residuów równań (zastąpienie zmiennych w równaniach wartościami wyznaczonymi w danej iteracji). Rozwiązanie jest dokładne, gdy residuum jest równe zero. Zwykle zakłada się, że rozwiązanie zostało osiągnięte, gdy wartość residuum zmieści się w zadanym przedziale (tolerancji). Koszt obliczeniowy tej metody to rozwiązanie po jednej macierzy dla elektronów i dziur oraz jednego cyklu iteracji, niezbędnego do wyznaczenia zmodyfikowanego równania Poissona.

6.5. Przebieg procesu symulacji

Proces symulacji przy użyciu programu SCAPS składa się z kilku następujących po sobie kroków. Pierwszym jest zdefiniowanie struktury przyrządu. Należy dokonać tego po uruchomieniu aplikacji i wybraniu zakładki *set problem*. Definicja struktury przyrządu opisuje przyrząd zarówno pod względem jego geometrii jak i parametrów strukturalnych każdej z warstw, które potrzebne są do poprawnej symulacji pracy cienkowarstwowego ogniwa fotowoltaicznego.

W programie SCAPS pierwszą możliwą do określenia warstwą jest kontakt dolny, ostatnią jest kontakt górny. Istnieje możliwość zdefiniowania maksymalnie 9 warstw wchodzących w skład struktury przyrządu i maksymalnie 7 warstw przejściowych (tak zwanych międzywarstw – ang. *intermediate layers*). Dodatkowo, dla każdej z warstw można określić maksymalnie 3 różne centra pułapkowe (według modelu SRH), dla każdej z międzywarstw maksymalnie 3 różne powierzchniowe centra rekombinacyjne.

Dla kontaktu dolnego należy określić wartość prędkości termicznej dla elektronów i dziur oraz informacje na temat pracy wyjścia nośników z metalu. Wartość gęstości prądu nośników większościowych w kontakcie dolnym przedstawia się zależnością [95]:

$$\begin{aligned} \text{dla elektronów:} \quad j_{c,maj} &= q \cdot v_{th} \cdot N_C \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qU_C}{kT}\right) - 1 \right] \\ \text{dla dziur:} \quad j_{c,maj} &= q \cdot v_{th} \cdot N_V \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qU_C}{kT}\right) - 1 \right] \end{aligned} \quad (6.37),$$

gdzie U_C oznacza wartość napięcia przyłożonego do kontaktu. Wysokość bariery Φ_B obliczana jest na podstawie znajomości wartości pracy wyjścia z metalu Φ_m , powinowactwa elektronowego χ i szerokości przerwy energetycznej E_g [95]:

$$\begin{aligned} \text{dla materiału} & \\ \text{o przewodnictwie} & \\ \text{typu } n: & \quad \Phi_B = \Phi_m - \chi \\ \text{dla materiału} & \\ \text{o przewodnictwie} & \\ \text{typu } p: & \quad \Phi_B = \chi + E_g - \Phi_m \end{aligned} \quad (6.38).$$

Dla nośników mniejszościowych użyty został klasyczny model rekombinacji powierzchniowej nośników mniejszościowych. W tym wypadku prędkość termiczna oznacza

w rzeczywistości szybkość rekombinacji nośników mniejszościowych. Gęstość prądu nośników mniejszościowych w kontakcie dolnym przedstawia się zależnością [95]:

$$j_{c,\min} = qS_c (c - c_0) \quad (6.39),$$

gdzie c oznacza koncentrację nośników mniejszościowych w warstwie, c_0 – koncentrację nośników w stanie równowagi w warstwie metalu.

Przy definiowaniu każdej z warstw półprzewodnikowych gęstości stanów w pasmach przewodzenia i walencyjnym zależne są od temperatury zgodnie z zależnością [95]:

$$\begin{aligned} \text{dla pasma przewodzenia:} \quad N_c(T) &= N_{c0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \\ \text{dla pasma walencyjnego:} \quad N_v(T) &= N_{v0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (6.40),$$

gdzie temperatura odniesienia $T_0 = 300$ K. Referencyjne wartości N_{c0} i N_{v0} w temperaturze pokojowej muszą być podane przez użytkownika programu. Prędkość termiczna $v_{th}(T)$ także zależy od temperatury [94]:

$$v_{th}(T) = v_{th0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1/2} \quad (6.41),$$

gdzie także trzeba zdefiniować jej wartość v_{th0} w temperaturze pokojowej.

Wartość współczynnika absorpcji promieniowania $\alpha(\lambda)$, powiązana z wartością szerokości przerwy energetycznej E_g , wyraża się wzorem [94]:

$$\alpha(\lambda) = \left(A + \frac{B}{h\nu} \right) \sqrt{h\nu - E_g} \quad (6.42),$$

gdzie A i B są parametrami, które musi podać użytkownik, $h\nu$ – energia fotonu.

Definiowanie defektów w każdej z warstw polega na określeniu parametrów przedstawionych w tabeli 6.10.

TABELA 6.10. Parametry konieczne do zdefiniowania przy określeniu specyficznych właściwości defektu [96]

Nazwa	Opis	Wartość/Typ	Wartość domyślna	Jednostka
<i>Type</i>	Rodzaj defektu	<i>Donor</i> <i>Acceptor</i> <i>Neutral</i>	<i>Neutral</i>	-
<i>Sigma_n</i>	przekrój przez przechwyt elektronu	liczba	$1 \cdot 10^{-15}$	cm^2
<i>Sigma_p</i>	przekrój przez przechwyt dziury	liczba	$1 \cdot 10^{-15}$	cm^2
<i>Energydistribution</i>	typ dystrybucji defektu	<i>single</i> <i>uniform</i> <i>cb tail</i> <i>vb tail</i> <i>gauss</i>	<i>single</i>	-
<i>Et</i>	energia poziomu pułpkowego w odniesieniu do pasma walencyjnego	liczba	0,5	eV
<i>Ekar</i>	energia charakterystyczna	liczba	0	eV
<i>Profile</i>		<i>constant</i> <i>linear</i> <i>exponential</i>	<i>constant</i>	-
<i>Lkar</i>	długość charakterystyczna	liczba	0,1	μm
<i>Nleft</i>	maksymalna wartość koncentracji defektów od strony dolnego kontaktu	liczba	$1 \cdot 10^{14}$	cm^{-3} cm^{-3}eV
<i>Nright</i>	maksymalna wartość koncentracji defektów od strony górnego kontaktu	liczba	$1 \cdot 10^{14}$	cm^{-3} cm^{-3}eV

W zależności od natury defektów niektóre z zawartych w tabeli parametrów mogą mieć inne znaczenie (tabela 6.11).

TABELA 6.11. Znaczenie niektórych z parametrów określających specyficzne właściwości defektu [96]

Typ dystrybucji defektu	<i>Single</i>	<i>Uniform</i>	<i>Cb Tail</i>	<i>Vb tail</i>	<i>gauss</i>
<i>Et</i>	wartość poziomu energetycznego	energia dystrybucji	dno pasma	szczyt pasma	energia dystrybucji
<i>Ekar</i>	-	maksymalna szerokość dystrybucji	energia charakterystyczna	energia charakterystyczna	szerokość dystrybucji
<i>Nleft, Nright</i>	gęstość w $[\text{cm}^{-3}]$	stała gęstość dystrybucji w $[\text{cm}^{-3}\text{eV}]$	stała gęstość dystrybucji dla $E=Et$ w $[\text{cm}^{-3}\text{eV}]$	stała gęstość dystrybucji dla $E=Et$ w $[\text{cm}^{-3}\text{eV}]$	stała gęstość dystrybucji dla $E=Et$ w $[\text{cm}^{-3}\text{eV}]$

