

Влияние длительного хранения и напряжения прямой полярности на кпд пленочных солнечных элементов на основе CdS/CdTe

© Г.С. Хрипунов[¶], В.Р. Копач, А.В. Мериуц, Р.В. Зайцев, М.В. Кириченко, Н.В. Дейнеко

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,
61002 Харьков, Украина

(Получена 10 мая 2011 г. Принята к печати 15 мая 2011 г.)

Методами вольт-амперной и вольт-фарадной характеристик исследованы влияние хранения в течение 48 месяцев и последующего воздействия напряжения прямой полярности на эффективность работы пленочных солнечных элементов с исходной слоистой структурой n^+ -ITO/ n -CdS/ p -CdTe/Cu/Au. На основании полученных результатов усовершенствована физическая модель деградации солнечных элементов такого типа под влиянием указанных факторов. Экспериментально определены условия, при которых возможно частичное восстановление кпд подобных солнечных элементов после их деградации путем выдержки при комнатной температуре под напряжением прямого смещения n - p -гетероперехода, меньшем, чем напряжение холостого хода.

1. Введение

Пленочные солнечные элементы (СЭ) на основе CdS/CdTe относятся к наиболее перспективным для широкомасштабного применения [1,2]. Вместе с тем, как показано, например в [3], им присуща заметная деградация выходных параметров и диодных характеристик в процессе естественного старения. Поэтому вопрос о возможном уровне и особенностях деградации таких СЭ при многолетнем хранении, а также о влиянии смещающего напряжения прямой полярности (которое всегда сопровождает активное функционирование СЭ) на их выходные параметры и диодные характеристики является актуальным. В связи с изложенным задачей настоящей работы являлось исследование уровня и механизмов деградации СЭ на основе CdS/CdTe в условиях длительного хранения и под влиянием напряжения прямой полярности с целью разработки новых методов повышения их надежности и долговечности.

2. Методика

Для решения поставленной задачи было исследовано 20 пленочных СЭ, изготовленных в составе единой матрицы, показанной на рис. 1.

Исходные СЭ имели следующую конструкцию: (2 мм — натрийсодержащее стекло)/(0.5 мкм n^+ -ITO)/(0.3 мкм n -CdS)/(4 мкм p -CdTe)/(0.01 мкм Cu)/(0.05 мкм Au). Технология изготовления таких СЭ описана в [1]. После изготовления СЭ в режиме AM1.5 при 25°C компенсационным методом [4] были измерены их световые вольт-амперные характеристики (СВАХ) и затем при 20–22°C — темновые вольт-фарадные характеристики (ТВФХ). В результате обработки СВАХ и ТВФХ по стандартным методикам [4–7] было установлено, что исходный кпд изготовленных СЭ составлял 9.4–10.4% при плотности

фототока $J_{ph} = 20.0–21.3$ мА/см²; плотности тока короткого замыкания $J_{sc} = 19.7–20.1$ мА/см²; напряжении холостого хода $U_{oc} = 750–780$ мВ; факторе заполнения СВАХ $FF = 0.60–0.66$; плотности диодного тока насыщения $J_0 = (1–20) \cdot 10^{-8}$ А/см²; шунтирующем сопротивлении $R_{sh} = 500–600$ Ом · см²; последовательном сопротивлении $R_s = 1.6–5.0$ Ом · см². Эффективная концентрация ионизованных акцепторных центров в p -CdTe со стороны n - p -гетероперехода (ГП) составляла $N_{np} \approx (2–3) \cdot 10^{14}$ см⁻³ и $N_b \approx (8–9) \cdot 10^{14}$ см⁻³ со стороны тыльного металлического электрода; высота потенциального барьера в p -CdTe со стороны n -CdS $\Phi_f \approx 1.41–1.43$ эВ и $\Phi_b \approx 0.31–0.33$ эВ со стороны тыльного металлического электрода (ТМЭ). При этом ГП n -CdS/ p -CdTe являлся резким и ширина W_f обла-

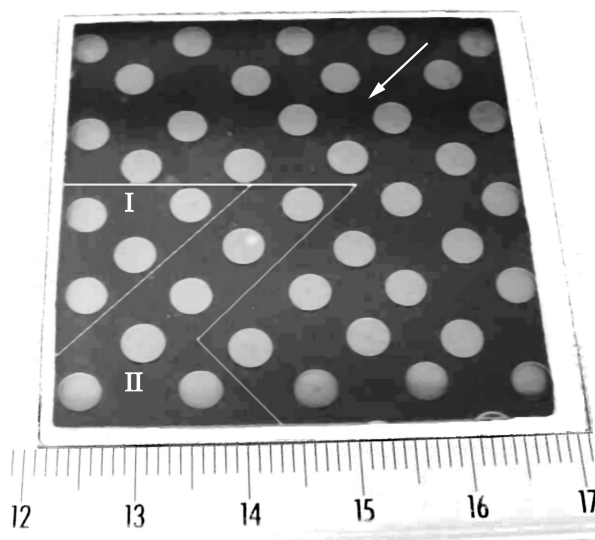


Рис. 1. Матрица исследованных СЭ: стрелкой показано направление градиента меди, связанного с расположением источника при напылении тыльного электрода; I — область, принадлежащая СЭ с резкими n - p -гетеропереходами; II — область, принадлежащая СЭ с плавными n - p -гетеропереходами.

