

УДК 621.315.592

Б.Т. Бойко, Г.С. Хрипунов, О.П. Черних
**Дослідження вихідних та діодних параметрів плівкових
ФЕП на основі CuGaSe₂**

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002, Україна*

Шляхом комп'ютерної обробки експериментальних світлових вольт-амперних характеристик проведено дослідження вихідних і діодних параметрів плівкових ФЕП на основі CuGaSe₂. Доведено, що збільшення ефективності ФЕП з ростом температури підкладки при осадженні базового шару обумовлено зменшенням густини діодного струму насичення, зниженням послідовного електроопору й збільшенням шунтуючого електроопору. Дослідження спектральних залежностей коефіцієнта квантової ефективності показали, що обмеження ефективності досліджуваних ФЕП ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe₂/Mo на рівні 6,4% у порівнянні з ФЕП ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuIn_{0.71}Ga_{0.29}Se₂/Mo з ККД 12,3 % обумовлено більш інтенсивною поверхневою та об'ємною рекомбінацією нерівноважних носіїв заряду, генерованих під дією фотонів.

Ключові слова: плівковий фотоелектричний перетворювач, світлова вольт-амперна характеристика, вихідні параметри, діодні параметри.

Стаття постуила до редакції 19.05.2001; прийнята до друку 30.05.2001

I. Вступ

CuGaSe₂ є перспективним напів-провідниковим матеріалом для використання в якості базового шару (ФЕП) із великим значенням напруги холостого ходу [1]. Тому що для ФЕП на основі плівок системи Cu-In-Ga-Se феноменологічне співвідношення між E_g і U_{oc} описується формулою: $U_{oc} = E_g/q - 500 \text{ мВ}$, то використання в якості базового шару CuGaSe₂ з шириною забороненої зони E_g = 1,68 еВ дозволяє досягати значення напруги холостого ходу (U_{oc}) до 1200 мВ [2]. Найбільші експериментальні значення ККД таких ФЕП поки не перевершують 9,3% при U_{oc} = 870 мВ [2]. У той же час ФЕП на основі CuInSe₂ з E_g = 1,04 еВ мають значно більшу ефективність – 14,8%, однак характеризуються недостатньо високими значеннями напруги холостого ходу (U_{oc} не

перевершує 500 мВ) [3]. Тому інтерес до фотоелектричних перетворювачів на основі CuGaSe₂ постійно зростає в зв'язку з перспективністю їхнього використання в якості нижнього шару в CuInSe₂/CuGaSe₂-тандемних сонячних елементах [4]. Використання таких тандемних сонячних елементів дозволить не тільки збільшити напругу холостого ходу, але й за рахунок більш ефективного перетворення сонячної енергії в широкому спектральному діапазоні значно підвищити коефіцієнт корисної дії.

Коефіцієнт корисної дії фотоелектричних перетворювачів визначається ефективністю фотоелектричних процесів. Кількісна оцінка ефективності фотоелектричних процесів може бути виконана при визначенні вихідних

параметрів ФЕП: густини струму короткого замикання (J_{sc}), напруги холостого ходу (U_{oc}), чинника заповнення вольт-амперної характеристики (FF). Відповідно до [5] вихідні характеристики ФЕП визначаються його світловими діодними параметрами: коефіцієнтом ідеальності діода (A), густиною діодного струму насичення (J_0), послідовним (R_s) і шунтуючим (R_{sh}) електроопорами.

Тому в роботі дослідження фотоелектричних процесів у ФЕП на основі $CuGaSe_2$ здійснювалося шляхом порівняльного аналізу їх вихідних і діодних характеристик при різних режимах одержання базового шару.

