

Фотопамять в тонкопленочных солнечных элементах на основе CdTe

© Э.Н. Воронков, А.Е. Шаронов, В.В. Колобаев

Московский энергетический институт,
111250 Москва, Россия

(Получена 6 июля 1998 г. Принята к печати 28 июля 1998 г.)

Показано, что в тонкопленочных фотопреобразователях на основе поликристаллического CdTe под действием излучения происходит изменение хемсорбционного равновесия на границах кристаллитов, что приводит к возникновению фотопамяти в результате изменения поверхностного потенциала и соответственно скорости поверхностной рекомбинации. Этот эффект может явиться причиной нестабильности параметров поликристаллических солнечных элементов и приводить как к ухудшению, так и к улучшению эффективности фотопреобразования. Рассмотрена экспериментальная методика, которая позволяет определять тип доминирующих поверхностных состояний на границах кристаллитов.

Тонкопленочные солнечные элементы на основе CdTe имеют хорошую перспективу для широкого применения, поэтому в задачу данной работы входило исследование стабильности их параметров во времени и рассмотрение возможных причин появления нестабильности. В качестве объектов исследования были выбраны солнечные элементы со структурой стекло-SiO₂-CdS-CdTe-металл и стекло-SiO₂-CdTe-металл. Поскольку наблюдаемые нами эффекты обусловлены в основном процессами в высокоомном активном слое CdTe, в дальнейшем мы не будем разделять эти два типа структур.

В качестве параметра, чувствительного к изменениям в активном слое, был выбран обратный темновой ток I_0 . Информация об изменениях I_0 регистрировалась на компьютере при использовании усилителя и аналого-цифрового преобразователя. Засветка интенсивностью 5 мВт/см² осуществлялась ксеноновой лампой через водяной фильтр.

На рис. 1 показаны кривые изменения I_0 после различной световой экспозиции, измеренные на одном из образцов. Релаксация прямого темнового тока при малых смещениях имеет аналогичный характер.

Экспериментальные данные хорошо описываются зависимостью вида

$$I_0(t, t_f) = K_1(t_f) \exp(-t/\tau_1) + K_2(t_f) \exp(-t/\tau_2) - K_3(t_f) \exp(-t/\tau_3), \quad (1)$$

где t_f , t — соответственно время засветки и время, прошедшее после выключения засветки. Коэффициенты K_i — слабые функции экспозиции F : $K_i \cong (C_i F)^n$, где $n \cong 0.2$. Сплошными линиями на рис. 1 показаны зависимости, рассчитанные в соответствии с (1) при $\tau_1 = 20$ с, $\tau_2 = 2000$ с, $\tau_3 = 50$ с.

Для того чтобы объяснить наблюдаемый эффект, рассмотрим некоторую упрощенную модель активного поликристаллического слоя. Предположим, что слой состоит из кристаллитов примерно одинаковой формы с некоторым усредненным размером d . Поверхность кристаллитов обеднена основными носителями по сравне-

нию с объемом, и на границе между отдельными кристаллитами образуется потенциальный барьер. Эффективное время жизни фотоинжектированных носителей заряда определяется объемным временем жизни τ и скоростью поверхностной рекомбинации на межкристаллитной границе S :

$$\tau_{\text{eff}} = (1/\tau + S/gd)^{-1}, \quad (2)$$

где g — коэффициент, характеризующий форму кристаллита (для сферы $g = 0.75$). Как правило, темп рекомбинации на межкристаллитной границе выше, чем в объеме, и с достаточной для практических оценок точностью можно принять

$$\tau_{\text{eff}} = gd/S. \quad (3)$$

Значения S и соответственно τ_{eff} зависят от величины потенциального барьера, т. е. от значения поверхностного потенциала U_s на границе раздела кристаллитов. Допуская, что рекомбинация происходит главным образом через ловушки, расположенные в середине запрещенной