[¶] E-mail: khripu@ukr.net

Диапазон изменения диодных и выходных параметров солнечных элементов после 48 месяцев хранения в зависимости от типа фронтального $n-p$ -гетероперехода

Параметр	Тип гетероперехода и диапазон изменения параметров		
	резкий	плавный	неопределенный
J_{ph} , мА/см ²	12.7–20.0	13.6–21.0	3.8–16.9
J_0 , А/см ²	$2 \cdot 10^{-11} - 7 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-9} - 9 \cdot 10^{-7}$	$1.2 \cdot 10^{-9} - 1.5 \cdot 10^{-5}$
R_s , Ом · см ²	5.4–15.0	4.0–21.0	3.6–15.4
R_{sh} , Ом · см ²	70–400	80–250	170–750
J_{sc} , мА/см ²	12.4–19.0	12.6–19.2	3.6–16.0
U_{oc} , мВ	710–745	680–775	680–756
FF , отн.ед.	0.36–0.59	0.41–0.52	0.43–0.62
η , %	4.6–6.5	4.1–6.4	1.3–5.8

сти обеднения в p -CdTe со стороны n -CdS составляла около 2.6 мкм. По окончании измерений все СЭ были помещены в непрозрачный пластиковый герметичный бокс с воздушной средой, характерной для нетехнологических помещений. Через 48 месяцев находившийся все это время при температуре 15–25°C бокс был вскрыт и были проведены комплексные исследования параметров хранившихся в нем СЭ. Измерения, а также аналитическая обработка СВАХ и ТВФХ осуществлялись согласно тем же методикам, которые были использованы при исследованиях СЭ в исходном состоянии. Вместе с тем при $21 \pm 1^\circ\text{C}$ в статическом режиме дополнительно исследовались прямые ветви темновых вольт-амперных характеристик (ТВАХ) рассматриваемых СЭ для выяснения степени их устойчивости к электрическому полю, наведенному в абсорбере и в гетеропереходах внешним напряжением прямой полярности, приложенным к СЭ.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Влияние хранения на электронные параметры фронтального $n-p$ -гетероперехода, диодные и выходные параметры солнечных элементов

При исследовании ТВФХ оказалось, что из всех СЭ, расположенных на подложке (рис. 1), не зашунтированными являются 18 СЭ. У группы из четырех СЭ, расположенных рядом на подложке (рис. 1, участок I), фронтальный $n-p$ -гетеропереход остался резким при разбросе величины Φ_f в интервале значений $1.2 \leq \Phi_f \leq 1.5$ эВ. Эффективная концентрация ионизованных акцепторных центров в абсорберах этих СЭ уменьшилась до $1.6 \cdot 10^{14} \leq N_f \leq 2.0 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а величина W_f при смещающем напряжении $U_f = 0$ возросла до $2.88 \leq W_f \leq 3.08$ мкм.

У шести СЭ, наиболее близко расположенных к указанной выше группе (рис. 1, участок II), хранение привело к трансформации первоначально резкого фронтального $n-p$ -гетероперехода в плавный при разбросе

величины Φ_f в интервале значений $1.0 \leq \Phi_f \leq 2.4$ эВ. Градиент a эффективной концентрации ионизованных акцепторных центров в абсорберах этих СЭ составлял $2.8 \cdot 10^{18} \leq a \leq 7.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-4}$, а величина W_f находилась в интервале значений $2.82 \leq W_f \leq 3.22$ мкм.

Для остальных восьми СЭ, которые находятся вокруг СЭ с плавными фронтальными ГП, однозначно установить тип фронтального ГП (резкий или плавный) оказалось невозможным. У этих СЭ разброс значений Φ_f , условно рассчитанных как среднее арифметическое этих значений в случаях резкого и плавного ГП, составлял $0.6 \leq \Phi_f \leq 1.4$ эВ. Значения N_f , условно рассчитанные по экспериментальным ТВФХ в приближении резкого ГП, оказались сниженными до $0.5 \cdot 10^{14} \leq N_f \leq 2.2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, а величина W_f возросла до $2.96 \leq W_f \leq 3.41$ мкм.

Результаты обработки СВАХ состаренных СЭ сведены в таблице. Анализ этих результатов показывает, что уровень деградации СЭ по КПД за 48 месяцев в среднем составил 26–87%, это соответствует средней скорости деградации примерно (0.5–1.8)%/месяц. Заметим, что средняя скорость деградации в течение 36 месяцев хранения для СЭ, исследованных в [3], согласно обработке соответствующих данных составляет (0.5–2.2)%/месяц.

Как следует из сравнения результатов таблицы с исходными значениями диодных параметров (см. разд. 2), ключевыми параметрами, эволюция которых при длительном хранении приводит к деградации эффективности работы исследованных СЭ, являются J_{ph} и R_s . Также наблюдается заметное снижение R_{sh} . В силу известных [8] соотношений существенное снижение J_{ph} и рост R_s вызывают падение выходных параметров: J_{sc} , U_{oc} , FF , а следовательно, и η .