II. Методика досліджень

У даній роботі досліджувалися плівкові фотоелектричні перетворювачі $ZnO: Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe_2/Mo$ (рис. 1а). В якості підкладки використовувалося оптичне скло, що містить натрій. Мо-контакт товщиною 0,8 мкм осаджувався електронно-променевим випаровуванням. Товщина базового шару $CuGaSe_2$ р-типу електропровідності складала 2 мкм. Одержання базового шару здійснювалося одночасним випаром із трьох джерел – міді, галію, селену у високому вакуумі (10^{-7} мбар) [2]. При цьому температура джерела міді складала $1241^\circ C$, температура джерела селену – $335^\circ C$, температура джерела галію –

$975^\circ C$. Співвідношення між елементами, що випаровуються, були обрані таким чином, щоб базовий шар $CuGaSe_2$ був збагачений Cu . Щільність потоків елементів, що осаджувалися, контролювалася автоматичною системою з мікропроцесорним керуванням. Температура підкладки (T_p) варіювалася в діапазоні $530-630^\circ C$. Досягнення більш високих температур було технологічно неможливо, тому що при цьому деформується скляна підкладка, що призводить до порушення базового шару при осадженні. Для формування бар'єра, що сепарує, наносився шар CdS товщиною 50 нм методом хімічного осадження при температурі $80^\circ C$ на протязі 3,45 хвилин [2]. Шар нелегованого ZnO товщиною 0,05 мкм і потім плівка ZnO легovanого Al товщиною 0,4 мкм осаджувалися методом високочастотного магнетронного розпилення без попереднього нагрівання підкладки. Фронтальний контакт формувався із Ni товщиною 0,5 мкм і шару Al товщиною 1,2 мкм, які були одержані методом електронного променевого випарування з використанням маски.

При температурі 295 К в потоці випромінювання зі спектральним складом близьким до сонячного з інтенсивністю 1000 Вт/м^2 вимірювалися світлові навантажувальні ВАХ отриманих ФЕП. Світлова вольт-амперна характеристика фотоелектричного перетворювача описується співвідношенням [5]:

$$I_L = I_f - I_0 \{ \exp[e(U_L + I_L R_s) / (AkT)] - 1 \} - U_L / R_{sh}, \quad (1)$$

де: I_L – струм через навантаження;
 I_f – фотострум;
 e – заряд електрона;
 k – постійна Больцмана;
 T – температура;
 U_L – спад напруги на навантаженні.

Шляхом комп'ютерного опрацювання експериментальних світлових ВАХ відповідно до аналітичного виразу (1) визначалися вихідні параметри: J_{sc} , U_{oc} , FF, η , а також діодні параметри: A , J_0 , R_s і R_{sh} , віднесені до одиниці площі ФЕП.

Для оцінки внеску в фотострум

нерівноважних носіїв заряду, генерованих під дією фотонів різної енергії, в роботі досліджувалися спектральні залежності коефіцієнта квантової ефективності за методом, що подана в [6].

III. Експериментальні результати та їх обговорення

Світлові ВАХ фотоелектричних перетворювачів, отриманих при різних температурах осадження базового шару,

подані на рис. 1б. Результати аналітичної обробки світлових ВАХ представлені в таблиці 1.

Аналіз таблиці показує, що зростання температури підкладки (Т_п) від 530°С до 630°С призводить до зростання ККД від 0,2% до 6,4%, що, у першу чергу, обумовлено збільшенням напруги холостого ходу від 71 мВ до 752 мВ при зростанні густини струму короткого замикання від 8 мА/см² до 14 мА/см² і збільшенням чинника заповнення ВАХ від 0,30 до 0,61.

Як показали проведені дослідження діодних параметрів, ріст вихідних параметрів супроводжується зміною діодних параметрів. Так при підвищенні Т_п від 530°С до 630°С густина діодного струму насичення знижується від 9,6·10⁻⁵ А/см² до 3,1·10⁻⁶ А/см²; послідовний електроопір зменшується від 2,5 Ом·см² до 0,6 Ом·см²; шунтуючий електроопір збільшується від 49 Ом·см² до 743 Ом·см² і коефіцієнт ідеальності зменшується від 4,0 до 3,1. Відповідно до існуючих модельних уявлень про еквівалентну схему ФЕП [5] зменшення густини діодного струму насичення (J₀) і ріст шунтуючого електроопору (R_{sh}) призводять до збільшення напруги холостого ходу (U_{oc}):

$$U_{oc} = AkT / e * \ln \{ (J_f - U_{oc} / R_{sh}) / J_0 + 1 \}. \quad (2)$$

Відповідно до формули (2) ріст коефіцієнта ідеальності А повинний призводити до збільшення U_{oc}. Однак із [7] відомо, що для більшості ФЕП збільшення

А від 2 до 4 призводить до підвищення густини діодного струму насичення (J₀) від 10⁻⁸ А/см² до 10⁻⁵ А/см². Тому збільшення коефіцієнта ідеальності (А) супроводжується суттєвим збільшенням густини діодного струму насичення (J₀), що і викликає при цьому зменшення U_{oc}.

