

УДК: 537. 221: 537. 221

Б.Т. Бойко, О.П. Черних, Г.С. Хрипунов, Г.І. Копач
**Плівкові фотоелектричні перетворювачі
на основі CuGaSe_2**

Національний технічний університет «ХПІ», Україна, 61002, м. Харків, вул. Фрунзе 21

Шляхом аналітичної обробки експериментальних світлових навантажувальних вольт-амперних характеристик проведено дослідження фотоелектричних процесів в сонячних елементах на основі базових шарів CuGaSe_2 , отриманих методом термічного вакуумного випарювання. Показано, що збільшення температури підкладки від 530°C до 630°C приводить до істотного поліпшення вихідних параметрів фотоелектричних перетворювачів (ФЕП): зростання напруги холостого ходу від 72 мВ до 752 мВ, щільності струму короткого замикання від 8 mA/cm^2 до 14 mA/cm^2 , чинника заповнення вольт-амперної характеристики від 0,30 до 0,61 і в результаті – до збільшення ефективності ФЕП від 0,2% до 6,4%. Шляхом чисельного моделювання ідентифіковано, що оптимізація вихідних параметрів обумовлена зниженням щільності діодного струму насичення. Шляхом структурних досліджень ідентифіковані механізми збільшення щільності діодного струму насичення. Показано, що для подальшого підвищення ефективності досліджуваних ФЕП на основі CuGaSe_2 необхідно здійснювати інверсію типу електропровідності приповерхневої частини базового шару.

Ключові слова: Плівкові фотоелектричні перетворювачі, коефіцієнт корисної дії, світлові та темнові вольт-амперні характеристики, вихідні параметри, діодні характеристики, напруга холостого ходу, щільність струму, чинник заповнення.

Стаття поступила до редакції 19.06.2001; прийнята до друку 20.09.2001

I. Вступ

Плівкові фотоелектричні перетворювачі сонячної енергії (ФЕП) на основі напівпровідникових сполук систем Cu-In-Ga-Se (CIGS) і Cu-Ga-Se (CGS) є перспективними для широкомасштабного наземного застосування [1]. Зараз ефективність лабораторних зразків ФЕП із полікристалічним базовим шаром $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($x=0,25-0,30$), отриманих методом термічного вакуумного випарювання, досягає рекордного для плівкових сонячних елементів значення – 18 %, однак коефіцієнт корисної дії (к.к.д.) сонячних модулів зібраних із даних елементів не перевершує 11 % [2].

Ефективність же лабораторних зразків ФЕП на основі полікристалічних базових шарів CuGaSe_2 у декілька разів нижче. Це обумовлено більшою шириною забороненої зони (E_g) базового шару CuGaSe_2 : $E_g(\text{CuGaSe}_2)=1,68 \text{ eV}$, $E_g(\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2)= 1,2 \text{ eV}$, і в результаті – меншою щільністю струму короткого замикання ($J_{\text{кз}}$) [3]. Проте, велика ширина забороненої зони CuGaSe_2 теоретично прогнозує більші значення напруги холостого ходу ($U_{\text{хх}}$): теоретичні значення $U_{\text{хх}}$ для ФЕП на основі $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ досягають 0,7 В, а для ФЕП на основі CuGaSe_2 – 1,2 В [4]. Високі значення $U_{\text{хх}}$ одиничних ФЕП обумовлює

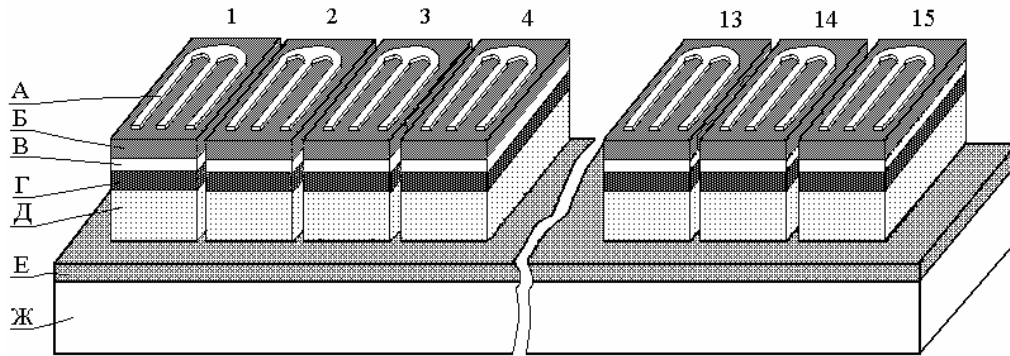


Рис. 1. Схематичне зображення плівкового ФЕП на основі CuGaSe_2 :

А – фронтальний електрод із сплаву Ni-Al; Б – шар ZnO:Al n-типу провідності; В – шар ZnO i-типу провідності; Г – шар CdS n-типу провідності; Д – шар CuGaSe_2 p-типу електропровідності; Е – тильний електрод із Мо; Ж – загальна для всіх зразків підкладка зі скла.