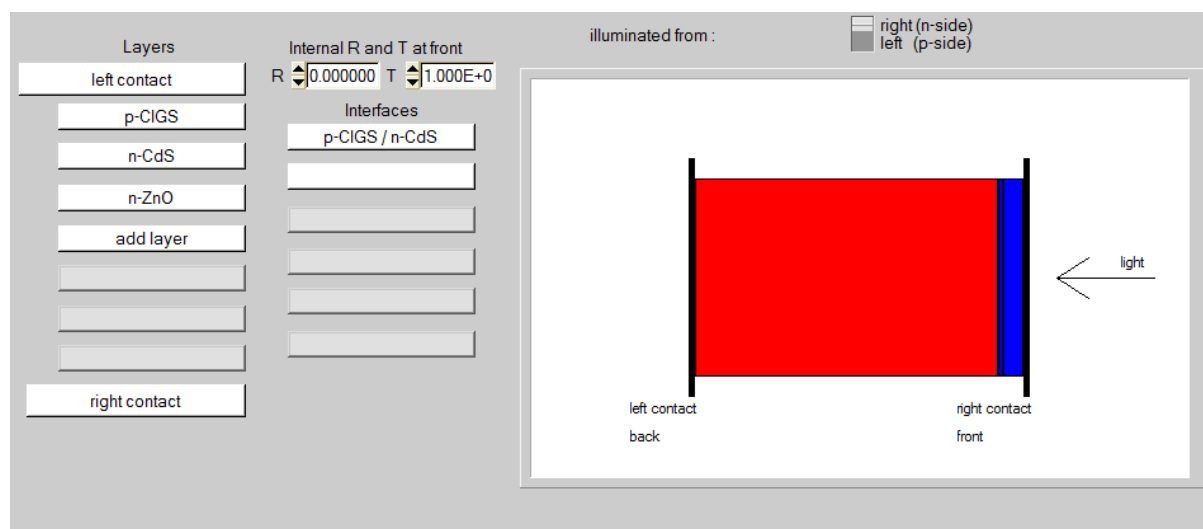
Po zdefiniowaniu struktury przyrządu należy określić zewnętrzne warunki pracy przyrządu (oświetlenie, polaryzacja, obwody zewnętrzne – podłączenia kontaktów). W przypadku analizy porównawczej danych zmierzonych pod symulatorem i danych pochodzących z symulacji należy określić widmo źródła światła w pliku o rozszerzeniu *.spe*. W programie istnieje możliwość dodatkowego uwzględnienia rezystancji pasożytniczych, szczegółowo opisanych w rozdziale 3 – rezystancji szeregowej R_S i rezystancji upływu R_{SH} .

Po szczegółowym zdefiniowaniu struktury i określeniu początkowych warunków zewnętrznych pomiaru można dokonać czterech rodzajów symulacji pracy przyrządu:

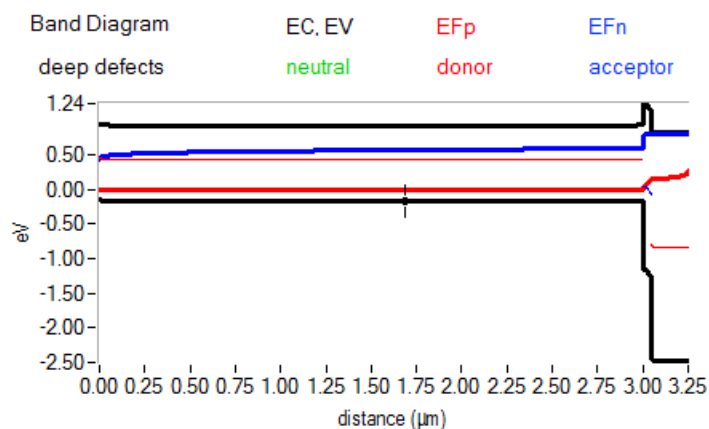
- charakterystyka prądowo-napięciowa (I - V),
- charakterystyka pojemnościowo-napięciowa (C - V),
- charakterystyka pojemnościowo- częstotliwościowa (C - f),
- odpowiedź spektralna.

W programie SCPAS przeanalizowano typy struktur opisanych w rozdziale 6.3. Dokonano tego w celu przybliżonego oszacowania struktury badanego modułu.

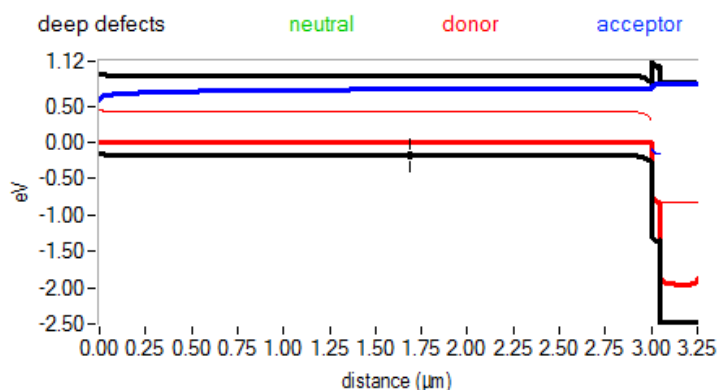
Pierwsza struktura (rys. 6.5.1) stanowi typowy przykład budowy cienkowarstwowego ogniwa fotowoltaicznego CIGS: ZnO/CdS/CIGS/Mo z uwzględnieniem międzywarstwy (interfejsu) między absorberem a warstwą buforową, zawierającą głębokie poziomy pułapkowe, zarówno typu donorowego jak i akceptorowego, oraz stany powierzchniowe w obrębie interfejsu.



Rys. 6.5.1. Zaproponowana struktura modułu CIGS



Rys. 6.5.2. Schemat pasmowy nieoświetlonej struktury modułu CIGS. Kolorem czarnym oznaczono dno pasma przewodnictwa i wierzchołek pasma walencyjnego; kolorem czerwonym – pasmo energetyczne związane z domieszkami donorowymi; kolorem niebieskim – pasmo energetyczne związane z domieszkami akceptorowymi; kolorem zielonym – poziom pułpkowy o charakterze neutralnym



Rys. 6.5.3. Schemat pasmowy oświetlonej struktury modułu CIGS. Kolorem czarnym oznaczono dno pasma przewodnictwa i wierzchołek pasma walencyjnego; kolorem czerwonym – pasmo energetyczne związane z domieszkami donorowymi; kolorem niebieskim – pasmo energetyczne związane z domieszkami akceptorowymi; kolorem zielonym – poziom pułpkowy o charakterze neutralnym

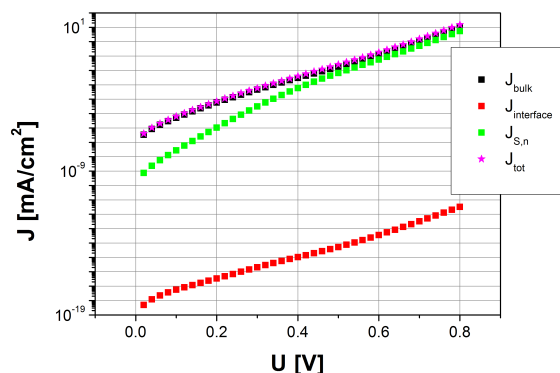
Na rys. 6.5.2-6.5.3 przedstawiono schemat pasmowy wybranej struktury – oświetlonej i nieoświetlonej. Widoczne jest wyraźnie przesunięcie dolnej granicy pasma przewodzenia

CBO, opisane w rozdziale 3, o wartości 0,3 eV. Warstwa absorbera w zaproponowanej strukturze to stop CIGS o niestopniowanej wartości przerwy energetycznej, co tłumaczy ugięcie pasma energetycznego związanego z domieszkami akceptorowymi (oznaczone kolorem niebieskim) w pobliżu złącza omowego na styku metal (Mo) – półprzewodnik (CIGS). W tabeli 6.12 przedstawiono kluczowe parametry zaproponowanej struktury.

