

07

Фотоиндуцированная деградация тандемных α -Si:H/ μ c-Si:H фотопреобразователей при повышенных температурах

© В.М. Емельянов, А.В. Бобыль, Е.И. Теруков, О.И. Честа,
М.З. Шварц

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при Физико-техническом
институте им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург
E-mail: resso2003@bk.ru

Поступило в Редакцию 20 мая 2013 г.

Экспериментально исследована фотоиндуцированная деградация тандемных фотопреобразователей со структурой α -Si:H/ μ c-Si:H с начальным КПД 10.5% при температурах 298, 328 и 353 К. Установлено, что если при температуре 298 К наблюдается снижение КПД фотопреобразователей на 1.0–1.2% при длительной световой экспозиции, то повышение температуры до 328 К приводит к снижению деградации до 0.2% по КПД, а при температуре 353 К деградация не наблюдается. Для объяснения полученных результатов была использована модифицированная модель „Н-коллизий“. Определена энергия термической активации для процесса, препятствующего росту свободных (оборванных) связей в слое i - α -Si:H.

Одним из актуальных направлений исследований фотопреобразователей (ФП) на основе пленок α -Si:H и μ c-Si:H является изучение процессов фотоиндуцированной (световой) деградации [1]. Это явление тесно связано с эффектом снижения фотопроводимости при длительном освещении (эффект Стаблера–Вронского). Традиционно исследование фотоиндуцированной деградации проводится для температуры 298 К. Вместе с тем при установке солнечных батарей в районах с умеренным и теплым климатом их рабочие температуры могут оказываться существенно большими. Процесс деградации при этом может иметь определенные отличия, которые должны быть изучены [2]. Экспериментальное исследование фотоэлектрических характеристик ФП на основе α -Si:H

при облучении протонами выявило существенное снижение темпа деградации при повышении температуры с 298 до 331 К [3]. Сходное влияние температуры вероятно и для процессов фотоиндуцированной деградации.

В качестве объекта исследования были выбраны двухпереходные ФП со структурой α -Si:H/ μ c-Si:H и начальным КПД 10.5%. Исследованные ФП были получены по технологии Oerlikon Solar Ltd (Швейцария). Размеры тестовых образцов составляли 100×100 мм, в которых методом лазерного скрайбирования выделялась фотоактивная часть размером 60×66 мм с площадью открытой поверхности 37.95 см², состоящая из 10 фотоэлектрических ячеек равной площади, соединенных последовательно. Более подробное описание тестовых образцов приведено в работе [4].

Исследование фотоиндуцированной деградации проводилось при температурах 298, 328 и 353 К (25, 55 и 80°С соответственно). При температуре 298 К измерялись характеристики тестовых образцов в условиях облучения световым потоком эквивалентной плотностью 1000 W/m² (1X) и 10 000 W/m² (10X). При температурах 328 и 353 К измерения производились в условиях облучения световым потоком эквивалентной плотностью 5000 W/m² (5X). Для облучения образцов потоком 1X был разработан и изготовлен специальный стенд на основе галогенной лампы Philips 13163/5H. Испытания при уровнях освещенности образца 5 и 10X проводились с использованием имитатора солнечного излучения ИС-160. В процессе облучения тестовые образцы периодически извлекались и производилось измерение их вольт-амперных характеристик (ВАХ). Характеристики измерялись при освещении образцов от имитатора постоянного горения SS-80AA (AM1.5G, 1000 W/m², класс имитатора AAA по IEC 60904-9). Более подробное описание методики измерения приведено в работе [4]. Величины тока короткого замыкания образцов и их КПД, полученные из ВАХ, показаны символами на рис. 1 и 2. Длительность светового воздействия на ФП на рисунках отображена в приведенном к потоку 1X масштабе времени. При приведении временного масштаба учитывалось, что динамика изменения параметров ФП пропорциональна квадрату интенсивности облучения, т. е. при облучении светом с эквивалентной интенсивностью 5X скорость световой деградации увеличивается в 25 раз, а при интенсивности 10X — в 100 раз.