3.2. Механизмы деградации пленочных солнечных элементов при их длительном хранении

Установленные нами ключевые параметры, ответственные за деградацию исследованных СЭ, аналогичны выявленным для СЭ, исследованных в [3]. Заметим, что

СЭ в [3], в отличие от наших, были изготовлены на подложках из безнатриевого стекла и имели существенно меньшую толщину слоя меди на тыльном контакте. Проведенное сопоставление позволяет заключить, что в отсутствие повышенного содержания агрессивных компонентов над тыльным контактом ключевые микроскопические механизмы деградации при длительном хранении как исследованных в [3], так и наших СЭ действуют в основном внутри сформированной на стадии изготовления СЭ полупроводниковой гетероструктуры. При этом не наблюдается доминирующего влияния газовой среды, окружающей СЭ, на последующие деградационные процессы внутри гетероструктуры. К настоящему времени установлено существенное влияние на параметры СЭ рассматриваемого типа таких комплексов точечных дефектов, как Cu_{Cd}^- , Cu_i^+ , $\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$, $(\text{Cu}_i^+ - 2\text{Cu}_{\text{Cd}}^-)^-$, $(\text{Cu}_i^+ - 2\text{Cu}_{\text{Cd}}^-)^-$, $(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-} - \text{Cu}_i^+)^-$, $(2\text{Cu}_{\text{Cd}}^- - \text{V}_{\text{Te}}^+)^-$, и их элементарных составляющих (см., например, [9,10]). С учетом этого ключевые механизмы деградации исследованных СЭ при длительном хранении, действующие исключительно за счет внутренних ресурсов гетероструктуры СЭ, состоят, на наш взгляд, в следующем.

Прежде всего несомненной является определяющая роль термодинамически обусловленного массопереноса меди из области, содержащей теллуриды меди (которая возникает со стороны тыльного контакта на стадии изготовления СЭ), сквозь абсорбер по границам и через объем зерен CdTe к CdS, а также диффузионного взаимодействия слоев CdS и CdTe. Достоверность указанного подтверждается результатами многочисленных экспериментальных исследований [10–12], в ходе которых было также достигнуто понимание ряда важных механизмов влияния структурных превращений в слоистой полупроводниковой основе СЭ на эволюцию электронных, диодных и выходных параметров СЭ. Заметим, что обнаруженное нами увеличение высоты потенциального барьера (до 2.4 эВ) для двух из исследованных СЭ может указывать на возможность практически полного растворения CdS в CdTe. При этом вместо ГП $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ возникает ГП $n^+ \text{-ITO}/p\text{-CdTe}_{1-y}\text{S}_y$ с $y \approx 0.1$. Справедливость такой интерпретации подтверждается хорошим соответствием между указанным значением Φ_f и значением $\Phi_f = 2.3$ эВ, полученным в [7] для специально изготовленных СЭ типа $n^+ \text{-ITO}/p\text{-CdTe}/\text{Cu}/\text{Au}$.

Вместе с тем вне рассмотрения предшествующими исследователями остается важная и активная, на наш взгляд, роль двух областей пространственного заряда со встроенными электрическими полями, направленными в сторону абсорбера. Одна из этих областей, где поле направлено от $n\text{-CdS}$ к $p\text{-CdTe}$, принадлежит анизотипному ГП $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$, вторая — изотипному ГП $p\text{-CdTe}/p^+(\text{CuTe} + \text{Cu}_{2-x}\text{Te})$ [12]), где поле направлено от $p^+(\text{CuTe} + \text{Cu}_{2-x}\text{Te})$ к $p\text{-CdTe}$ [13]. Последний специально создается для частичного устранения негативного влияния на параметры СЭ непосредственного контакта $p\text{-CdTe}-\text{Cu}$, который, согласно энергетической диаграмме, приводит к возникновению потенциального

барьера $\Phi_b > 0.5$ эВ, включенного навстречу барьеру $n-p$ -гетероперехода. При $x \approx 0.1-0.2$ теллурид меди Cu_{2-x}Te не только способствует частичному решению указанной проблемы, но и обеспечивает минимальный вклад в величину R_s [12,14,15]. Поэтому прослойка именно такого теллурида меди в гетероструктуре $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}/p^+\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}/\text{Cu}/\text{Au}$ до недавнего времени считалась наиболее предпочтительной с точки зрения эффективности работы СЭ. Однако позже в [13] было установлено, что при наличии только такой прослойки Cu_{2-x}Te величина Φ_b на границе $p\text{-CdTe}/p^+\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$ меньше, чем для границы $p\text{-CdTe}/\text{Cu}$, только на 0.2 эВ и составляет 0.8 эВ. В то же время при оптимальном эмпирическом подборе условий формирования квазиомического тыльного контакта (например, для исследованных нами СЭ до хранения) $\Phi_b \approx 0.31-0.33$ эВ. В [12] предполагалось, что подобный результат связан с наличием между $p\text{-CdTe}$ и Cu_{2-x}Te прослойки из экспериментального регистрируемого высокопроводящего CuTe, хотя на тот момент надежные данные об электронной энергетической структуре и электрических свойствах CuTe отсутствовали. К настоящему времени при исследовании вакуумно осажденных на стекло пленок CuTe толщиной 30–200 нм [16,17], а также пленок CuTe толщиной 0.3–3.2 мкм, электрохимически осажденных на нержавеющую сталь и на $\text{SnO}_2:\text{F}$ [18], установлено, что ширина их запрещенной зоны E_g варьируется от 1.1–1.3 эВ [18] до 1.5 эВ [16] при энергии активации проводимости 0.05–0.15 эВ в интервале температур 80–310 К [17]. Таким образом, при $E_g = 1.5$ эВ у CuTe в сравнении с $E_g = 1.04$ эВ у Cu_{2-x}Te при $x = 0.1-0.5$ [14] величина Φ_b действительно может быть снижена примерно на 0.5 эВ в случае перехода от контакта $p\text{-CdTe}/p^+\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$ к контакту $p\text{-CdTe}/p^+\text{-CuTe}$, т.е. от $\Phi_b \approx 0.8$ эВ до $\Phi_b \approx 0.3$ эВ, что и наблюдалось экспериментально, например, в [7].