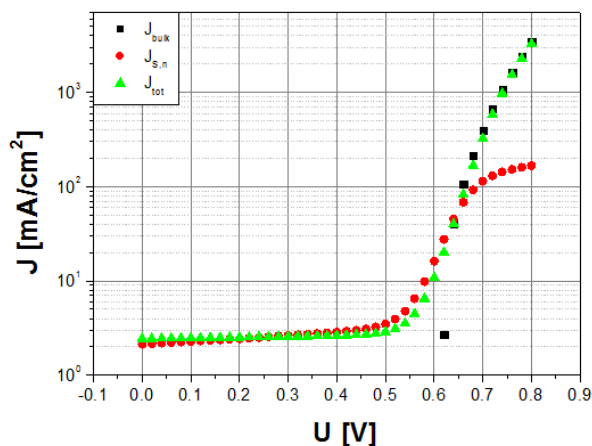
TABELA 6.12. Wartości parametrów materiałowych struktury z rys. 6.5.1

Parametr	Symbol	Wartość
CIGS		
Grubość warstwy	x	3 μm
Powinowactwo elektronowe	χ	4,5 eV
Szerokość przerwy energetycznej	E_g	1,1 eV
Koncentracja domieszek akceptorowych	N_A	$2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Koncentracja domieszek donorowych	N_D	$1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Efektywna gęstość stanów w paśmie przewodzenia	N_C	$2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Efektywna gęstość stanów w paśmie walencyjnym	N_V	$1,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Ruchliwość dziur	μ_h	25 cm^2/Vs
Ruchliwość elektronów	μ_e	100 cm^2/Vs
Gęstość stanów pułpkowych	N_t	$1,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
Energia poziomu pułpkowego w odniesieniu do pasma walencyjnego	E_t	0,6 eV
Energia charakterystyczna	E_{kar}	0,1 eV
CdS		
Grubość warstwy	x	0,05 μm
Powinowactwo elektronowe	χ	4,2 eV
Szerokość przerwy energetycznej	E_g	2,4 eV
Koncentracja domieszek akceptorowych	N_A	$1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Koncentracja domieszek donorowych	N_D	$1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Efektywna gęstość stanów w paśmie przewodzenia	N_C	$2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Efektywna gęstość stanów w paśmie walencyjnym	N_V	$1,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Ruchliwość dziur	μ_h	25 cm^2/Vs
Ruchliwość elektronów	μ_e	100 cm^2/Vs
Gęstość stanów pułpkowych	N_t	$1,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Energia poziomu pułpkowego w odniesieniu do pasma walencyjnego	E_t	1,2 eV
Energia charakterystyczna	E_{kar}	0,1 eV

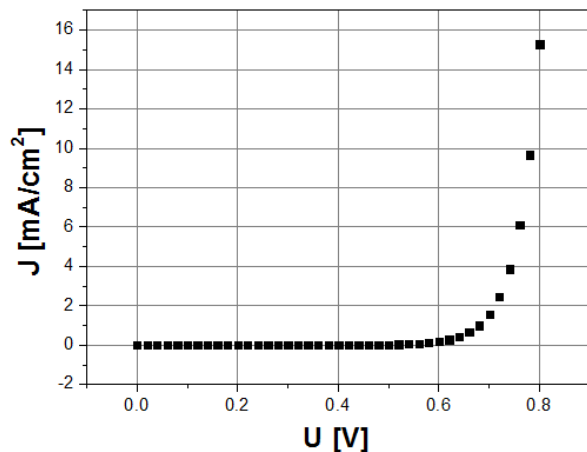
Prądy związane ze zjawiskami rekombinacji nośników w zaproponowanej strukturze przedstawiono na rys. 6.5.4-6.5.7.



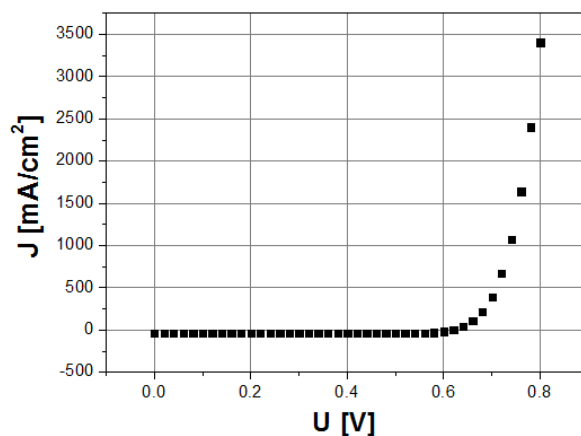
Rys. 6.5.4. Rozkład gęstości prądów płynących przez nieoświetloną strukturę CIGS (kolor fioletowy – prąd całkowity, kolor czarny – prąd związany z rekombinacją SRH, kolor czerwony – prąd związany ze stanami powierzchniowymi, kolor zielony – prąd ciemny elektronowy)



Rys. 6.5.5. Rozkład gęstości prądów płynących przez oświetloną (1000 W/m²) strukturę CIGS (kolor zielony – prąd całkowity, kolor czarny – prąd związany z rekombinacją SRH, kolor czerwony – prąd ciemny elektronowy)

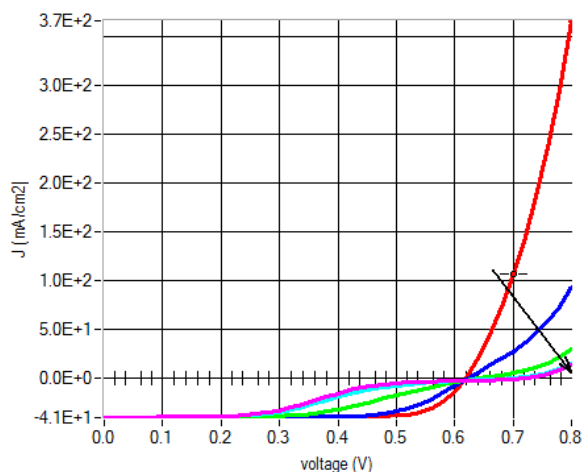


Rys. 6.5.6. Gęstość prądu w funkcji napięcia U nieoświetlonej struktury CIGS

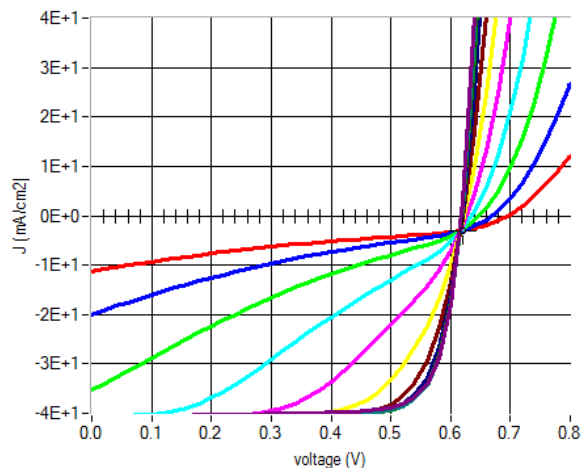


Rys. 6.5.7. Gęstość prądu J w funkcji napięcia U oświetlonej struktury CIGS dla $G_{ipoa} = 1000 \text{ W/m}^2$

Określono także wpływ poszczególnych parametrów materiałowych na kształt symulowanych charakterystyk prądowo-napięciowych modułu CIGS w taki sposób, by ukazać występowanie stanów metastabilnych (rys. 6.5.8-6.5.9).

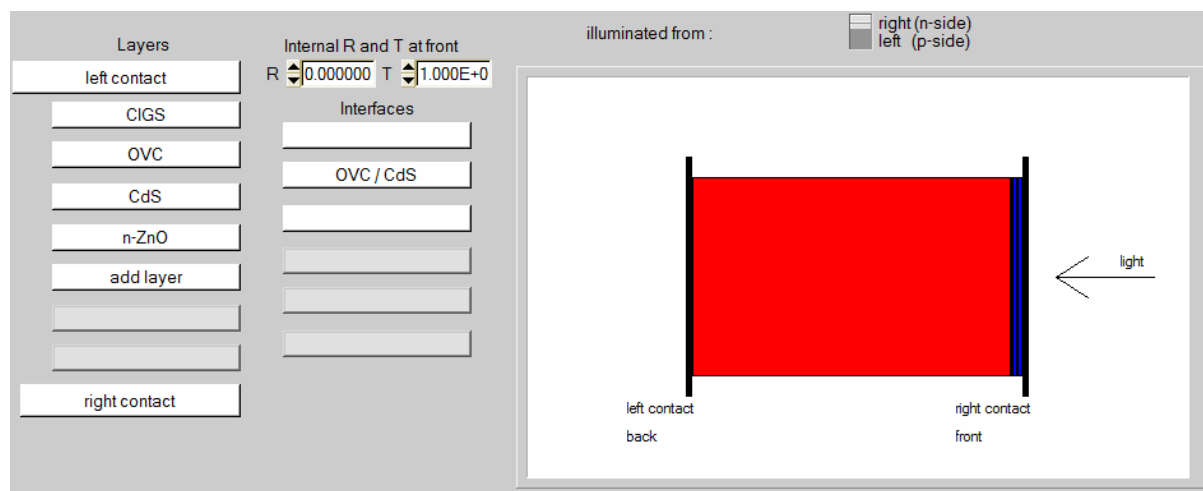


Rys. 6.5.8. Wpływ wartości przekroju czynnego na wychwyt dziur w warstwie CdS z zakresu $1 \cdot 10^{-15} \div 1 \cdot 10^{-19}$ na kształt charakterystyk J - U . Stany metastabilne obserwowalne dla wartości $\sigma_h = 1 \cdot 10^{-16}$ i większych