ряд переваг при створенні з них сонячних модулів: зменшення оптичних втрат за рахунок зменшення числа ФЕП, що з'єднуються для реалізації заданої напруги, а також зниження теплових втрат потужності, оскільки одиничні ФЕП виробляють більш низькі значення щільності фотоструму. Крім того, одиничні ФЕП із великими напругами холостого ходу характеризуються низькими відносними втратами в самої величині U_{xx} при підвищенні робочої температури. Численні експериментальні дослідження показали, що у ФЕП на основі CGS дійсно реалізуються більші напруги холостого ходу в порівнянні з ФЕП на основі CIGS, що обумовлює перспективу використання базових шарів CuGaSe_2 для створення сонячних модулів із високим значенням к.к.д. [5]. Однак у даний час експериментальні значення U_{xx} , отримані у ФЕП на основі базових шарів CuGaSe_2 , значно нижче теоретично можливих. При цьому у ФЕП на основі $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ уже досягнуті близькі до теоретичних значення $U_{xx} = 0,65$ В [1].

Відомо, що ефективність ФЕП визначається процесами генерації, дифузії, дрейфу, поділу та збирання, генерованих під дією світла нерівноважних носіїв заряду. Тому для пошуку конструктивно-технологічних рішень задачі створення високоефективних ФЕП на основі CuGaSe_2 актуальними є порівнянні дослідження особливостей фотоелектричних процесів у сонячних елементах на основі сполук CIGS і

CGS у залежності від складу базового шару і фізико-технологічних режимів конденсації.

II. Експеримент

Досліджувалися зразки, що представляють собою плівкові ФЕП прямокутної форми з площею фронтальної поверхні $0,46 \text{ см}^2$, які схематично зображені на рисунку 1. Спосіб виготовлення серії з 15 таких ФЕП містить наступні етапи. Поверхня підкладки з полірованого кварцового скла, покривалася шаром молібдену товщиною біля $1,5 \text{ мкм}$, що наносився методом магнетронного розпилення. Шляхом випарювання з трьох джерел і наступної вакуумної конденсації міді, галію та селену при температурі підкладки ($530\text{-}630$) $^\circ\text{C}$ протягом 80 хвилин поверх шару молібдену осаджувався базовий напівпровідниковий шар CuGaSe_2 товщиною біля 2 мкм . При одержанні базових шарів $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ із джерела галію випаровувався відповідний сплав галію та індію. На базові шари після їхнього витягу з вакуумної камери хімічним методом наносився шар CdS товщиною 50 нм . Потім методом магнетронного розпилення поверх шару CdS при кімнатній температурі підкладки протягом 3 хвилин вирощувався шар нелегованого ZnO товщиною біля 50 нм . Далі при кімнатній температурі підкладки протягом 60 хвилин методом магнетронного розпилення вирощувався шар ZnO:Al товщиною біля

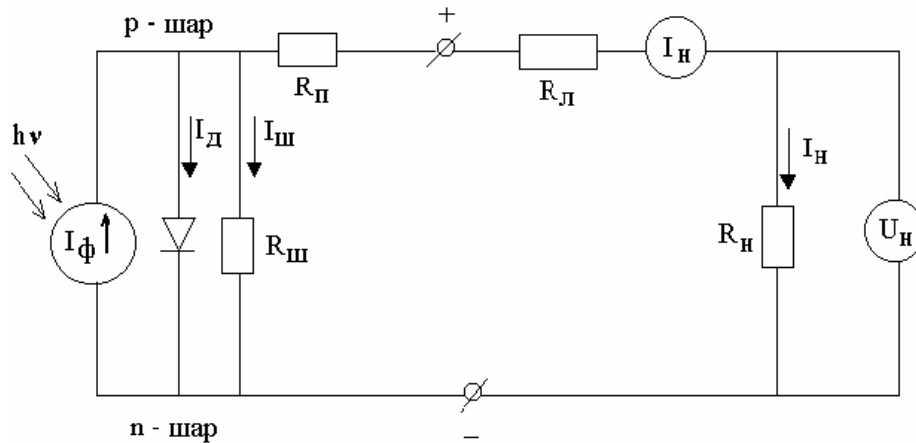


Рис. 2. Еквівалентна електрична схема фотоелектричного перетворювача з підключеним до нього вимірювальним ланцюгом:

$R_{ш}$ – електроопір, що шунтує ФЕП; $R_{п}$ – послідовний електроопір ФЕП; $R_{н}$ – електроопір зовнішнього навантаження; $R_{л}$ – електроопір провідників, що забезпечують підключення ФЕП до вимірювального ланцюга; I_{ϕ} – фотострум, що генерується у ФЕП квантами світла з $h\nu > E_g$; $I_{д}$ – діодний струм; $I_{ш}$ – струм, який протікає через електроопір $R_{ш}$; $I_{н}$ – струм, що протікає через зовнішнє навантаження; $U_{н}$ – падіння напруги на зовнішньому навантаженні.