Как известно [10,11], сразу же после изготовления СЭ наибольшее количество меди в их полупроводниковой основе сосредоточено преимущественно в абсорбере вблизи изотипного $p-p^+$ -гетероперехода, встроенное электрическое поле которого направлено от $p^+\text{-CuTe}$ к $p\text{-CdTe}$. Там же, по понятным причинам, должны изобиловать вакансии теллура и кадмия. Поэтому указанная область толщиной около 0.4 мкм должна быть сильно насыщена перечисленными выше медьсодержащими точечными дефектами и их комплексами. Вполне естественно, что во всех предшествующих работах, где рассматривались механизмы деградации такого типа СЭ в отсутствие освещения и электрических полей, создаваемых внешними источниками, учитывался поток меди от этого гетероперехода к гетеропереходу $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$, обусловленный исходным градиентом концентрации меди; большей склонностью атомов Cu к химической связи с атомами S, чем с атомами Te; высокой свободной энергией сильно развитой зернограничной поверхности высокодисперсного поликристаллического слоя CdS и другими причинами термодинамической природы. Меж-

ду тем неоправдано, на наш взгляд, игнорируется актуальность эволюционных процессов в области изотипного $p-p^+$ -гетероперехода под влиянием его встроенного электрического поля, результатом которых может быть частичный перенос меди и в обратном указанному выше направлении — из $p\text{-CdTe}$ к $p^+\text{-CuTe}$. Поскольку это поле способно ослаблять кулоновскую связь между образующими диполи противоположно заряженными точечными дефектами, например, Cu_i^+ и Cu_{Cd}^- , Cu_{Cd}^- и V_{Te}^+ , то в указанной области СЭ существенно повышается вероятность электродиффузии Cu_{Cd}^- к $p^+\text{-CuTe}$, в результате чего CuTe , обогащаясь медью, может частично превращаться в $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$. Как экспериментально показано в [15], удельное сопротивление $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$ на несколько порядков больше по сравнению с $\text{Cu}_{1.8-1.9}\text{Te}$, а следовательно, и с CuTe [17], что вполне может объяснить вклад рассмотренного процесса в увеличение последовательного сопротивления СЭ. Помимо этого, существующие сами по себе в области $p-p^+$ -гетероперехода точечные дефекты Cu_{Cd}^- под влиянием поля этого ГП аналогичным образом обеспечивают рост R_s . Заметим, что диссоциация комплексов $(2\text{Cu}_{\text{Cd}}^- - V_{\text{Te}}^+)^-$, являющихся эффективными акцепторами в $p\text{-CdTe}$ с достаточной мелкими уровнями $E_V + 0.14$ эВ [9], может служить одной из причин расширения области обеднения $p-p^+$ -гетероперехода со стороны $p\text{-CdTe}$ и вовлечения в рассмотренный процесс меди из все более удаленных в глубь абсорбера областей. Очевидно, что указанное расширение области обеднения $p-p^+$ -гетероперехода должно приводить к снижению J_{ph} , J_{sc} и U_{oc} . Вместе с тем атомы Cu_i^+ , освободившиеся при диссоциации комплексов $(\text{Cu}_i^+ - \text{Cu}_{\text{Cd}}^-)$ и $(\text{Cu}_i^+ - 2\text{Cu}_{\text{Cd}}^-)^-$ в области $p-p^+$ -гетероперехода, могут либо рекомбинировать там же с вакансиями кадмия, образуя Cu_{Cd}^- , либо выбрасываться полем $p-p^+$ -гетероперехода в объем абсорбера. Первая из указанных ситуаций обеспечивает дополнительную подпитку рассмотренного ранее процесса, обуславливающего рост R_s , а также снижение J_{ph} , J_{sc} и U_{oc} . Вторая из указанных ситуаций приводит к экспериментально установленному в [19] факту снижения времени жизни τ_n неосновных носителей заряда в абсорбере, а следовательно, к уменьшению J_{ph} , J_{sc} и U_{oc} . Кроме того, дополнительная инжекция Cu_i^+ из области $p-p^+$ -гетероперехода в прилегающий объем абсорбера может приводить к прорастанию металлических цепочек вдоль стыков зерен навстречу $\text{CdTe}_{1-y}\text{S}_y$, обуславливающих снижение величины R_{sh} . Элементарный расчет показывает, что в случае продольного размера зерен 4 мкм для формирования одноатомной металлической цепочки вдоль длины стыка зерен достаточно всего около 10 000 атомов меди.