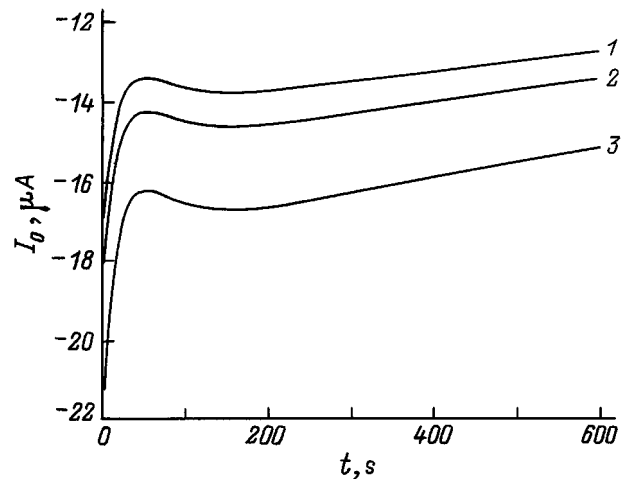


Рис. 1. Изменения обратного темнового тока после предварительной засветки образцов. Время засветки, с: 1 — 60, 2 — 120, 3 — 480.

зоны, можно записать

$$S = S_0 / \text{ch}(U_s/U_t), \quad (4)$$

где $U_t = kT/q$.

Учитывая, что в исследуемых элементах в I_0 доминирует генерационно-рекомбинационная составляющая, для относительного изменения темнового тока запишем

$$I_0(t)/I_0 = S(t)/S(t_0) = \text{ch}[\Delta U_s(t)/U_t], \quad (5)$$

где за начало отсчета принимается момент выключения света t_0 , величина I_0 соответствует стационарному значению тока ($t \rightarrow \infty$). Поскольку $U_s(t) \gg \Delta U_s(t)$,

$$\Delta U_s(t) = U_t \ln[I_0(t)/I_0]. \quad (6)$$

Соответствующие зависимости $\Delta U_s(t)$, рассчитанные на основе экспериментальных данных, приведены на рис. 2. Из графиков видно, что изменение поверхностного потенциала, вызванное засветкой, незначительно и при больших размерах кристаллитов, возможно, было бы незаметно.

Представляется интересным оценить изменение величины заряда на поверхностных состояниях и соответственно в объеме кристаллита. В приближении сферических кристаллитов для изменения плотности поверхностных состояний получим

$$\begin{aligned} \Delta N_t &= \Delta Q/qS_c \\ &= [4\pi\epsilon\epsilon_0\Delta U_s d]/(qS) = [4\epsilon\epsilon_0\Delta U_s]/(qd), \end{aligned} \quad (7)$$

где S_c — общая поверхность кристаллитов. Откуда возможно оценить зависимость плотности фотоиндуцированных на границах кристаллитов состояний (при заданном ΔU_s) от размеров кристаллитов. Соответствующая зависимость приведена на рис. 3.

В нашем случае средний размер кристаллитов был порядка 1 мкм, поэтому плотность индуцированных светом

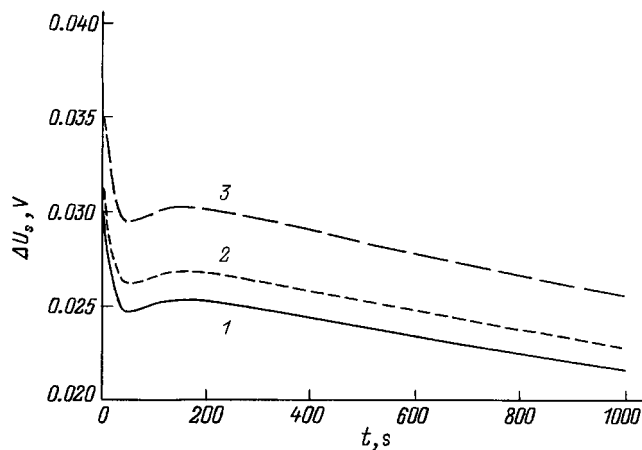


Рис. 2. Изменение поверхностного потенциала в результате появления фотоиндуцированных состояний на границах кристаллитов. Время засветки, с: 1 — 60, 2 — 120, 3 — 480.