0,7 мкм. Коефіцієнт оптичної прозорості плівок ZnO:Al у видимій області спектра складав 87 %, поверхневий електроопір – не більш 10 Ом/см². Після вирощування шару ZnO:Al на його поверхню методом вакуумного напилювання через маску наносилися 15 Ψ-подібних фронтальних електродів із сплаву Ni-Al. Виготовлення серії ФЕП завершувалося скрайбіруванням отриманої заготовки з боку шару ZnO:Al на 15 ідентичних по габаритах зразків без порушення молібденового шару.

Дослідження фазового складу лабораторних зразків були виконані рентгендіфрактометричним методом. Зйомки зразків робилися на рентгенівському апараті ДРОН-2.0 у випромінюванні мідного анода з фокусуванням по Бреггу-Брентано (θ - 2θ). Ідентифікація фазового складу робилася шляхом зіставлення міжплощинних відстаней і відносної інтенсивності досліджуваного зразка й еталона по довідковим даним ASTM.

Дослідження текстурованості плівок здійснювалося шляхом аналітичної обробки інтенсивності експериментальних дифракційних максимумів по величині текстурного коефіцієнта C_i [6]:

$$C_i = N \cdot I_o / I_e / (I_o / I_e), \quad (1)$$

де: I_o – інтенсивність виявленого і піка;

I_e – інтенсивність і піка, відповідно до таблиці ASTM;

N – число дифракційних максимумів, виявлених при аналізі (відбитки відповідним кратним індексам не враховуються).

Для зіставлення зразків по ступені переважної орієнтації розраховувався параметр G [6]:

$$G = \sqrt{\left(N^{-1} \sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2 \right)}. \quad (2)$$

Точність визначення текстурного коефіцієнта визначалася точністю виміру інтенсивності дифракційних максимумів і складала (2-3) %.

Оцінка розмірів областей когерентного розсіяння (ОКР) здійснювалася по рівнянню Селякова-Шеррера по розміру фізичного поширення дифракційних максимумів піків. При цьому апроксимація фізичного поширення здійснювалася за функцією Коші [7].

Для дослідження фотоелектричних процесів у виготовлених сонячних елементах робилося дослідження їх навантажувальних світлових вольт-амперних характеристик. Вимір ВАХ здійснювався в умовах енергетичної освітленості зразків 1000 Вт/м², що відповідає найбільше часто викорис-

товуваному значенню питомої потужності випромінювання на фронтальній поверхні ФЕП, що атестуються для наземного застосування. Теоретична навантажувальна світлова вольт-амперна характеристика

$$I_n = I_\phi - I_o \{ \exp[e(U_n + I_n R_n) / (AkT)] - 1 \} - U_n / R_{ш}. \quad (3)$$

З експериментальної залежності $I_n = f(U_n)$ можуть бути визначені вихідні параметри фотоелектричного перетворювача: напруга холостого ходу U_{xx} , струм короткого замикання $I_{кз}$, чинник заповнення вольт-амперної характеристики FF , максимальна електрична потужність $P_{нmax}$, що виділяється на навантаженні, коефіцієнт корисної дії η :

$$\eta = P_{нmax} / P_{и} = (U_{xx} I_{кз} FF) / P_{и}, \quad (4)$$

де: $P_{и}$ – потужність світлового потоку на фронтальній поверхні ФЕП;

$$I_n = A_o - A_1 U_n - A_2 \exp(A_3 U_n + A_4 I_n), \quad (5)$$

де:

$$\begin{aligned} A_o &= (I_\phi + I_o) R_{ш} / (R_n + R_{ш}); \\ A_1 &= 1 / (R_n + R_{ш}); \\ A_2 &= J_o * R_{ш} / (R_n + R_{ш}); \\ A_3 &= e / AkT; \\ A_4 &= e R_n / (AkT). \end{aligned}$$

Шляхом варіювання значень коефіцієнтів A_o , A_1 , A_2 , A_3 і A_4 із використанням ЕОМ робилася апроксимація отриманих експериментальних даних $I_n = I_n(U_n)$ кривої, що описується формулою (5), із величиною середньоквадратичного відхилення не вище 10^{-7} , що відповідало точності визначення вихідних параметрів та діодних характеристик на рівні 3%. Після знаходження коефіцієнтів A_o , A_1 , A_2 , A_3 і A_4 , що забезпечували задану точність апроксимації, визначали вихідні параметри ФЕП: $J_{кз}$, U_{xx} , FF , η . Діодні характеристики: R_n , $R_{ш}$, A і J_o , віднесені до одиниці площі ФЕП, обчислювали по знайденим коефіцієнтах A_o , A_1 , A_2 , A_3 і A_4 відповідно до співвідношень, приведеним у формулі (5).