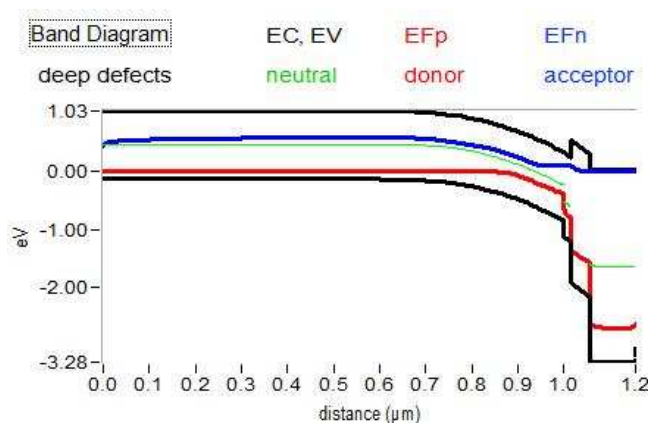
Rys. 6.5.9. Wpływ wartości powinowactwa elektronowego χ z zakresu $4,00 \div 4,20$ eV warstwy CdS na kształt charakterystyk J - U . Dla rosnących wartości χ zauważalna jest stopniowa degradacja charakterystyki J - U .

Ze względu na wyniki autorka pracy zdecydowała przyjąć za najbardziej odpowiadającą strukturę ZnO/CdS/OVC/CIGS/Mo na podłożu ze szkła sodowo-wapniowego (rys. 6.5.10).

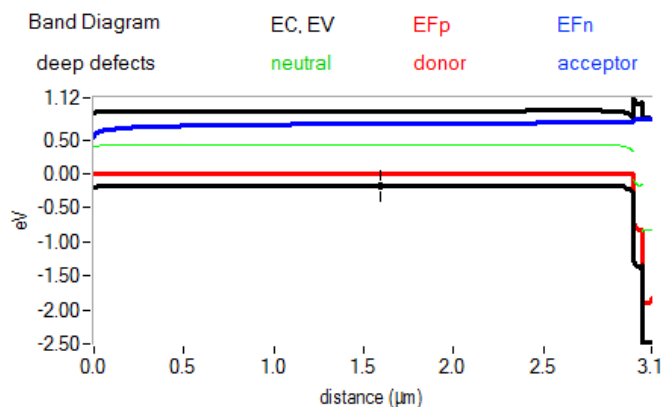


Rys. 6.5.10. Zaproponowana struktura modułu CIGS

Na rys. 6.5.11-6.5.12 przedstawiono schemat pasmowy wybranej struktury. Podobnie jak w przypadku poprzedniej struktury (rys. 6.5.2-6.5.3) widoczne jest wyraźnie przesunięcie dolnej granicy pasma przewodzenia **CBO** o wartości 0,3 eV.



Rys. 6.5.11. Schemat pasmowy nieoświetlonej struktury modułu CIGS. Kolorem czarnym oznaczono dno pasma przewodnictwa i wierzchołek pasma walencyjnego; kolorem czerwonym – pasmo energetyczne związane z domieszkami donorowymi; kolorem niebieskim – pasmo energetyczne związane z domieszkami akceptorowymi; kolorem zielonym – poziom pułpkowy o charakterze neutralnym.



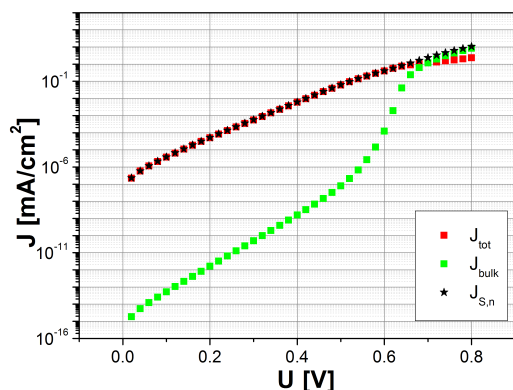
Rys. 6.5.12. Schemat pasmowy oświetlonej struktury modułu CIGS. Kolorem czarnym oznaczono dno pasma przewodnictwa i wierzchołek pasma walencyjnego; kolorem czerwonym – pasmo energetyczne związane z domieszkami donorowymi; kolorem niebieskim – pasmo energetyczne związane z domieszkami akceptorowymi; kolorem zielonym – poziom pułpkowy o charakterze neutralnym.

W tabeli 6.13 przedstawiono kluczowe parametry zaproponowanej struktury.

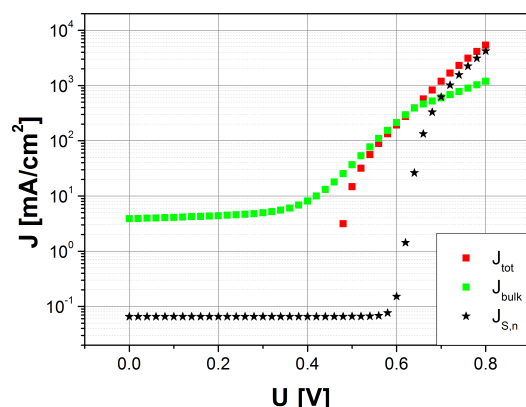
Prądy związane ze zjawiskami rekombinacji nośników w zaproponowanej strukturze przedstawiono na rys. 6.5.13-6.5.16. Zgodnie z założeniami teoretycznymi, dominującym mechanizmem rekombinacji jest rekombinacja opisana modelem SRH (oznaczona kolorem zielonym). Gęstość prądu rekombinacji par elektron-dziura, zachodzących na styku kontakt dolny-absorber (kolor czarny) jest o rząd mniejsza dla niższych napięć. Różnica ta zwiększa się wraz ze wzrostem wartości U .