Рассматривая влияние встроенного электрического поля $n-p$ -гетероперехода на эволюцию параметров СЭ при хранении, прежде всего обратим внимание на то, что и в этой области СЭ после изготовления также значительно больше меди, чем в объеме абсорбера [10,11]. При этом должна иметь место электродиффузия Cu_{Cd}^- из абсорбера к $n\text{-CdS}$, а Cu_i^+ — в объем абсорбера,

прилегающий к области обеднения. Последствия второго процесса должны быть аналогичными тем, которые происходят в абсорбере вблизи $p-p^+$ -гетероперехода. При этом металлические одноатомные цепочки, возникающие вдоль стыков зерен, будут прорастать навстречу аналогичным цепочкам, прорастающим со стороны ТМЭ, что в свою очередь должно интенсифицировать снижение величины R_{sh} . В результате первого процесса, наряду с ранее обсуждавшимся появлением в $n\text{-CdS}$ частично компенсирующих центров Cu_{Cd}^- и возрастанием из-за этого последовательного сопротивления СЭ [10,11], а также некоторого расширения области обеднения со стороны $n\text{-CdS}$, что должно приводить как к росту R_s , так и к снижению J_{ph} , J_{sc} и U_{oc} , на границе CdS/CdTe может возникать фаза $p^+\text{-Cu}_{2-\delta}\text{S}$. Согласно [14], ширина запрещенной зоны $p^+\text{-Cu}_{2-\delta}\text{S}$ в зависимости от δ составляет 1.0–2.3 эВ, что меньше $E_g = 2.42$ эВ у CdS [8]. Учитывая это, а также то, что $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ является прямозонным полупроводником, частичное снижение J_{ph} , а следовательно, J_{sc} и U_{oc} и FF при хранении СЭ можно объяснить снижением потока фотоэлектрически активных квантов света, проникающего в абсорбер, из-за их дополнительного поглощения в $p^+\text{-Cu}_{2-\delta}\text{S}$. Заметим, что дополнительным фактором, способствующим образованию $p^+\text{-Cu}_{2-\delta}\text{S}$, может являться эффект частичной самокомпенсации в $n\text{-CdS}:\text{Cu}_{\text{Cd}}^-$, приводящий к генерации вакансий серы, в результате чего на границе $n\text{-CdS}$ и CdTe должно появляться избыточное количество серы, способной активно реагировать с присутствующей там в избытке медью.

3.3. Влияние напряжения прямой полярности на фототок, диодные и выходные параметры пленочных солнечных элементов

Для исследования влияния напряжения прямой полярности из всей серии СЭ были выбраны 8 образцов. В качестве критерия отбора использовано соотношение между количеством СЭ с разным типом фронтального гетероперехода, определенного после 48 месяцев хранения СЭ (см. разд. 3.1). Выбранные образцы были подвергнуты действию смещающего напряжения прямой полярности $U_f^{\text{max}} = 675 \pm 5$ мВ с максимальной длительностью $\tau_s^{\text{max}} = 2$ ч в темновом режиме при комнатной температуре, после чего были измерены их СВАХ. Указанная величина U_f^{max} выбрана исходя из условия $U^{\text{max}} < U_f^{\text{max}} \approx U_{\text{oc}}^{\text{min}}$, где U^{max} — напряжение, соответствующее точке максимальной мощности на СВАХ, а $U_{\text{oc}}^{\text{min}}$ — наименьшие напряжения холостого хода из всей совокупности значений U_{oc} для исследованных СЭ.

На рис. 2, а, с показаны характерные и наиболее интересные примеры статических ТВАХ, измеренных до и после указанного воздействия, а на фрагментах b, d этого рисунка — примеры зависимости прямого тока I_f , протекавшего через эти же СЭ при $U_f^{\text{max}} = 0.68$ В, от времени воздействия τ_s .