ФЕП перетворювача, еквівалентна електрична схема якого наведена на рис. 2, описується формулою:

U_n – падіння напруги на навантаженні.

Аналіз теоретичної світлової навантажувальної ВАХ показує, що вихідні параметри ФЕП визначаються їхніми діодними характеристиками, якими є: щільність діодного струму насичення J_o , коефіцієнт ідеальності діода A , послідовний електроопір R_n та електроопір, що шунтує ФЕП $R_{ш}$.

Для визначення вихідних параметрів і діодних характеристик формула (3) була перетворена у наступний вид:

Визначення темнових діодних характеристик робилося по аналогічній методиці шляхом опрацювання темнових вольт-амперних характеристик.

III. Результати та обговорення

3.1. Дослідження кристалічної структури базових шарів

Проведено дослідження кристалічної структури базових шарів $CuGaSe_2$, отриманих при температурах підкладки T_p 530°C, 585°C, 630°C. Використовуваний температурний інтервал відповідає оптимальній температурі конденсації базових шарів $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ високоефективних ФЕП [2]. Експериментальні рентгенодифрактограми досліджуваних ФЕП на основі $CuGaSe_2$ подані на рисунку 3 (а,б). Аналітичне опрацювання результатів рентгено-дифрактометричних досліджень базових шарів (таблиця 1) показала, що ступінь їхньої текстурованості при збільшенні T_p від 530°C до 630°C

Таблиця 1

Результати дослідження ступеня текстурованості плівок CuGaSe_2 та $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$

(hkl)		(112)	(220)	(204)	(312)	(116)	(400)	(008)	(332)	(413)
Еталон	$I_0, \%$	100	25	40	30	12	5	1	3	5
Зразок	$I_0, \%$	100	37,45	49,36	19,36	11,94	3,93	2,62	5,89	6,16
	CGS	Ci	0,75	1,12	0,92	0,49	0,75	0,59	1,97	1,47
$T_n=530^\circ\text{C}$		G = 0,45								

(hkl)		(112)	(220)	(204)	(312)	(116)	(400)	(008)	(332)	(413)
Еталон	$I_0, \%$	100	25	40	30	12	5	1	3	5
Зразок	$I_0, \%$	100	17,57	21,87	12,50	6,25	3,51	3,12	0,78	5,07
	CGS	Ci	1,08	0,76	0,59	0,45	0,57	0,76	3,39	0,28
$T_n=630^\circ\text{C}$		G = 0,85								

(hkl)		(112)	(220)		(312)					
Еталон	$I_0, \%$	100	40		25					
Зразок	$I_0, \%$	100	87,31		38,81					
	CIGS	Ci	0,63	1,40	0,98					
$T_n=630^\circ\text{C}$		G = 0,31								

зростає від $G=0,45$ до $G=0,85$. Оцінка розмірів областей когерентного розсіяння (ОКР) базових шарів свідчить про те, що розміри ОКР істотно залежать від кристаліграфічних напрямків (таблиця 2). Проте, зростання температури конденсації базових шарів від 530°C до 630°C призводить до збільшення ОКР для всіх кристаліграфічних орієнтацій в 1,5-2 рази.

Таким чином, із підвищенням температури підкладки до 630°C ступінь структурної досконалості базових шарів зростає. Подальше зростання температури

підкладки призводить до розм'якшення кварцового скла.

Для зіставлення кристалічної структури базових шарів CGS і CIGS проаналізовані рентгендіфрактограми плівок $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$, отриманих в однакових режимах конденсації при $T_n=630^\circ\text{C}$ (рис. 3 в). Зіставлення структурних параметрів шарів систем CIGS і CGS (таблиці 1, 2) свідчить про те, що отримані в аналогічних фізико-технологічних режимах конденсації шари $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ характеризуються більш низьким ступенем