TABELA 6.13. Wartości parametrów materiałowych struktury z rys. 6.5.10

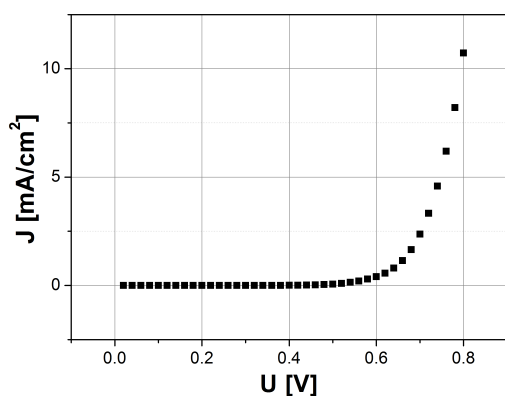
Parametr	Symbol	Wartość
CIGS		
Grubość warstwy	x	1 μm
Powinowactwo elektronowe	χ	4,5 eV
Szerokość przerwy energetycznej	E_g	1,1 eV
Koncentracja domieszek akceptorowych	N_A	$2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Koncentracja domieszek donorowych	N_D	$1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$
Efektywna gęstość stanów w paśmie przewodzenia	N_C	$2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Efektywna gęstość stanów w paśmie walencyjnym	N_V	$1,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Ruchliwość dziur	μ_h	20 cm^2/Vs
Ruchliwość elektronów	μ_e	50 cm^2/Vs
Gęstość stanów pułpkowych	N_t	$1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$
Energia poziomu pułpkowego w odniesieniu do pasma walencyjnego	E_t	0,6 eV
OVC		
Grubość warstwy	x	0,015 μm
Powinowactwo elektronowe	χ	4,5 eV
Szerokość przerwy energetycznej	E_g	1,45 eV
Koncentracja domieszek akceptorowych	N_A	$1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
Efektywna gęstość stanów w paśmie przewodzenia	N_C	$2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Efektywna gęstość stanów w paśmie walencyjnym	N_V	$1,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Ruchliwość dziur	μ_h	20 cm^2/Vs
Ruchliwość elektronów	μ_e	50 cm^2/Vs
Gęstość stanów pułpkowych	N_t	$1,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$
Energia poziomu pułpkowego w odniesieniu do pasma walencyjnego	E_t	0,6 eV
Energia charakterystyczna	E_{kar}	0,1 eV
CdS		
Grubość warstwy	x	0,04 μm
Powinowactwo elektronowe	χ	4,45 eV
Szerokość przerwy energetycznej	$E_{g,n}$	2,4 eV
Koncentracja domieszek akceptorowych	N_A	$1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$
Koncentracja domieszek donorowych	N_D	$1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
Efektywna gęstość stanów w paśmie przewodzenia	N_C	$2,2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Efektywna gęstość stanów w paśmie walencyjnym	N_V	$1,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Ruchliwość dziur	μ_h	20 cm^2/Vs
Ruchliwość elektronów	μ_e	50 cm^2/Vs
Gęstość stanów pułpkowych	N_t	$1,8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
Energia poziomu pułpkowego w odniesieniu do pasma walencyjnego	E_t	1,2 eV
Energia charakterystyczna	E_{kar}	0,1 eV



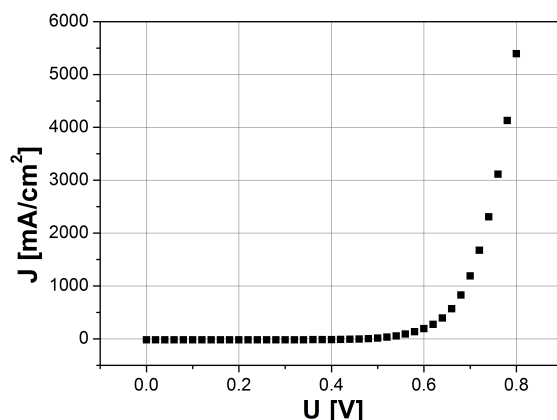
Rys. 6.5.13. Rozkład gęstości prądów płynących przez nieoświetloną strukturę CIGS (kolor czerwony – prąd całkowity, kolor zielony – prąd związany z rekombinacją SRH, kolor czarny – prąd ciemny elektronowy)



Rys. 6.5.14. Rozkład gęstości prądów płynących przez oświetloną (1000 W/m^2) strukturę CIGS (kolor czerwony – prąd całkowity, kolor zielony – prąd związany z rekombinacją SRH, kolor czarny – prąd ciemny elektronowy)

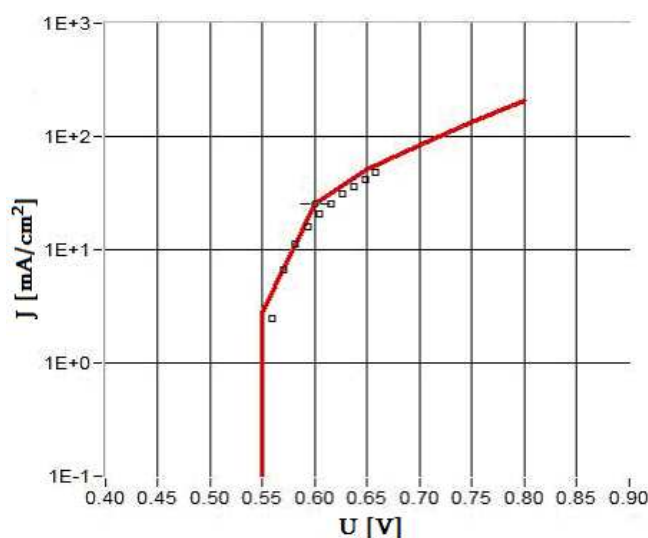


Rys. 6.5.15. Gęstość prądu w funkcji napięcia U nieoświetlonej struktury CIGS



Rys. 6.5.16. Gęstość prądu J w funkcji napięcia U oświetlonej struktury CIGS dla $G_{ipoa} = 1000 \text{ W/m}^2$

Następnie porównano charakterystyki prądowo-napięciowe modułu CIGS zmierzone przy użyciu symulatora znajdującego się w laboratorium SolarLab i zasymulowane w programie SCAPS. Na potrzeby tego porównania utworzono plik z danymi spektrum symulatora znajdującego się w laboratorium fotowoltaicznym SolarLab Wydziału Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki Politechniki Wrocławskiej. Porównania dokonano przy natężeniu oświetlenia 1000 W/m^2 . Wynik porównania przedstawiono na rys. 6.5.17.



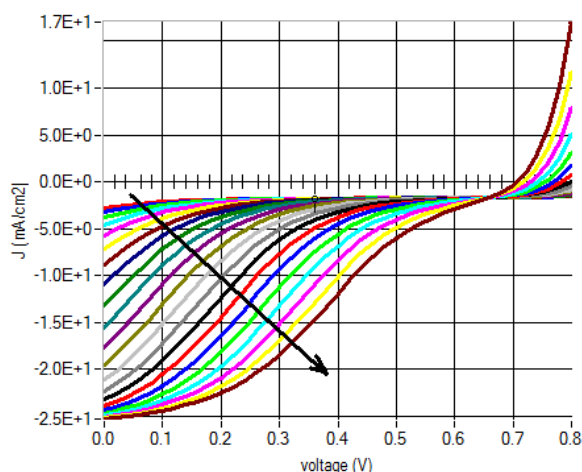
Rys. 6.5.17. Porównanie charakterystyk J - U zmierzonej (punkty) i pochodzącej z symulacji (kolor czerwony) oświetlonej struktury CIGS

W tabeli 6.14 porównano parametry elektryczne modułu CIGS zmierzonego pod symulatorem i wysymulowanej struktury. Wartości napięcia ogniwa rozwartego U_{OC} są do siebie zbliżone. Natomiast wartości gęstości prądu zwarciovego J_{SC} , a co za tym idzie, wartości współczynnika wypełnienia FF i sprawności η znacznie różnią się od siebie. Jest to jednak najlepsze dopasowanie, jakie uzyskano przy zastosowaniu struktur omówionych w rozdziale 6.3 i szerokim przekroju parametrów i zmiennych opisanych w 6.5.18 i 6.5.19. Różnice w wartości J_{SC} wynikają najprawdopodobniej ze zwiększonego wpływu prądu generacyjno-rekombinacyjnego, niż zostało to założone w źródle programu. Wzrost wartości tego prądu (zgodnie z opisem diodowych zastępczych modeli elektrycznych) powoduje obniżenie wartości całkowitego prądu płynącego przez złącze p - n , przez co wartość prądu zwarciovego I_{SC} (a tym samym jego gęstość) także maleje.

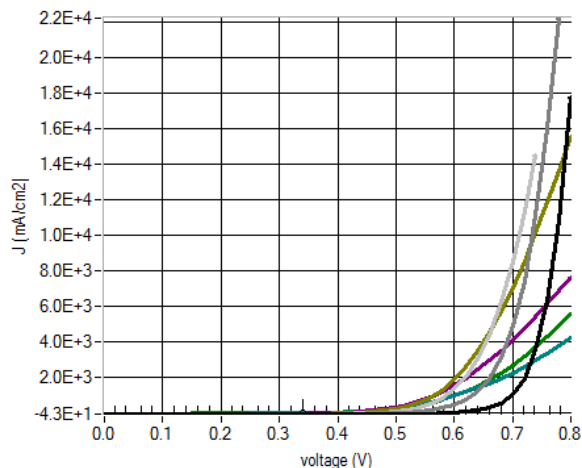
TABELA 6.14. Wyjściowe parametry elektryczne modułu CIGS i zasymulowanej struktury.