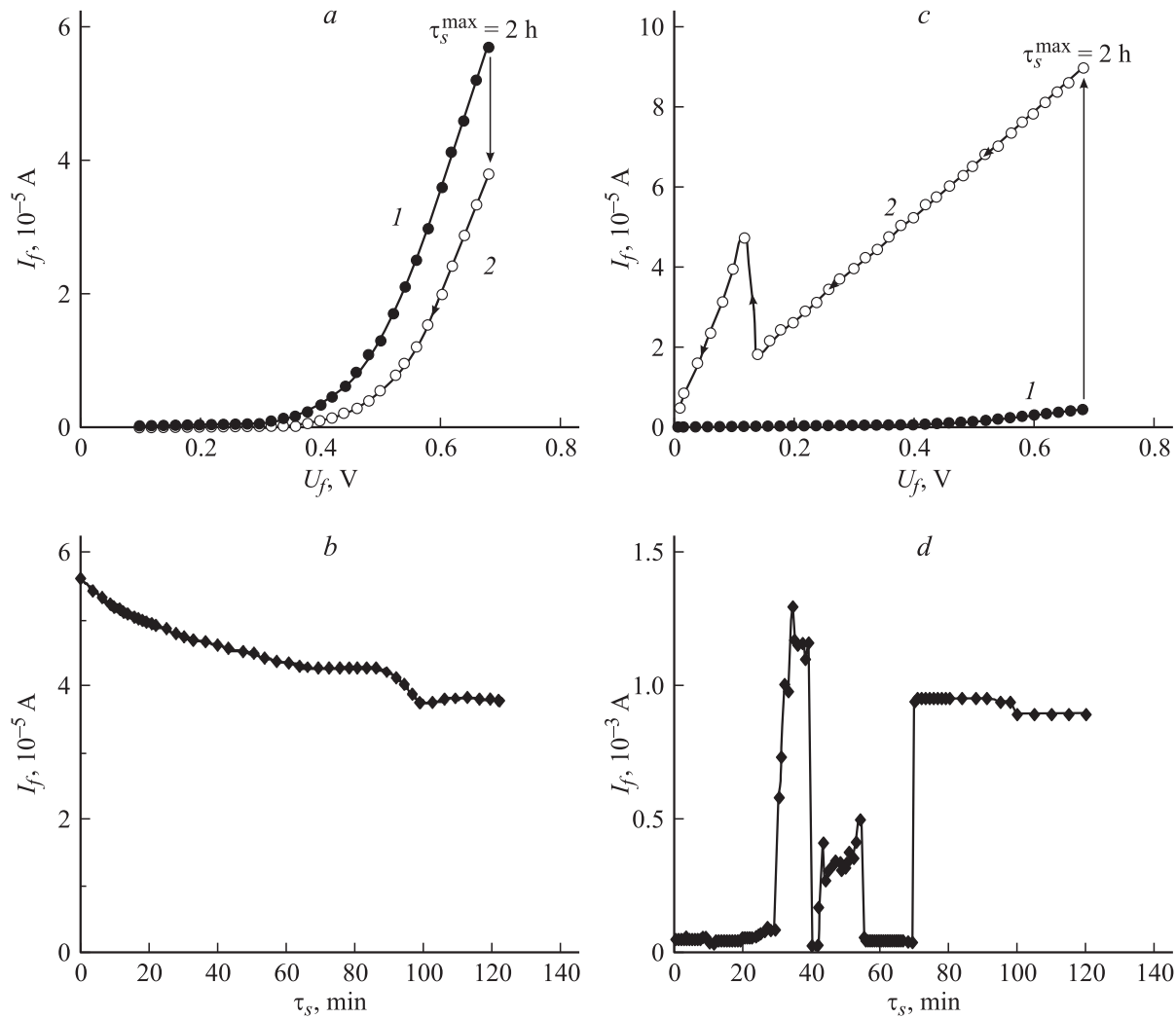


Рис. 2. Статические темновые вольт-амперные характеристики (a, c) и зависимости I_f от τ_s при $U_f^{\max} = 0.68$ В (b, d) для СЭ, у которых наблюдается частичное восстановление кпд (a, b), и для СЭ, у которых восстановления кпд не наблюдается (c, d): кривые 1 — до выдержки с максимальной длительностью $\tau_s^{\max} = 2$ ч при $U_f = U_f^{\max}$, кривые 2 — после выдержки.

Обобщающий феноменологический анализ результатов, приведенных на рис. 2 и полученных в результате обработки СВАХ, позволяет сделать следующее заключение.

После воздействия напряжения эффективность работы 50% СЭ увеличилась в относительных значениях на 1–28%. Для всех таких СЭ указанное увеличение эффективности их работы имело место после практически монотонного спада силы тока I_f через СЭ (как на рис. 2, b) при неизменном значении U_f^{\max} . Эффективность работы остальных СЭ после воздействия U_f^{\max} снизилась в относительных значениях на 0.5–81%, чему предшествовало немонотонное изменение I_f с увеличением времени воздействия τ_s , по виду (например, как на рис. 2, d) преимущественно характерное для конденсаторных структур с чередующимися самовосстанавливающимися электрическими микропробоями.

У всех СЭ с улучшившейся эффективностью работы произошло возрастание плотности фототока J_{ph} , суще-

ственное снижение J_0 , за исключением одного образца, у которого величина J_0 несколько выросла, но это было компенсировано ростом R_{sh} , а также снижением R_s , в то время как у остальных трех СЭ произошли снижение R_{sh} и рост R_s .

Для трех из четырех СЭ со снизившейся эффективностью работы это обусловлено преимущественно увеличением J_0 , а также уменьшением FF из-за роста R_s и снижения R_{sh} . Для одного из образцов снижение эффективности обусловлено ростом R_s и снижением J_{ph} и R_{sh} .

Приведенные результаты указывают на возможность частичного восстановления эффективности работы пленочных СЭ, подобных исследованным, если в диодной структуре таких СЭ в процессе их деградации не успели сформироваться дефекты, которые способны приводить к чередующимся самовосстанавливающимся электрическим микропробоям.

На основании анализа результатов, приведенных на рис. 2 и полученных после обработки СВАХ, а также

с учетом представлений о механизмах эволюции параметров исследованных СЭ при их хранении, аргументированных в разд. 3.2, можно объяснить и механизмы влияния напряжения прямой полярности на диодные и выходные параметры таких СЭ.