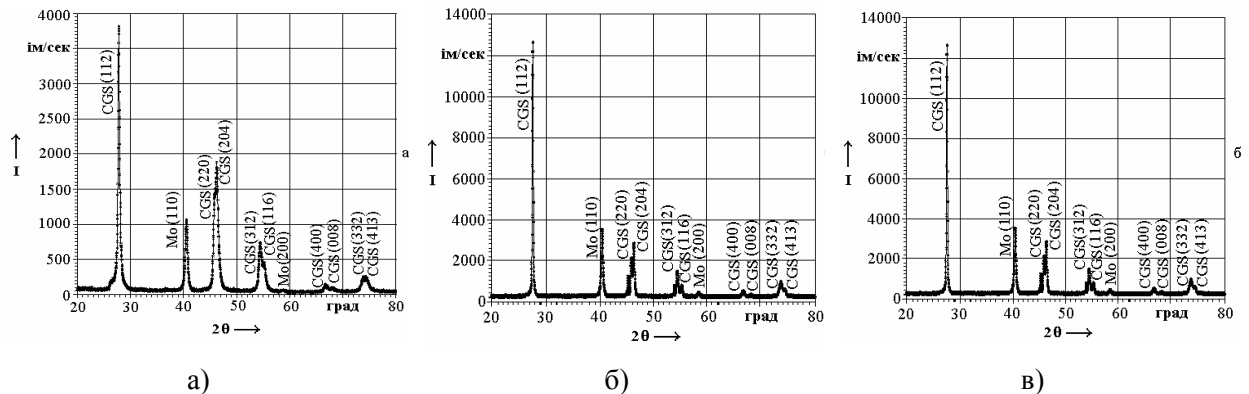


Рис. 3. Рентгендіфрактограми плівок CuGaSe_2 та $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$: а) CuGaSe_2 при $T_n=530^\circ\text{C}$; б) CuGaSe_2 при $T_n=630^\circ\text{C}$; в) $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ при $T_n=630^\circ\text{C}$.

текстурованості і меншими розмірами ОКР, чим шар CuGaSe_2 . Таким чином, за інших рівних умов наявність четвертого елемента зменшує ступінь досконалості кристалічну структуру базового шару.

3.2. Вихідні параметри та світлові і темнові діодні характеристики фотоелектричних перетворювачів

Досліджені світлові навантажувальні ВАХ плівкових ФЕП на основі базових шарів CuGaSe_2 , отриманих при різних

температурах підкладки. Результати аналітичної обробки світлових ВАХ ФЕП по визначенню вихідних і світлових діодних параметрів приведені в таблиці 3. Видно, що ріст температури підкладки від 530°C до 630°C призводить до зростання к.к.д. ФЕП від 0,2 % до 6,4 %, що обумовлено збільшенням напруги холостого ходу від 71 мВ до 752 мВ, щільності струму короткого замикання від 8 mA/cm^2 до 14 mA/cm^2 і чинника заповнення ВАХ від

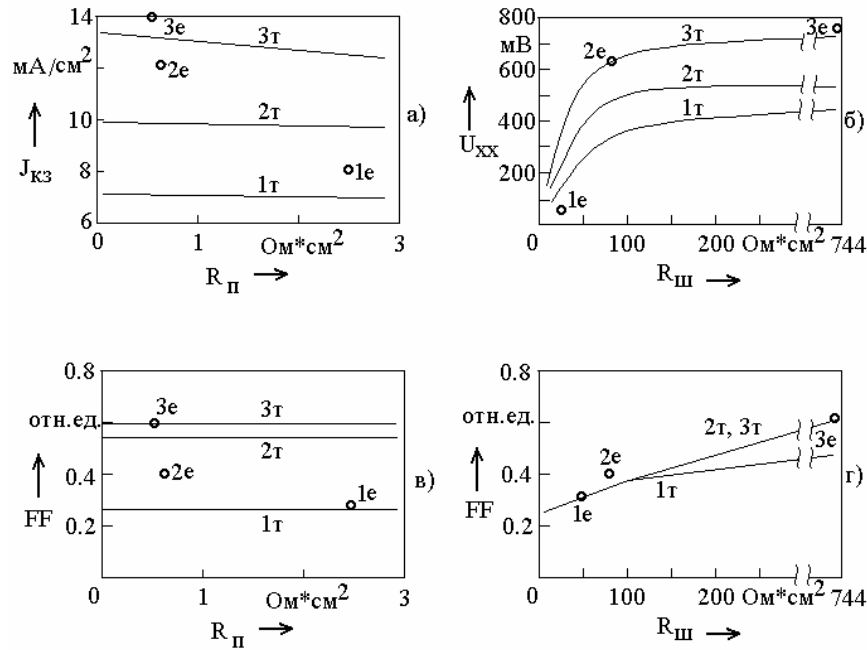


Рис. 4. Моделювання фотоелектричних параметрів ФЕП на основі CuGaSe_2 :

1e – експериментальні значення вихідних параметрів при $T_{\text{п}} = 530^\circ\text{C}$; 2e – експериментальні значення вихідних параметрів при $T_{\text{п}} = 585^\circ\text{C}$; 3e – експериментальні значення вихідних параметрів при $T_{\text{п}} = 630^\circ\text{C}$.