U_{OC} [V]	J_{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
Dane zmierzone:			
0,5519	26,775	66,4	9,81
Dane z symulacji:			
0,5434	37,298	59,6	12,73

Określono także wpływ poszczególnych parametrów materiałowych na kształt symulowanych charakterystyk prądowo-napięciowych modułu CIGS.



Rys. 6.5.18. Wpływ wartości powinowactwa elektronowego χ z zakresu 4,00 – 4,20 eV warstwy CdS na kształt charakterystyk I - U .



Rys. 6.5.19. Wpływ wartości N_A w warstwie CIGS z zakresu $1 \cdot 10^{14}$ – $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ na kształt charakterystyk I - U .

6.6. Wnioski

Na podstawie przeglądu literaturowego dokonano przeglądu wartości i sposobów wyznaczania parametrów materiałowych i optycznych cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych CIGS oraz zaproponowano bazę materiałową dla badanego typu ogniw. Przedstawiono zaproponowane struktury budowy cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych CIGS.

Dokonano szeregu symulacji komputerowych w programie SCAPS i na ich podstawie wybrano docelową strukturę, która mogłaby odpowiadać rzeczywistej strukturze badanego modułu. Stwierdzono znaczące różnice w wartości gęstości parametru J_{SC} zmierzonego i zamodelowanego. W związku z tym konieczne jest stwierdzenie, że przy braku znajomości rzeczywistych parametrów materiałowych badanych modułów i przy braku możliwości przeprowadzenia badań fizykochemicznych, pozwalających na określenie wartości tych parametrów, niemożliwym jest stwierdzenie powodu zaobserwowanej różnicy. Przyczyną tego może być inna struktura bądź zjawiska fizyczne, nie opisane zależnościami w programie SCAPS.

7. PODSUMOWANIE

Zwiększające się zapotrzebowanie na energię elektryczną pociąga za sobą wzrost poziomu eksploatacji paliw kopalnianych (węgla kamiennego i brunatnego, ropy naftowej, gazu ziemnego). Zmniejszanie się złóż naturalnych surowców, wzrost cen energii elektrycznej, a także coraz większy poziom świadomości ekologicznej, zaowocowały poszukiwaniem niekonwencjonalnych źródeł energii. Wśród nich coraz bardziej znaczącą rolę odgrywa przemysł fotowoltaiczny, który wykorzystuje efekt fotowoltaiczny w celu konwersji promieniowania słonecznego na energię elektryczną.

Dominującą rolę w fotowoltaice odgrywa krzem mono- i multikrystaliczny. W związku z gwałtownie rosnącym zapotrzebowaniem ilościowym na ten materiał przy wzrastających równocześnie wymaganiach materiałowych trwają intensywne badania nad alternatywnymi materiałami półprzewodnikowymi, które dzięki niskim kosztom wytwarzania i wysokiej sprawności konwersji energii słonecznej na elektryczną będą wpływać na obniżenie cen modułów i systemów fotowoltaicznych i tym samym przyczynić się do upowszechnienia fotowoltaiki jako czystego i bezpiecznego źródła energii elektrycznej. Aktualnie najbardziej obiecujące cienkowarstwowe ogniwa (moduły) fotowoltaiczne wytwarza się na bazie polikrystalicznych struktur heterozłączowych z grupy II-(III)-VI, w których warstwę absorbera tworzy dwuselenek galowo-indowo-miedziowy $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) lub tellurek kadmu CdTe.

Prezentowana przez autorkę rozprawa stanowi nowatorskie podejście do opracowania modelu fizycznego cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych z grupy II-(III)-VI, polegające na użyciu jako danych początkowych parametrów elektrycznych modułów pracujących w warunkach naturalnych. Autorka przeprowadziła krytyczny przegląd literatury, w którym szczególną uwagę zwróciła na stosowane obecnie stało- i zmiennoprądowe elektryczne modele równoważne tych przyrządów i związki tych modeli z modelami fizycznymi. Pozwoliło to jej wyznaczyć część parametrów materiałowych warstw zastosowanych w analizowanych modułach cienkowarstwowych. Przeprowadzona analiza była podstawą do zebrania i opracowania bazy materiałowej cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych, która posłużyła do weryfikacji zastosowanych modeli.

Zamieszczone w niniejszej rozprawie wyniki są efektem analizy jakościowej i numerycznej setek tysięcy charakterystyk prądowo-napięciowych, zmierzonych w przeciągu kilku lat. Realizacja rozprawy pozwoliła na:

1. Analizę korelacji parametrów elektrycznych i właściwości materiałowych cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych, zawierających dwuselenek galowo-indowomiedziowy $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) lub tellurek kadmu CdTe.
2. Określenie wpływu parametrów atmosferycznych – globalnego natężenia nasłonecznienia i temperatury pracy modułu (zależnej od temperatury otoczenia i od globalnego natężenia nasłonecznienia) na wyjściowe parametry elektryczne cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych z grupy II-(III)-VI.
3. Weryfikację dotychczasowych elektrycznych modeli zastępczych modułów krzemowych i cienkowarstwowych, umożliwiającą analizę numeryczną zachodzących w nich zjawisk fizycznych.
4. Opracowanie bazy materiałowej do symulacji komputerowych działania cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych CIGS.
5. Przeprowadzenie szeregu symulacji komputerowych (przy użyciu programu SCAPS) w celu sprawdzenia proponowanych modeli numerycznych i fizycznych opisujących działanie cienkowarstwowych ogniw/modułów fotowoltaicznych CIGS.

Wyniki przeprowadzonych analiz i symulacji komputerowych działania mierzonych wcześniej na przestrzeni kilku lat cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych pozwalają stwierdzić, że podstawowy cel pracy, tzn.:

opracowanie modelu fizycznego cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych typu II-(III)-VI pracujących w warunkach naturalnych wyłącznie na podstawie znajomości ich wyjściowych parametrów elektrycznych i przy uwzględnieniu wpływu natężenia nasłonecznienia oraz temperatury pracy modułu na mechanizmy generacji, rekombinacji i transportu nośników prądu elektrycznego

został osiągnięty.

W szczególności należy stwierdzić, że:

1. Zaproponowane zastępcze modele elektryczne: stało- i zmiennoprądowy pozwalają na wiarygodną analizę numeryczną zmierzonych parametrów elektrycznych w celu wyznaczenia parametrów materiałowych badanych cienkowarstwowych ogniw fotowoltaicznych z grupy II-(III)-VI z określonym w procesie weryfikacji modelu

- stałoprądowego błędem między zmierzonymi i wyaprosymowanymi wartościami prądu zwarciovego I_{SC} i napięcia ogniwa rozwartego U_{OC} rzędu 0,4%.
2. Proponowany w literaturze zmiennoprądowy elektryczny model równoważny nie pozwala na otrzymanie dobrego dopasowania widm zasymulowanych do widm zmierzonych w temperaturach poniżej $T_m = 318 \text{ K}$ (45°C). Do analizy dynamicznej pracy cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych CIGS zaproponowano nowatorski elektryczny model równoważny. W porównaniu do wcześniejszych doniesień literaturowych w miejsce kondensatora zastosowano w nim element stałofazowy.
 3. Zaobserwowano prawdopodobne zjawisko tunelowania dziur z udziałem poziomów pułapkowych jako etapów pośrednich w procesie tunelowania.
 4. Bazując na wartościach elementów w dwudiodowym stałoprądowym modelu zastępczym i w zmiennoprądowym elektrycznym modelu równoważnym wyznaczono następujące parametry materiałowe: szerokość przerwy energetycznej $E_g = 1,05 \text{ eV}$, koncentrację domieszek akceptorowych $N_A = 3,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, koncentrację domieszek donorowych $N_D = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, gęstość stanów pułapkowych $N_t = 2,5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$, energię aktywacji płytkiego poziomu pułpkowego $E_A = 60 \text{ meV}$.
 5. Przy braku znajomości rzeczywistych parametrów materiałowych badanych modułów oraz przy braku możliwości przeprowadzenia badań fizykochemicznych, pozwalających na określenie wartości wyznaczanych w trakcie realizacji rozprawy parametrów materiałowych, niemożliwym jest dokładne określenie stopnia wpływu zaobserwowanych zjawisk na działanie cienkowarstwowych modułów fotowoltaicznych typu II-(III)-VI.