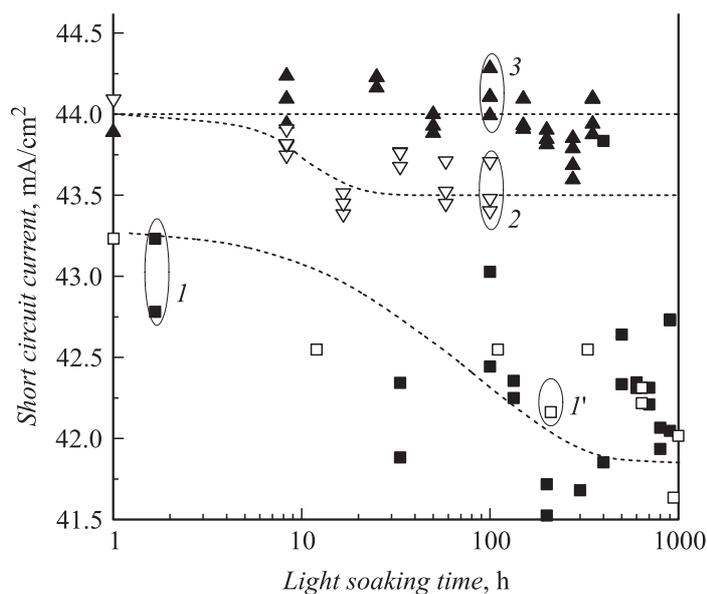


Рис. 1. Ток короткого замыкания исследованных α -Si:H/ μ c-Si:H ФП в процессе фотоиндуцированной деградации в приведенном масштабе времени при различных температурах и интенсивностях облучения: 1, 1' — 298 К; 2 — 328 К; 3 — 353 К. 1 — данные, полученные при интенсивности облучения 10X, а 1' — интенсивности 1X.

Из рис. 1 и 2 видно, что для ФП, облучавших при температуре 298 К, насыщение фотоиндуцированной деградации достигалось после 200 h облучения в приведенном масштабе времени. При этом нет существенного различия для образцов, облучавшихся светом интенсивностью 1X и 10X. Для образца, облучавшегося при температуре 328 К, насыщение достигалось после 60 h облучения. Деградация образца, облучавшегося при 353 К, не наблюдалась. Полученные экспериментальные данные были использованы для оценки величины изменения концентрации свободных (оборванных) связей после насыщения фотоиндуцированной деградации от температуры, при которой она протекала.

Вольт-амперные характеристики ФП до фотоиндуцированной деградации аппроксимировались следующей формулой, учитывающей после-

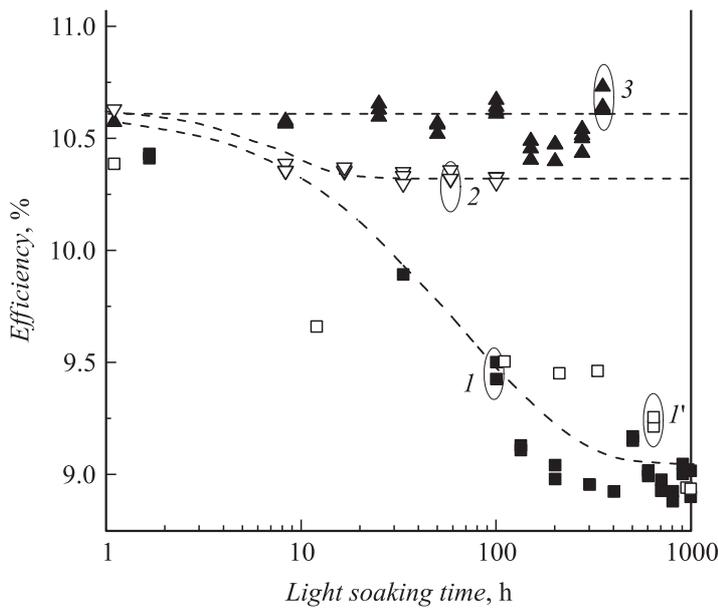


Рис. 2. КПД исследованных α -Si:H/ μ c-Si:H ФП в процессе фотоиндуцированной деградации в приведенном масштабе времени при различных температурах и интенсивностях облучения: 1, 1' — 298 К; 2 — 328 К; 3 — 353 К. 1 — данные, полученные при интенсивности облучения 10X, 1' — интенсивности 1X.