а) Моделювання впливу послідовного електроопору на щільність струму короткого замикання при різних значеннях J_0 :

1Г – $J_0 = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$; 2Г – $J_0 = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$; 3Г – $J_0 = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$;

б) Моделювання впливу електроопору, що шунтує на напругу холостого ходу при різних значеннях J_0 та $R_{\text{п}}$:

1Г – $J_0 = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, $R_{\text{п}} = 2,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$;

2Г – $J_0 = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $R_{\text{п}} = 1,0 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$;

3Г – $J_0 = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $R_{\text{п}} = 1,0 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$;

в) Моделювання впливу послідовного електроопору на чинник заповнення світлової ВАХ при різних значеннях J_0 і $R_{\text{п}}$:

1Г – $J_0 = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, $R_{\text{п}} = 14 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$;

2Г – $J_0 = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $R_{\text{п}} = 84 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$;

3Г – $J_0 = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $R_{\text{п}} = 743 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$;

г) Моделювання впливу електроопору, що шунтує на чинник заповнення світлової ВАХ при різних значеннях J_0 і $R_{\text{п}}$:

1Г – $J_0 = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, $R_{\text{п}} = 2,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$;

2Г – $J_0 = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $R_{\text{п}} = 1,0 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$;

3Г – $J_0 = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, $R_{\text{п}} = 1,0 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

Результати дослідження розмірів ОКР плівок CuGaSe_2 та $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$

CGS $T_p=530^\circ\text{C}$	N	(hkl)	β , мрад	$\beta \cos\theta$, мрад	L, А
	1	(112)	3,34	3,24	480
	2	(220)	4,04	3,72	410
	3	(312)	7,00	6,23	250

CGS $T_p=630^\circ\text{C}$	N	(hkl)	β , мрад	$\beta \cos\theta$, мрад	L, А
	1	(112)	1,76	1,71	900
	2	(220)	2,56	2,36	650
	3	(312)	4,43	3,94	400

CIGS $T_p=630^\circ\text{C}$	N	(hkl)	β , мрад	$\beta \cos\theta$, мрад	L, А
	1	(112)	5,36	5,11	400
	2	(220)	5,90	5,18	400
	3	(312)	6,63	5,48	350

30 % до 61 %, що обумовлено відповідною зміною світлових діодних характеристик. Так, при підвищенні T_p від 530°C до 630°C щільність діодного струму насичення знижується від $9,6 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ до $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$; світловий послідовний електроопір зменшується від $2,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ до $0,6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$; електроопір, що шунтує ФЕП збільшується від $49 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ до $743 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ і коефіцієнт ідеальності зменшується від 4,0 до 3,1. Аналітична обробка темнових вольт-амперних характеристик показує наявність аналогічної тенденції в зміні темнових діодних характеристик ФЕП при збільшенні температури підкладки (таблиця 3).

Відомо, що вихідні параметри і к.к.д. ФЕП, визначаються їх світловими діодними характеристиками. Формула світловий ВАХ (3) визначає теоретичний зв'язок вихідних параметрів і світлових діодних характеристик сонячного елемента. Однак аналітичними методами не представляється можливим оцінити ступінь впливу кожної із світлових діодних характеристик на вихідні параметри ФЕП. Тому для оцінки ступеня впливу кожної із світлових діодних характеристик на вихідні параметри ФЕП проведено чисельне моделювання. При різних значеннях світлових діодних характеристик (в інтервалах, що відповідають їхнім експериментальним значенням) відповідно до співвідношення (3) за допомогою ЕОМ розраховувалися

теоретичні вихідні параметри ФЕП, що потім порівнювалися з експериментальними. При моделюванні враховувався теоретичний взаємозв'язок між коефіцієнтом ідеальності та щільністю діодного струму насичення [8]. Результати теоретичного моделювання разом з експериментальними даними подані на рис. 4. Проведене моделювання дозволило оцінити ступінь впливу кожної з діодних характеристик на зміну вихідних параметрів ФЕП, яка спостерігається експериментально зі збільшенням температури підкладки. При цьому в більшості випадків удалося виділити тільки одну або дві діодні характеристики, зміна значень яких визначає зміну вихідних параметрів ФЕП. Моделювання фотоелектричних процесів (рис. 4) показало, що ріст щільності струму короткого замикання при збільшенні температури підкладки обумовлений зменшенням щільності діодного струму насичення. Збільшення напруги холостого ходу при збільшенні T_p від 530°C до 585°C в однаковій мірі обумовлено зростанням щільності діодного струму насичення та електроопору, що шунтує ФЕП. Подальший ріст U_{xx} при зростанні температури підкладки переважно обумовлений тільки зниженням J_0 . Збільшення чинника заповнення ВАХ у всьому діапазоні досліджуваних значень T_p обумовлене збільшенням $R_{\text{ш}}$.