Efektem końcowym pracy było również poszerzenie i usystematyzowanie wiedzy na temat zjawisk zachodzących w złączu p-n tego typu ogniw/modułów fotowoltaicznych i ich wpływu na wyjściowe parametry elektryczne urządzenia, która jak dotąd jest jedynie fragmentaryczna i bardzo słabo opisana w literaturze.

Bibliografia

- [1] Wirtualny Wszechświat, www.wiw.pl/astronomia
- [2] J.R. Matson, A.K. Emery, E.R. Bird, *Terrestrial Solar Spectral, Solar Simulation and Solar Cell Short-Circuit Current Calibration, A Review*, Solar Cells, vol. 11 (1984), s. 105-145
- [3] A. Madany; *Fizyka atmosfery: wybrane zagadnienia*; Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej; Warszawa, 1996.
- [4] T. Rodziejewicz, T. Żdanowicz, M. Ząbkowska-Wacławek, *Seasonal Behaviour of Different PV Modules*, Chem. Inż. Ekol., vol. 9 (2002), s. 1241-1249.
- [5] ASTM E 490-00a (R2006) 2000, *Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables*, West Conshohocken, PA: ASTM.
- [6] ISO 9845-1:1992, *Solar energy – Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions – Part 1: Direct normal and hemispherical solar irradiance for air mass 1,5*, International Organization for Standardization (ISO), <http://www.iso.ch/>.
- [7] T. Rodziejewicz, *Badanie półprzewodnikowych modułów fotowoltaicznych*, rozprawa doktorska, Wojskowa Akademia Techniczna im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa 2004.
- [8] M. Suri i in., *Global Irradiation GIS Database for Central and Eastern Europe*, PVNET Workshop Proceedings "RTD Strategy for PV", JRC Ispra 30/31 May 2002.
- [9] ASTM E1036 – 08, *Standard Test Methods for Electrical Performance of Nonconcentrator Terrestrial Photovoltaic Modules and Arrays Using Reference Cells*, West Conshohocken, PA: ASTM.
- [10] R.G. Ross, *Flat-Plate Photovoltaic Array Design Optimization*, Proc. 14th IEEE Photovoltaic Specialistics Conference, San Diego 1980, s. 1126-1132.
- [11] *Renewable Energy Technology Roadmap 20% by 2020*, http://www.erec.org/fileadmin/erec_docs/Documents/Publications/Renewable_Energy_Technology_Roadmap.pdf
- [12] E.D. Dunlop i in., *Is solar electricity in Europe expensive?*, Proc. 20th European Photovoltaic Energy Conference and Exhibition, Barcelona 2005, s. 2865-2868.
- [13] strona internetowa http://www.ely.pg.gda.pl/~zkusto/Energia_odnawialna
- [14] W. Hoffmann, T. Pellkofer, *PV Solar electricity industry: New Mainstream Technology for Future electricity*, Nanofair 2009, Dresden, May 2009.
- [15] European Photovoltaic Industries Association (EPIA), <http://www.epia.org>
- [16] strona internetowa: <http://solarwirtschaft.de>

- [17] U. Malm, *Modelling and Degradation Characteristics of Thin-film CIGS Solar Cells*, rozprawa doktorska, Uppsala University, Szwecja, 2008.
- [18] Z. M. Jarzębski, *Energia słoneczna: konwersja fotowoltaiczna*, PWN, Warszawa 1990.
- [19] J. Żelazny, R. Ciach, *Materiały i technologie fotowoltaiczne*, dostęp: http://www.frnm.org.pl/pl/frnm/publikacje/Materiały_i_tehnologie_fotowoltaiczne-Zelazny_Ciach.pdf.
- [20] A. Luque, S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Willey and Sons, 2003.
- [21] W. N. Honeyman, *Preparation and Properties of Single Crystal CuAlS₂ and CuAlSe₂*, J. Phys. Chem. Solids, vol. 30 (1969), s. 1935-1940.
- [22] L. I. Berger, V. Prochukhan, *Ternary Diamond-Like Semiconductors*, Consultants Bureau, New York, 1969, s. 49.
- [23] B. Tell i in., *Electrical Properties, Optical Properties, and Band Structure of CuGaS₂ and CuInS₂*, Phys. Rev. B, vol. 4 (1971), s. 2463-2471.
- [24] W. Chen i in., *Development of Thin Film Polycrystalline CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Solar Cells*, Proc. 19th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 1987, s. 1445-1447.
- [25] M. Gloecker, *Device physics of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells*, rozprawa doktorska, Uniwersytet Stanowy Colorado, Fort Collins, Colorado, Stany Zjednoczone, 2003.
- [26] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger, *Stabilization of Ternary Compounds via Ordered Arrays of Defect Pairs*, Phys. Rev. Lett., vol. 78 (1997), 4059-4062.
- [27] R. Herberholz i in., *Phase segregation, Cu migration and junction formation in Cu(In,Ga)Se₂*, Eur. Phys. J. AP, vol. 6 (1999), s. 131-137.
- [28] R. Noufi i in., *Electronic properties versus composition of thin films of CuInSe₂*, Appl. Phys. Lett., vol. 45 (1984), s. 668.
- [29] S. B. Zhang i in., *Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor*, Phys. Rev. B, vol. 57 (1998), s. 9642-9656.
- [30] S. Schuler i in., *Self-compensation of intrinsic defects in the ternary semiconductor CuGaSe₂*, Phys. Rev. B, vol. 69 (2004), 045210.
- [31] I. Dirnstorfer i in., *Characterization of CuIn(Ga)Se₂ thin films III. In-rich layers*, Phys. Stat. Sol. (a), vol. 168 (1998), s. 163-175.
- [32] P. Capper, *Properties of Narrow Gap Cadmium-Based Compounds*, INSPEC, London, 1994, s. 472-481.

- [33] J. A. Dziuban, *Technologia i zastosowanie mikromechanicznych struktur krzemowych i krzemowo-szklanych w technice mikrosystemów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002.
- [34] Solar World, strona internetowa – <http://www.solarworld.de>.
- [35] Serwis Ekologiczny Green World, strona internetowa – <http://greenworld.serwus.pl>.
- [36] N. Meyer i in., *Towards thin-film module production using a simplified CIS process*, Proc. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, 2004, s. 219-222.
- [37] L. Zhang i in., *Cu(InGa)Se₂ thin films on flexible polyimide sheet: Structural and electrical properties versus composition*, Chinese Physical Letters 26 (2009), 026801.
- [38] R. Caballero i in., *The influence of Na on low temperature growth on CIGS thin-film solar cells on polyimide substrates*, Thin Solid Films, vol. 517 (2009), s. 2187-2190.
- [39] K. Herz i in., *Diffusion barriers for CIGS solar cells on metallic substrates*, Thin Solid Films, vol. 431-432 (2003), s. 392-397.
- [40] T. Yagioka i T. Nakada, *Cd-free flexible CuInGaSe₂ thin film solar cells with ZnS(O,OH) buffer layers on Ti foils*, Applied Physics Express, vol. 2 (2009), 072201.
- [41] K. Vijay i in., *Non-vacuum processing of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells on rigid and flexible substrates using nanoparticle precursor inks*, Thin Solid Films, vol. 431-432 (2003), s. 53–57.
- [42] J. R Tuttle i in., *Investigations into alternative substrate, absorber, and buffer layer processing for Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells*, Proc. IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1996, s. 797–800.
- [43] M. Burgelman i in., *Device simulation of polycrystalline heterojunction solar cells*, Proc. 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam 1994, s. 1557–1560.
- [44] M. Powalla, B. Dimmler, *Scaling up issues of CIGS solar cells*, Thin Solid Films, vol. 361-362 (2000), s. 540–546.
- [45] C. Platzer-Björkman, i in., *Zn(O,S) buffer layers by atomic layer deposition in Cu(In,Ga)Se₂ based thin film solar cells: Band alignment and sulfur gradient*, Journal of Applied Physics, vol. 100 (2006), 044506.
- [46] T. Törndahl i in., *Atomic layer deposition of Zn_{1-x}Mg_xO buffer layers for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 15 (2007), s. 225–235.
- [47] J. Hennel, *Podstawy elektroniki półprzewodnikowej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne 2003.