Зменшення значень R_s і J₀ обумовлює зростання значення струму короткого замикання (J_{sc}):

$$J_{sc} = J_f - J_0 \{ \exp(eJ_{sc}R_s) / (AkT) - 1 \}. \quad (3)$$

Зміна R_s і R_{sh}, яка спостерігалася експериментально, відповідно до формули (4):

$$FF = 1 - (R_s J_{sc} / U_{oc} + U_{oc} / J_{sc} R_{sh}) \quad (4)$$

викликає збільшення FF із зростанням температури підкладки Т_п. Таким чином, збільшення ефективності ФЕП при підвищенні температури підкладки на протязі конденсації базового шару обумовлено зменшенням J₀ і R_s, а також збільшенням R_{sh}. Як показали результати досліджень спектральної залежності коефіцієнта квантової ефективності Q(λ) (рис. 1в), збільшення Т_п призводить до зростання внеску до фотовідгуку від нерівноважних носіїв заряду, генерованих під дією фотонів в усьому спектральному діапазоні fotocутливості. Фотони з короткохвильової області видимого випромінювання мають глибину поглинання обернено пропорційно їхньої енергії [6]. Тому, по внеску у фотовідгук від

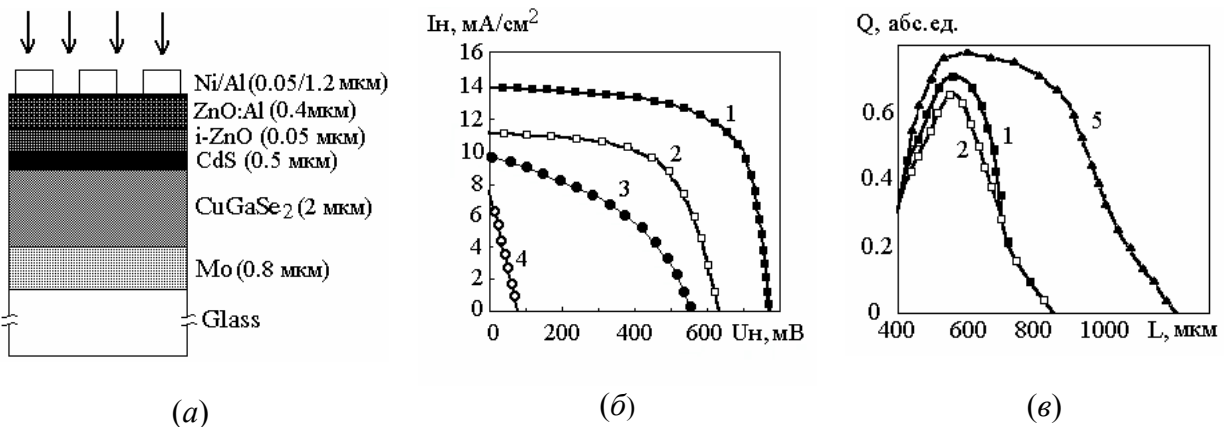


Рис. 1. а – схема ФЕП на основі CuGaSe₂; б – світлові ВАХ фотоперетворювачів на основі CuGaSe₂ (1 – Т_п = 630°С, 2 – Т_п = 585°С, 3 – Т_п = 570°С, 4 – Т_п = 530°С); в – спектральні залежності коефіцієнта квантової ефективності ФЕП на основі CuGaSe₂ і CuIn_{0.71}Ga_{0.29}Se₂ (1 – ФЕП на основі CuGaSe₂ при Т_п = 630°С, 2 – ФЕП на основі CuGaSe₂ при Т_п = 585°С, 5 - ФЕП на основі CuIn_{0.71}Ga_{0.29}Se₂ при Т_п = 630°С).