При подаче на СЭ напряжения $U_f = U_f^{\max}$ создаваемое им электрическое поле внутри диодной структуры СЭ должно усиливать встроенное электрическое поле тыльного $p-p^+$ -гетероперехода и частично подавлять встроенное электрическое поле фронтального $n-p$ -гетероперехода. В этом случае в $p-p^+$ -гетеропереходе и в прилегающих к нему с обеих сторон областях описанные в разд. 3.2 процессы, связанные с транспортом атомов меди, перестройкой комплексов медьсодержащих точечных дефектов и с фазовым превращением части слоя CuTe в $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$, будут интенсифицированы. Последствием этого должны стать:

- некоторый дополнительный рост последовательного сопротивления со стороны тыльного контакта;
- некоторое снижение спектральной чувствительности в длинноволновой области солнечного излучения;
- дополнительная металлизация участков стыков продольных границ зерен абсорбера, расположенных ближе к $p-p^+$ -гетеропереходу.

Вместе с тем из участков продольных стыков границ зерен абсорбера со стороны $n-p$ -гетероперехода межзельная медь должна начать двигаться в сторону области обеднения слоя CdS , что может приводить к обеднению металлом ранее образовавшихся и частично шунтирующих гетеропереход со стороны CdTe цепочек из атомов меди. Это обстоятельство может объяснить наблюдаемое в части случаев повышение шунтирующего сопротивления. Под влиянием поля, индуцированного прямо смещающим напряжением, атомы Cu_{Cd}^- из области обеднения слоя CdS начнут перемещаться в абсорбер. Это должно снизить сопротивление части слоя CdS и привести к уменьшению ширины области обеднения со стороны абсорбера. Кроме того, возможна диссоциация образовавшегося ранее $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ под действием приложенного поля с последующей электродиффузией анионов серы в абсорбер, преобразованием образующихся катионов меди в Cu_{Cd}^- и их электродиффузией вслед за анионами серы. Частичное или полное исчезновение $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ должно приводить к росту J_{ph} . Электродиффузия анионов серы в абсорбер может интенсифицировать прорастание твердого раствора $\text{CdTe}_{1-y}\text{S}_y$ в глубь абсорбера. Совокупность рассмотренных превращений под влиянием U_f^{\max} в итоге способна вызвать экспериментально наблюдаемое увеличение эффективности работы СЭ из-за увеличения J_{ph} и R_{sh} при снижении J_0 .

Соотношение интенсивностей протекания рассмотренных выше процессов не всегда соответствует такому идеальному сочетанию характеристик изменения J_{ph} , R_{sh} , J_0 и R_s . Например, в некоторых случаях приток атомов меди вдоль стыков продольных границ зерен абсорбера в область $n-p$ -гетероперехода может преобладать над их оттоком в CdS . При этом с очевидностью возникающее

сильное шунтирование должно приводить к выделению джоулева тепла в цепочке из атомов меди, достаточного для ее разрыва, что и является одной из причин самовосстанавливающегося микропробоя, после чего снова следуют ее образование, самовосстанавливающийся микропробой и т.д.

Еще одним интересным и не описанным ранее эффектом является наблюдающееся при уменьшении U_f до $U_f < 0.2\text{ В}$ (см. рис. 2, *с*) самопроизвольное переключение СЭ из низкопроводящего состояния в высокопроводящее. Данный эффект хорошо объясняется усиливающимся при этом обратным действием на Cu_i^+ в области обеднения CdS встроенного поля $n-p$ -гетероперехода, способствующим насыщению медью стыков продольных границ зерен абсорбера со стороны указанного перехода.

4. Заключение

Усовершенствована модель деградации и изменения параметров СЭ $n^+-\text{ITO}/n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}/p^+-\text{Cu}_{2-x}\text{Te}/\text{Cu}/\text{Au}$ в процессе их хранения и под действием внешнего напряжения прямой полярности. Впервые учтены процессы массопереноса меди и серы внутри гетероструктуры СЭ, обусловленные как термодинамическими причинами, так и под влиянием действия встроенных электрических полей гетеропереходов $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ и $p\text{-CdTe}/p^+-\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$. Согласно этой модели, под влиянием встроенных полей $n-p$ - и $p-p^+$ -гетеропереходов облегчается диссоциация имеющихся там комплексов точечных дефектов $(\text{Cu}_i^+ - \text{Cu}_{\text{Cd}}^-)$, $(\text{Cu}_i^+ - 2\text{Cu}_{\text{Cd}}^-)$, $(V_{\text{Cd}}^{2-} - \text{Cu}_i^+)$, $(2\text{Cu}_{\text{Cd}}^- - V_{\text{Te}}^+)$, приводящая к появлению дополнительного числа соответствующих элементарных точечных дефектов. Это может обуславливать электродиффузию Cu_{Cd}^- из $p\text{-CdTe}$ на границы $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ и $p\text{-CdTe}/p^+-\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$, приводя, таким образом, к шунтированию $n-p$ -гетероперехода и фазовым превращениям со стороны $p^+-\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$, которые сопровождаются ростом последовательного сопротивления СЭ. По аналогичной причине возможна инициация электродиффузии Cu_i^+ из областей обоих гетеропереходов в объем абсорбера, приводящей к компенсации эффективных акцепторных центров и к снижению времени жизни неосновных носителей заряда в $p\text{-CdTe}$, а также к облегчению прорастания шунтирующих металлических цепочек по продольным межзеренным границам $p\text{-CdTe}$ между $n-p$ - и $p-p^+$ -гетеропереходами.