- [48] T. Rodziewicz i in., *Wykorzystanie modułów fotowoltaicznych w obszarach o większych szerokościach geograficznych*, Chem. Dydak. Ekol. Metrol., vol. 3 (1998), s. 45–50.
- [49] T. Żdanowicz, *The interactive computer program to fit I-U curves of solar cells*, 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam, The Netherlands, April 1994, s. 1311-1314.
- [50] B. Werner, M. Prorok, *Analysis of the applicability of the diode equivalent models for CI(G)S thin-film photovoltaic modules*, 2006 International Students and Young Scientists Workshop – *Photonics and Microsystems*, Wrocław – Szklarska Poręba, 30.06-2.07.2006, IEEE 06EX1379, s. 66-68.
- [51] M. Prorok, B. Werner, T. Żdanowicz, *Applicability of equivalent diode models to modeling various thin-film photovoltaic (PV) modules in a wide range of temperature and irradiance conditions*, Electron Technology Internet Journal, vol. 37/38 (2006), s. 1-4.
- [52] M. Wimbor i in., *Electrical characterization of CdTe/CdS photovoltaic devices*, Opto-Electronics Review, vol. 8 (2000), s. 375-377.
- [53] D. Petreuş i in., *An improvement on empirical modelling of photovoltaic cells*, 31st International Spring Seminar on Electronics Technology Reliability and Life-time Prediction Proceedings, Budapest, Hungary, May 2008, s. 612-616.
- [54] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, A John Wiley and Sons, 2005.
- [55] M. Ćwil i in., *Metastable doping distributions in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells: experiment and numerical simulation*, Proc. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference (2007), s.2377-2380.
- [56] S.N. Kundu i in., *Traps identification in Copper-Indium-Gallium-Sulfur-Selenide solar cells completed with various buffer layers by deep level transient spectroscopy*, Thin Solid Films, vol. 515 (2006), s.2625–2631.
- [57] M. Igalson, M. Wimbor, J. Wennerberg, *The change of the electronic properties of CIGS devices induced by the ‘damp heat’ treatment*, Thin Solid Films, vol. 403 –404 (2002), s. 320–324.
- [58] W. Marciniak, *Modele elementów półprzewodnikowych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1985.
- [59] W. Marciniak, *Przyrządy półprzewodnikowe i układy scalone*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1979.
- [60] K. Nitsch, *Zastosowanie spektroskopii impedancyjnej w badaniach materiałów elektronicznych*, Oficyna Wydawnicza PWR, 1999.
- [61] I. Mora-Sero i in., *Recombination rates in heterojunction silicon solar cells analyzed by impedance spectroscopy at forward bias and under illumination*, Solar Energy Materials & Solar Cell, vol. 92 (2008), s. 505-509.

- [62] H. Bayhan, A.S. Kavasoglu, *Admittance and Impedance Spectroscopy on CIGS solar cells*, Turkish Journal of Physics, vol. 27 (2003), s. 529-535.
- [63] Z. Djebbour et al., *Admittance spectroscopy of cadmium free CIGS solar cells heterointerfaces*, Thin Solid Films, vol. 511–512 (2006), s.320-322.
- [64] D. Mencaraglia i in., *Admittance spectroscopy for non-crystalline thin-film devices characterization*, Thin Solid Films, vol. 431-432 (2003), s.135-142.
- [65] M. Ćwil i in., *Capacitance profiling in the CIGS solar cells*, Thin Solid Films, vol. 515 (2007), s.6229-6232.
- [66] M. Burgelman i P. Nollet, *Admittance spectroscopy of thin-film solar cells*, Solid State Ionics, vol. 176 (2005), s.2171-2175.
- [67] strona internetowa – <http://www.consultsr.com>.
- [68] M. Igalson, A. Urbaniak, *Defect states in the CIGS solar cells by phot capacitance and deep level optical spectroscopy*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences - Technical Sciences, vol. 53 (2005), s. 157-161.
- [69] B. Werner i in., *The alternating current equivalent circuit for CIGS based PV modules*, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference Proceedings, preprint.
- [70] T. Piasecki, informacje prywatne.
- [71] C. I. Lee i in., *Inductance probing into the semiconductor breakdown*, Applied Physics Letters, vol. 89 (2006), s. 89-91.
- [72] I. Hengel i in., *Current transport in CuInS₂:Ga/Cds/ZnO - solar cells*, Thin Solid Films, vol. 361-362 (2000), s. 458-462.
- [73] R. Bhargava, *Properties of wide band gap II-VI semiconductor*, Knovel Corporation, 1997.
- [74] T. Minemoto i in., *Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 67 (2001), s.83-88.
- [75] M. Alonso i in., *Optical functions of chalcopyrite CuGa_xIn_{1-x}Se₂ alloys*, Applied Physics A, vol. 74 (2002), s. 659–664.
- [76] Z.A. Shukri i in., *Preliminary photovoltaic cells with single crystal CIS substrates*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 37 (1995), s.395-401.
- [77] A. Dhingra, A. Rothwarf, *Computer simulation and modeling of graded bandgap CuInSe₂/CdS based solar cells*, IEEE Transactions on Electron Devices, vol. 43 (1996), s.613-621.
- [78] T. Dullweber i in., *A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In,Ga)Se₂ chalcopyrite semiconductors*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 67 (2001), s.145-150.

- [79] M. Topic i in., *Band-gap engineering in CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells*, Journal of Applied Physics, vol. 79 (1996), s.8537-8540.
- [80] H. Kiess i W. Rehwald, *On the ultimate efficiency of solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 38 (1995), s.45-55.
- [81] F. Meillaud i in., *Efficiency limits for single-junction and tandem solar cells*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 90 (2006), s.2952-2959.
- [82] B. Werner i in., *Methods to obtain value of energy band gap in CI(G)S solar cells*, 31st International Conference of IMAPS Poland Chapter Proceedings, Rzeszów-Krasiczyn, 23-26.09.2007, s. 209-212.
- [83] Strona internetowa: <http://pl.wikipedia.org>
- [84] Z. Bielecki, A. Rogalski, *Detektory sygnałów optycznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
- [85] M. Gloeckler i in., *Numerical modeling of CIGS and CdTe solar cells: setting the baseline*, 3rd World Conference of Photovoltaic Energy Conversion Proceedings, Osaka, Japan (2003), s.491-494.
- [86] B. Van Zeghbroeck, *Principles on Semiconductor Devices*, Prentice Hall 2002.
- [87] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- [88] J. Piprek, *Semiconductor optoelectronic devices – introduction to physics and simulation*, Academic Press 2003.
- [89] W. Shockley, W.T. Read, *Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons*, Physics Review, vol. 87 (1952), s.835–842.
- [90] T. Goudon i in., *On the Shockley-Read-Hall Model: Generation-Recombination in Semiconductors*, SIAM Journal on Applied Mathematics, vol. 67 (2007), s.1183-1201.
- [91] I.J. Pankove, *Zjawiska optyczne w półprzewodnikach*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974.
- [92] A. Goetzberger i in., *Crystalline silicon solar cells*, John Willey & Sons, 1998.
- [93] K. Ramanathan i in., *Properties of High-Efficiency CIGS Thin-Film Solar Cells*, National Renewable Energy Laboratory Raport, 2005.
- [94] A. Niemegeers, S. Gillis and M. Burgelman, *A user program for realistic simulation of polycrystalline heterojunction solar cells: SCAPS-1D*, Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (Wien, Österreich, July 1998), JRC European Commission, 1998, s. 672-675.
- [95] A. Niemegeers, M. Burgelman, *Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar cells*, Proc. 25nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (Washington D.C., april 1996), s.901-904.

[96] SCAPS – user manual.