Таблиця 3

Вихідні параметри і діодні характеристики плівкових ФЕП на основі базових шарів CuGaSe_2 та $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$.

Тип ФЕП	CuGaSe_2			$\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$
Температура підкладки	$T_{\text{п}} = 530^\circ\text{C}$	$T_{\text{п}} = 585^\circ\text{C}$	$T_{\text{п}} = 630^\circ\text{C}$	$T_{\text{п}} = 630^\circ\text{C}$
Вихідні параметри				
U_{xx} , мВ	71	623	752	620
$J_{\text{кз}}$, mA/cm^2	8	11	14	28
FF, від.од.	30	41	61	72
η , %	0,2	2,8	6,4	12,3
Світлові діодні характеристики				
J_0 , A/cm^2	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$
$R_{\text{п}}$, $\text{Om}\cdot\text{cm}^2$	2,5	0,7	0,6	0,05
$R_{\text{ш}}$, $\text{Om}\cdot\text{cm}^2$	49	86	743	575
A, від.од.	4,0	3,2	3,1	1,8
Темнові діодні характеристики				
J_0 , A/cm^2	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$8,7 \cdot 10^{-10}$
$R_{\text{п}}$, $\text{Om}\cdot\text{cm}^2$	7,0	1,1	1,0	<1,0
$R_{\text{ш}}$, $\text{Om}\cdot\text{cm}^2$	28	39	2830	2170
A, від.од.	2,7	2,5	2,1	1,4

Зіставлення вихідних параметрів і світлових діодних характеристик ФЕП на основі CuGaSe_2 і $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$, отриманих при оптимальній температурі підкладки $T_{\text{п}}=630^\circ\text{C}$ (Таблиця 3) свідчить про те, що у ФЕП на основі $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ досягаються більш високі значення напруги холостого ходу, але менші значення щільності струму короткого замикання і чинника заповнення світлової ВАХ. При цьому досягнуте експериментальне значення напруги холостого ходу для ФЕП на основі CuGaSe_2 складає менше 64% від теоретичного значення, а для ФЕП на основі $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ – більш 83 %. Зіставлення їх вихідних параметрів і світлових діодних характеристик показує, що ФЕП на основі CuGaSe_2 має значення щільності діодного струму насичення на два порядки вище ($2,1 \cdot 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ і $4,3 \cdot 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$) і відповідно більш високий коефіцієнт ідеальності (3,1 і 1,8). При цьому значення електроопору, що шунтує ФЕП у сонячних елементів на основі CuGaSe_2 вище ($743 \text{ Om}\cdot\text{cm}^2$ і $575 \text{ Om}\cdot\text{cm}^2$). Проведене математичне моделювання (рис. 4) показує, що варіювання електроопору, що шунтує ФЕП у цьому діапазоні значень суттєво не впливає на

значення напруги холостого ходу і чинника заповнення ВАХ. Таким чином, значне розходження експериментальних і теоретичних значень напруги холостого ходу і низьке значення чинника заповнення ВАХ ФЕП на основі CuGaSe_2 обумовлено більш високими значеннями щільності діодного струму насичення.

Відповідно до отриманих експериментальних даних ступінь досконалості кристалічної структури базового шару CuGaSe_2 значно вище, чим $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$. Тому великі значення щільності діодного струму насичення у ФЕП на основі CuGaSe_2 можуть бути обумовлені особливостями їхньої енергетичної структури. Дійсно в якості бар'єра, що сепарує нерівноважні носії заряду, у конструкціях сучасних ФЕП на основі CGS і CIGS використовують n^+ -і-р структуру з істотно більш високою концентрацією електронів у n^+ -шарі широкозонного "вікна" у порівнянні з концентрацією дірок у базовому шарі [3]. У цьому випадку розділюючий бар'єр, зміщується від дефектної межі CdS-CuGaSe_2 у середину базового шару. У результаті зменшується поверхнева рекомбінація за

рахунок того, що фотогенеровані носії заряду, що перетинають міжфазну поверхню при дрейфі з базового шару, є основними носіями для матеріалу “вікна” і тому швидкість їхньої рекомбінації буде контролюватися низькою концентрацією неосновних носіїв заряду – дірок у шарі широкозонного “вікна” [2]. Відповідно до [9], поза залежністю від елементного складу шарів CIGS і CGS різниця енергій між рівнем Фермі та енергією валентної зони для вільної поверхні складає 0.8 еВ. З обліком значень E_g для $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ це приводить до інверсії типу провідності при поверхневої частини базового шару. Це видаляє область поділу нерівноважних носіїв заряду від дефектної межфазної поверхні та забезпечує спостережену відмінність у розмірі щільності струму насичення.