Вихідні та діодні параметри ФЕП, отриманих при різних температурах підкладки.

Тип ФЕП	CuGaSe ₂				CuIn _{0,71} Ga _{0,29} Se ₂
Номер ФЕП	1	2	3	4	5
Параметри	T _n = 630 °C	T _n = 585 °C	T _n = 570 °C	T _n = 530 °C	T _n = 630 °C
Вихідні параметри					
U _{oc} , мВ	752	623	556	71	620
J _{sc} , мА/см ²	14	11	9	8	28
FF, від.од.	0,61	0,41	0,46	0,30	0,72
η, %	6,4	2,8	2,3	0,2	12,3
Діодні параметри					
J ₀ , А/см ²	3,1·10 ⁻⁶	2,1·10 ⁻⁶	2,5·10 ⁻⁵	9,6·10 ⁻⁵	4,3·10 ⁻⁸
R _s , Ом·см ²	0,60	0,70	0,80	2,50	0,05
R _{sh} , Ом·см ²	743	86	83	49	575
A, від.од.	3,1	3,2	3,2	4,0	1,8

нерівноважних носіїв заряду генерованих під дією фотонів із короткохвильової частини сонячного спектра можна оцінювати швидкість поверхневої рекомбінації. Об'ємна рекомбінація контролює внесок у фотовідгук від нерівноважних носіїв заряду, генерованих під дією менше енергетичних фотонів. З урахуванням вище сказаного експериментальні залежності $Q(\lambda)$ свідчать про те, що з ростом T_n відбувається зменшення об'ємної та поверхневої рекомбінації.

Відповідно до літературним даним [2] із зростанням температури підкладки збільшується розмір зерен базового шару CuGaSe₂ та зростає їх ступень кристалографічної якості. Зниження ступеня розвиненості зернограничної поверхні приводить до зменшення дефектів поблизу р-п переходу, зв'язаної з наявністю зернограничних станів. Відповідно до існуючих теоретичних уявлень про зарядопереніс в бар'єрних структурах плівкових ФЕП на основі CuGaSe₂ [2] зменшення дефектів поблизу р-п переходу обумовлює зниження J_0 і викликає ріст R_{sh} , що і було зафіксовано експериментально. Зменшення R_s при збільшенні температури підкладки можливо обумовлено збільшенням рухливості носіїв заряду з ростом розмірів зерен. Для ФЕП на основі CuGaSe₂ при максимальному значенні температури підкладки $T_n = 630^\circ\text{C}$

коефіцієнт корисної дії складає 6,4% (таблиця 1). Для порівнянної оцінки ефективності фотоелектричних процесів у аналогічних технологічних умовах при температурі підкладки 630°C нами були виготовлені ФЕП на основі базових шарів CuIn_{0,71}Ga_{0,29}Se₂, які мають значення ККД на рівні 12,3% (таблиця 1). Зіставлення вихідних і діодних параметрів показує, що ФЕП на основі CuGaSe₂ має значення густини діодного струму насичення на два порядки вище (відповідно $3 \cdot 10^{-6}$ А/см² і $3 \cdot 10^{-8}$ А/см²), більш високий коефіцієнт ідеальності (відповідно 3,1 і 1,8) і менші значення послідовного електроопору (відповідно 0,6 Ом·см² і 0,05 Ом·см²) (див. таблиця 1). Згідно літературним даним [2] на відміну від ФЕП на основі CuIn_{0,71}Ga_{0,29}Se₂ гетероперехід у ФЕП на основі CuGaSe₂, розташований поблизу міжфазної межі CdS/CuGaSe₂, що можливо і обумовлює нижчі діодні параметри в досліджених ФЕП на основі CuGaSe₂. Про це свідчать і результати порівнянного аналізу спектральних залежностей коефіцієнта квантової ефективності таких ФЕП (рис. 1в). Коефіцієнт квантової ефективності ФЕП на основі CuIn_{0,71}Ga_{0,29}Se₂ перевершує $Q(\lambda)$ ФЕП на основі CuGaSe₂ в усьому спектральному діапазоні fotocутливості. Таким чином, у ФЕП на основі CuGaSe₂ спостерігається більш інтенсивна об'ємна та поверхнева рекомбінація нерівноважних носіїв заряду,