довательное соединение десяти двухпереходных одноптипных ячеек и преобладание рекомбинационного тока в ФП с $p-i-n$ -структурой:

$$V = \frac{20kT}{q} \ln \left[\frac{(I_{ph}^{\alpha-Si} - I)(I_{ph}^{\mu c-Si} - I)}{(I_r^{\alpha-Si} I_r^{\mu c-Si})} + 1 \right] - IR, \quad (1)$$

где V — напряжение ФП; I — его ток; $I_{ph}^{\alpha-Si}$, $I_r^{\alpha-Si}$ и $I_{ph}^{\mu c-Si}$, $I_r^{\mu c-Si}$ — плотности фототоков и рекомбинационных токов α -Si:H и μ c-Si:H субэлементов соответственно; R — последовательное сопротивление ФП; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; q — элементарный заряд.

Плотности фототоков субэлементов, использованные при аппроксимации экспериментальных ВАХ, рассчитывались на основе измеренных

Таблица 1. Плотности фототоков субэлементов, рассчитанные по измеренным спектральным характеристикам

Субэлемент		Плотность фототока для образцов, облучавшихся светом при различных температурах, mA·cm ⁻²			
		298 (1X)	298 (10X)	328 К	353 К
α -Si:H	До облучения	11.20	11.16	11.14	11.16
	После насыщения деградации	10.07	10.30	11.01	11.14
μ c-Si:H	До облучения	10.20	10.15	10.33	10.15
	После насыщения деградации	9.25	9.50	10.22	10.33

Таблица 2. Параметры моделирования, обеспечившие согласование расчетных и экспериментальных ВАХ до и после фотоиндуцированной деградации

$I_r^{\alpha\text{-Si}} I_r^{\mu\text{-Si}}$ A ² · cm ⁻⁴	Последовательное сопротивление ФП до деградации R, Ω	Коэффициент увеличения концентрации рекомбинационных центров после насыщения фотоиндуцированной деградации θ в слое i - α -Si:H при температуре		
		298 К	328 К	353 К
$6.12 \cdot 10^{-16}$	18.4	2.41	1.31	1

экспериментально спектральных зависимостей внешнего квантового выхода для субэлементов ФП. Значения фототоков субэлементов, рассчитанные из спектральных характеристик, представлены в табл. 1. Значения произведения рекомбинационных токов $I_r^{\alpha\text{-Si}}$, $I_r^{\mu\text{-Si}}$ и последовательного сопротивления R варьировались для обеспечения наилучшего согласования экспериментальных и расчетных ВАХ ФП до облучения. Найденные этим методом параметры приведены в табл. 2.

В процессе фотоиндуцированной деградации из-за увеличения числа свободных связей в слоях $i\text{-}\alpha\text{-Si:H}$ и $i\text{-}\mu\text{c-Si:H}$, которые играют роль центров безызлучательной рекомбинации, происходит изменение плотностей рекомбинационных токов \tilde{I}_r :

$$\tilde{I}_r^{\alpha\text{-Si}}/I_r^{\alpha\text{-Si}} = \tilde{N}_r^{\alpha\text{-Si}}/N_r^{\alpha\text{-Si}} \leftrightarrow \theta, \quad \tilde{I}_r^{\mu\text{c-Si:H}}/I_r^{\mu\text{c-Si:H}} = \tilde{N}_r^{\mu\text{c-Si}}/N_r^{\mu\text{c-Si}} \leftrightarrow \xi, \quad (2)$$

где $N_r^{\alpha\text{-Si}}, N_r^{\mu\text{c-Si}}$ — концентрации рекомбинационных центров в слоях $i\text{-}\alpha\text{-Si:H}$ и $i\text{-}\mu\text{c-Si:H}$ до облучения; $\tilde{N}_r^{\alpha\text{-Si}}, \tilde{N}_r^{\mu\text{c-Si}}$ — их концентрации после светового воздействия.