На основе предложенной модели объясняется возможность возникновения: 1) фазы $p^+-\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ на границе CdS/CdTe , которая препятствует полноценному поступлению фотоэлектрически активной компоненты солнечного излучения в $p\text{-CdTe}$, и 2) фазы $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$ на границе $p\text{-CdTe}/p^+-\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$, которая является наиболее высокоомной из всех известных фаз системы $\text{Cu}-\text{Te}$.

Экспериментально наблюдаемая эволюция плотности фототока, диодных и выходных параметров исследованных СЭ под влиянием напряжения прямой полярности

хорошо объясняется с позиции этой модели результирующим эффектом воздействия созданного таким напряжением внутри СЭ электрического поля на указанные выше процессы электродиффузии и их конечные структурные последствия.

Показана возможность частичного восстановления кпд исследованных СЭ после их деградации путем выдержки под напряжением прямого смещения $n-p$ -гетероперехода, если в диодной структуре таких СЭ при их деградации не успели сформироваться дефекты, которые за время выдержки способны приводить к чередующимся самовосстанавливающимся электрическим микропробоям СЭ.

Работа выполнена при поддержке Украинского научно-технического центра (STCU Project No 4301).

Список литературы

- [1] G. Khrypunov, A. Romeo, F. Kurdesau, D.L. Bätzner, H. Zogg, A.N. Tiwari. *Sol. Energy Mater.: Solar Cells*, **90** (6), 664 (2006).
- [2] N. Romeo, A. Bosio, A. Romeo. *Sol. Energy Mater.: Solar Cells*, **94** (1), 2 (2010).
- [3] R. Mendoza-Pérez, J. Sastre-Hernández, G. Contreras-Puente, O. Vigil-Galán. *Sol. Energy Mater.: Solar Cells*, **93** (1), 79 (2009).
- [4] K. Emery. In: *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, ed. by A. Luque, S. Hegedus (John Wiley & Sons, Ltd., 2003).
- [5] E. Kerschaver, R. Einhaus, J. Szlufcik, J. Nijs, R. Mertens. *Proc. 14th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Barcelona, Spain, 1997) p. 2438.
- [6] В.В. Батавин, Ю.А. Концевой, Ю.В. Федорович. *Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур* (М., Радио и связь, 1985).
- [7] Г.С. Хрипунов. ФТП, **40** (1), 117 (2006).
- [8] А. Фаренбрух, Р. Бьюб. *Солнечные элементы: Теория и эксперимент* (М., Энергоатомиздат, 1987). [Пер. с англ.: A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. *Fundamentals of solar cells. Photovoltaic solar energy conversion* (N.Y., Academic Press, 1983)].
- [9] V. Komin. Ph.D. Dissertation (Tampa, Univ. of South Florida, 2001).
- [10] B.R. Tatali. Ph.D. Dissertation (Tampa, Univ. of South Florida, 2005).
- [11] K.D. Dobson, I. Visoly-Fisher, G. Hodes, D. Cahen. *Sol. Energy Mater.: Solar Cells*, **62** (3), 295 (2000).
- [12] B.E. McCandless, K.D. Dobson. *Sol. Energy*, **77** (6), 839 (2004).
- [13] B. Späth, K. Lakus-Wollny, J. Fritsche, C.S. Ferekides, A. Klein, W. Jaegermann. *Thin Sol. Films*, **515** (15), 6172 (2007).
- [14] В.В. Горбачев. *Полупроводниковые соединения A_2B^VI* (М., Металлургия, 1980).
- [15] J. Zhou, X. Wu, A. Duda, G. Teeter, S.H. Demtsu. *Thin Sol. Films*, **515** (18), 7364 (2007).
- [16] K. Neyvasagam, N. Soundararajan, V. Venkaraman, V. Ganesan. *Vacuum*, **82** (1), 72 (2007).
- [17] K. Neyvasagam, N. Soundararajan, Ajaysoni, G.S. Okram, V. Ganesan. *Phys. Status Solidi B*, **245** (1), 77 (2007).
- [18] V.J. Fulari, V.P. Malekar, S.A. Gangawane. *Progress Electromagnetics Research C*, **12**, 53 (2010).
- [19] S.H. Demtsu, D.S. Albin, J.R. Sites, W.K. Metzger, A. Duda. *Thin Sol. Films*, **516** (8), 2251 (2008).

Редактор Т.А. Полянская

Influence of long-term storage and forward polarity voltage on efficiency of CdS/CdTe based film solar cells

G.S. Khrypunov, V.R. Kopach, A.V. Meriuts, R.V. Zaitsev, M.V. Kirichenko, N.V. Deyneko

National Technical University
„Kharkiv Polytechnical Institute“,
61002 Kharkiv, Ukraine

Abstract The effect of storage for 48 months and the subsequent action of the forward polarity voltage on the efficiency of thin-film solar cells with $n^+ - \text{ITO}/n - \text{CdS}/p - \text{CdTe}/\text{Cu}/\text{Au}$ initial layered structure were studied by the methods of the current-voltage and capacity-voltage characteristics. Basis on these results it has been improved the physical model of such type solar cells degradation under the influence of mentioned factors. The conditions which to enable for partial recovering of solar cells efficiency after their degradation by effect of displacement direct voltage of $n-p$ heterojunction smaller that voltage of open circuit of solar cells are experimentally determined.