генерованих під дією світла. Дійсно, відповідно до [1,2] ефективність фотоелектричних процесів у фотоперетворювачів на основі CdS/CuGaSe_2 -гетероструктури обмежується швидкістю міжфазної тунельної рекомбінації нерівноважних носіїв заряду, генерованих під дією світла на межі CdS/CuGaSe_2 і швидкістю об'ємної тунельної рекомбінації в базовому шарі CuGaSe_2 . Дослідження показали, що зниження рекомбінаційних процесів у об'ємі матеріалу абсорбера можна здійснити шляхом збільшення температури конденсації базового шару, однак для кінцевої оптимізації фотоелектричних процесів у ФЕП на основі CuGaSe_2 цього виявилось недостатньо.

підвищенні температури підкладки обумовлено одночасним ростом усіх вихідних параметрів. Поліпшення вихідних параметрів у досліджуваних ФЕП досягається в основному шляхом зменшення густини діодного струму насичення, послідовного електроопору і коефіцієнта ідеальності, а також збільшення шунтуючого електроопору. Такі зміни діодних параметрів обумовлені зниженням об'ємної і поверхневої рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. Однак тому що технологічні можливості подальшого підвищення температури підкладки вичерпані, то для оптимізації ФЕП на основі CuGaSe_2 необхідно здійснювати пошук нових технологічних можливостей подальшого зниження об'ємної і поверхневої рекомбінації нерівноважних носіїв заряду.

IV. Висновки

Збільшення ефективності ФЕП при

- [1] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos et al. Solar cells based on CuInSe_2 and related compounds: material and device properties and processing // *Progress in photovoltaics: research and applications*, V. 3, pp. 363-382 (1995).
- [2] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, and H.-W. Schock. Electronic properties of CuGaSe_2 -based heterojunction solar cells // *J. Appl. Phys. Part I*, V. 87, pp. 584-593 (2000).
- [3] H.-W.Schock. Solar cells based on CuInSe_2 and related compounds: recent progress in Europe // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, V. 34, pp. 19-26 (1994).
- [4] V. Nadenau, D. Hariskos and H.-W. Schock. CuGaSe_2 based thin film solar cells with improved performance // *Proceedings of the 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 1250-1253 (1997).
- [5] А. Фаренбрух, Р. Бьюб. *Солнечные элементы. Теория и эксперимент*. Энергоатомиздат, М., 280 с. (1987).
- [6] М.М. Колтун. *Оптика и метрология солнечных элементов*. Наука, М., 280 с. (1985).
- [7] *Преобразование солнечной энергии. Вопросы физики твердого тела* // Под. ред. Б. Серафино. Энергоатомиздат, М., 318 с. (1987).

B.T. Boyko, G.S. Khrypunov, O.P. Chernykh

The Investigation of External and Internal Parameters of the Thin Film Solar Cells Based on CuGaSe₂

*National Technical University «Kharkiv Polytechnical Institute»,
Frunze, Str. 21, Kharkiv, 61002*

By computer processing of the experimental light voltage-ampere characteristics the research output and diode parameters of thin film solar cells on the base of CuGaSe₂ was carried out. It was shown that reduction of the diode current saturation density and of series resistance and increasing of shunting resistance determinate the increasing of efficiency of solar cells with increasing of substrate temperature. The researches of spectral dependencies a of quantum efficiency factor have shown, that limitation of ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuGaSe₂/Mo solar cell efficiency at a level 6,4% on a comparison with ZnO:Al/i-ZnO/CdS/CuIn_{0,71}Ga_{0,29}Se₂/Mo solar cell with efficiency 12,3% is determined by a more intensive surface and volume recombination of non-equilibrium carriers generated by light.