Последовательное сопротивление $\alpha\text{-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ ФП в основном определяется сопротивлением слоя $i\text{-}\alpha\text{-Si:H}$ [4]. Величина последовательного сопротивления после фотоиндуцированной деградации \tilde{R} может быть оценена по следующей формуле:

$$\tilde{R} \approx R(\tilde{N}_r^{\alpha\text{-Si}}/N_r^{\alpha\text{-Si}}) = \theta R. \quad (3)$$

Из анализа табл. 1 следует, что деградация $\mu\text{c-Si:H}$ субэлемента является более низкой по сравнению с $\alpha\text{-Si:H}$ субэлементом. По этой причине изменением концентрации свободных связей в слое $i\text{-}\mu\text{c-Si:H}$ можно пренебречь по сравнению с ее изменением в слое $i\text{-}\alpha\text{-Si:H}$. ВАХ ФП после фотоиндуцированной деградации аппроксимировались по формуле (1) с заменой $I_r^{\alpha\text{-Si}}$ на $\theta I_r^{\alpha\text{-Si}}$, а R на θR . Величина θ варьировалась для обеспечения согласования расчетных и экспериментальных ВАХ. Определенные значения коэффициента приведены в табл. 2. В расчетах использовались фототоки из табл. 1.

Одной из наиболее удачных моделей фотоиндуцированной деградации является модифицированная модель „Н-коллизий“, предложенная в работе [5]. В рамках данной модели полагается, что большая доля водорода находится в полупроводнике в виде метастабильных комплексов Si–H–H–Si. Образование свободных связей происходит из-за разрыва слабой связи Si–Si при неопосредственной близости к ней метастабильного комплекса Si–H–H–Si. Следом за разрывом слабой связи Si–Si разрушается метастабильный комплекс, и образуются пара свободных связей и пара гидрогенизированных связей Si–H. Динамика изменения концентраций свободных связей N_r , слабых связей Si–Si N_w , комплексов Si–H–H–Si N_p и связей Si–Si N_H в рамках данной модели

задается уравнением:

$$\begin{aligned} dN_r/dt = dH_H/dt = -2dN_p/dt = -2dN_w/dt \\ = d_r G^2 N_w N_p / N_r^2 - d_p N_r^2 N_H^2, \end{aligned} \quad (4)$$

где G — интенсивность облучения; d_r — коэффициент, характеризующий вероятность разрыва слабой связи с образованием пары свободных; d_p — коэффициент, характеризующий обратный процесс. Если предположить, что процесс аннигиляции является термически активируемым с энергией активации E_a ($d_p = d_{p0} \exp(-E_a/kT)$), то в рамках модифицированной модели „Н-коллизий“ в стадии насыщения справедливо

$$\tilde{N}_r^{\alpha\text{-Si:H}} = \sqrt[4]{\frac{d_r G^2 \tilde{N}_w \tilde{N}_p}{d_{p0} \exp(-E_a/kT) \tilde{N}_H^2}} \propto \exp(E_a/4kT), \quad (5)$$

где тильдой отмечены соответствующие концентрации при насыщении фотоиндуцированной деградации в слое $i\text{-}\alpha\text{-Si:H}$. Из выражения (5) следует, что $\theta \propto (E_a/4kT)$, так как $\theta \propto \tilde{N}_r^{\alpha\text{-Si}}$.

Была рассчитана энергия активации, обеспечивающая изменение коэффициента при увеличении температуры от 298 до 328 К, составившая $E_a = 0.68$ eV. Соответствующая ей расчетная зависимость приведена на рис. 3. Видно, что теоретическая кривая проходит ниже экспериментальной точки, соответствующей температуре 353 К. Это свидетельствует о том, что полное подавление фотоиндуцированной деградации в слое $i\text{-}\alpha\text{-Si:H}$ должно наблюдаться при более низких температурах (приблизительно 345 К).