IV. Висновки

Збільшення ефективності плівкових ФЕП на основі CuGaSe_2 при підвищенні температури конденсації базового шару обумовлено одночасним ростом значень усіх вихідних параметрів сонячних

елементів. При зростанні температури підкладки до 585°C оптимізація вихідних параметрів відбувається в результаті зменшення щільності діодного струму насичення і збільшення електроопору, що шунтує ФЕП. Подальший ріст ефективності ФЕП при зростанні температури конденсації базового шару до 630°C обумовлений збільшенням тільки щільності діодного струму насичення. Спостережена оптимізація світлових діодних характеристик ФЕП при збільшенні температури підкладки обумовлена ростом ступеня досконалості кристалічної структури базового шару: збільшенням ступеня текстурованості та ростом розмірів ОКР. Максимальне значення коефіцієнта корисної дії лабораторних зразків плівкових ФЕП на основі CuGaSe_2 досягає 6.4 % при температурі підкладки 630°C . Для подальшого підвищення ефективності досліджуваних ФЕП на основі CuGaSe_2 із метою зменшення щільності діодного струму насичення необхідно здійснювати інверсію типу провідності при поверхневої частини базового шару за рахунок удосконалювання конструкції ФЕП.

- [1] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos and e.t.c. Solar Cells Based on CuInSe_2 and Related Compounds: Material and Device Properties and Processing // *Progress in Photovoltaics: Research and Application*, **3**, pp. 363-382 (1995).
- [2] M.R. Balboul, A. Jasenek, O. Chernykh, U. Rau, H.W. Schock CuGaSe_2 -based solar cells // *Thin Solid Films*, **387**, pp.74-76 (2001).
- [3] T.M. Friedlmeier, H.W. Schock Improved Voltage and Efficiency in Cu(In,Ga)(S,Se)_2 Solar Cells // *Proceeding and Word Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, 6-10 July, Vienna (Austria), pp. 1117-1120 (1998).
- [4] V. Nadenau, D. Hariskos, H.W. Schock and e.t.c. Microstructural study of the CdS/CuGaSe_2 interfacial region in CuGaSe_2 // *Journal of Applied Physics*, **85**(1), pp. 534-542 (1999).
- [5] W.B. Bloss, F.P. Fisterer, M. Schubert and T.Walter. Thin film Solar Cells // *Progress in Photovoltaics: Research and Application*, **3**, pp. 3-24 (1995).
- [6] H.R. Moutinho, F.S. Hasoon, F. Abulfotuh and A. Kazmerski. Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close-space sublimation, and sputtering // *J. Vacuum Science Technology A*, **13**(6), pp. 2877-2883 (1995).
- [7] М.Я. Фукс. Рентгеновский метод исследования микродеформации и дисперсности. ХПИ, Харьков, 50 с. (1979).
- [8] А. Фаренбрух, Ф. Бьюб. Солнечные элементы: Теория и эксперимент. Энергоиздат, Москва, 180 с. (1987).
- [9] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek and H.W. Schock. Electronic properties of CuGaSe_2 –based heterojunction solar cells. Part 1. Transport analysis // *Journal of Applied Physics*, **87**(1), pp. 498-584 (2000).

B.T. Boyko, O.P. Chernykh, G.S. Khripunov, G.I. Kopach

Photoelectrics Films Transformers on Bases CuGaSe₂

National Technical University "KPI", Ukraine, 61002, Kharkiv, 21, Frunze St.

By analytical processing experimental light by load of volt-ampere characteristics the examination of photoelectric processes in solar devices is carried out on the basis of layers CuGaSe₂, received by a method of thermal vacuum transpiration. Is shown, that the augmentation of substrate temperature from 530°C up to 630°C gives in the important enriching of initial parameters of photoelectric transformers (PET): ascending of a strain no-load operation from 72 mV up to 752 mV, current density of a short circuit from 8 mA/cm² up to 14 mA/cm², factor of filling of a volt-ampere characteristic from 0,30 up to 0,61 and as a result - to augmentation of efficiency PET from 0,2 % up to 6,4 %. By numerical model operation identified, that the optimization of initial parameters is caused by decrease of density of a diode saturation current. By structural examinations identified mechanisms of augmentation of density of diode saturation current. Is shown, that for the further rising of efficiency explored PET on a bottom (basis) CuGaSe₂ it is necessary to carry out inverse such as an electrical conductivity near-surfaces of a part base layers.