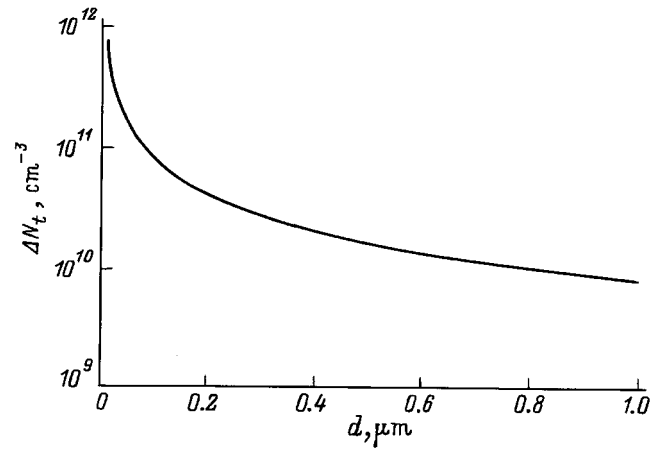


Рис. 3. Зависимость плотности фотоиндуцированных состояний от размеров кристаллитов.

состояний на межкристаллитных границах была порядка 10^{10} см^{-2} , что, по-видимому, значительно меньше числа состояний, созданных дефектами на границе. Следует отметить, что эта величина зависит от интенсивности освещения и почти не зависит от его длительности, что свидетельствует о быстром установлении зарядового равновесия при освещении.

Рассмотрим возможную природу фотоиндуцированных состояний. Для них характерно очень малое время возникновения и длительное время релаксации, поэтому следует предположить, что эти состояния связаны с атомами, которые в неактивной форме присутствуют на границе и изменение их состояния осуществляется в результате попадания на поверхность фотовозбужденных электронов и дырок. Нам представляется наиболее вероятным, что при освещении происходит изменение состояния адсорбированных на поверхности молекул, сопровождающееся изменением формы адсорбции, например переходом от слабой формы адсорбции к сильной, химической, из которой обратный возврат связан с преодолением значительного энергетического барьера [1], что и проявляется в больших временах релаксации. Если судить по наблюдаемым временам релаксации, то фотоинжекция в пленках теллурида кадмия создает по крайней мере три сорта медленных центров, два из которых акцепторного типа (предполагается, что поверхность кристаллитов обеднена электронами) и один донорного. Наиболее вероятно, что это молекулы воды и ее фрагменты, находящиеся в различном зарядовом состоянии, которые могут образовать как донорные, так и акцепторные центры.

Заключение

Показано, что в тонкопленочных фотопреобразователях под действием излучения происходит изменение хемсорбционного равновесия на границах кристаллитов,

что приводит к возникновению фотопамяти в результате изменения поверхностного потенциала и соответственно скорости поверхностной рекомбинации.

Этот эффект может быть причиной нестабильности параметров поликристаллических солнечных элементов и приводить как к ухудшению, так и к улучшению эффективности фотопреобразования.

Рассмотрена экспериментальная методика, которая позволяет определять тип доминирующих поверхностных состояний на границах кристаллитов.

Список литературы

- [1] Ф.Ф. Волькенштейн. *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемсорбции* (М., Наука, 1987).

Редактор В.В. Чалдышев

Photomemory in CdTe thin film solar cells

E.N. Voronkov, A.E. Sharonov, V.V. Kolobaev

Moscow Power Engineering Institute,
111250 Moscow, Russia

Abstract It is shown that under illumination in the CdTe thin-films solar cells a change of chemical adsorption balance on boundaries of crystallites occurs that brings the photomemory effects as a result of changes in intersurface potential and the rate of surface recombination. This effect can be the reason for the parameter instability in polycrystalline solar cells and results both in deterioration and improvement of the efficiency. Experiments, which allow to determine the type of dominant surface states on crystallite boundaries, are discussed.

Fax: +7-095-2582167 (Kolobaev)

E-mail: victor@lgtcm.ru (Kolobaev)