Необходимо отметить, полученная энергия активации меньше энергии термической активации отжига свободных связей [6]. Очевидно, что в проведенном эксперименте наблюдался эффект, связанный с более сложным процессом отжига, возможно, фотоиндуцированным. Это, в частности, может объяснить и отмеченное отсутствие различий в уровнях насыщения световой деградации для разных интенсивностей облучения, в то время как в работах других авторов это различие наблюдалось [7]. Перечисленные вопросы требуют дальнейшего изучения.

Обнаруженное существенное уменьшение скорости световой деградации при температуре 55°C, незначительно превышающей стандартную, и полное подавление деградации при температуре 72–380°C позволяют говорить, что динамика постепенного снижения характеристик

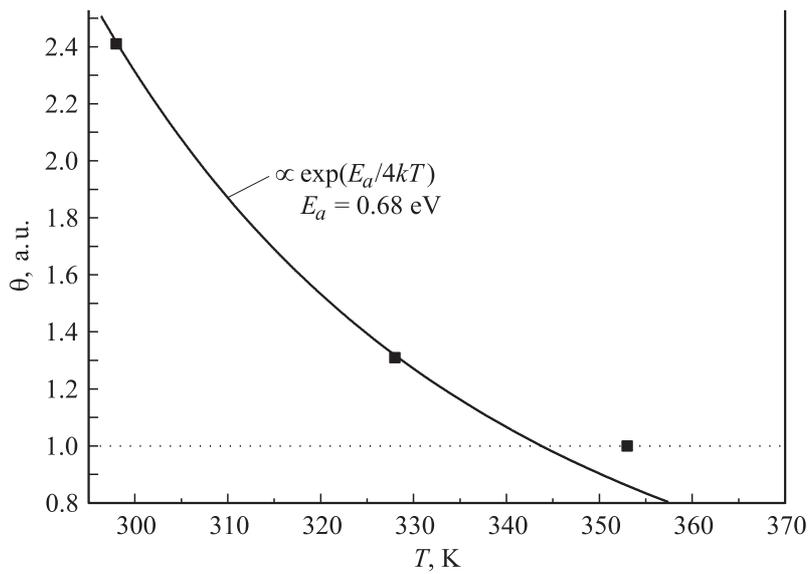


Рис. 3. Коэффициент изменения концентрации рекомбинационных центров при насыщении фотоиндуцированной деградации в зависимости от температуры ФП. Точки — экспериментальные данные, линия — результаты расчетов.

ФП на основе тонких пленок α -Si:H в процессе эксплуатации может существенно зависеть от климатических условий в районе установки ФП. Процесс деградации во времени также будет нелинеен вследствие суточных и сезонных колебаний температуры ФП. Полученная численная оценка энергии активации может быть использована при совершенствовании модели световой деградации структур на основе аморфного гидрогенизированного кремния.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК 16.526.12.6017).

Авторы выражают благодарность А.С. Гудовских за предоставленные данные по деградации ФП при интенсивности облучения 1X и Н.Х. Тимошиной за выполнение измерений фотоэлектрических характеристик ФП.

Список литературы

- [1] Shimizu T. // Jpn. J. Appl. Phys. 2004. V. 43. P. 3257.
- [2] Izard J. et al. // Proc. 26th EPVSEC. 2011. P. 2403.
- [3] Sato S. et al. // Prog. Photovolt: Res. Appl. 2012. doi: 10.1002/pip.2342.
- [4] Емельянов В.М. и др. // ФТП. 2013. Т. 5. С. 667.
- [5] Powell M.J., Wehrspohn R.B., Deane S.C. // J. Non-Cryst. Solids. 2002. V. 299–302. P. 556.
- [6] Stutzmann M., Jackson W.B., Tsai C.C. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 23.
- [7] Wu Z.Y., Siefert J.M., Equer B. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 137/138. P. 227.