



Краткие сообщения / Brief reports
Оригинальная статья / Original article
УДК 621.315.592
DOI: 10.18470/1992-1098-2016-2-192-198

ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ CdS – AgInS₂

¹Магомед А. Абдуллаев, ²Джамиля А. Алхасова*

¹лаборатория оптических явлений в конденсированных средах,
Институт Физики, Дагестанский Научный Центр РАН, Махачкала, Россия;

²лаборатория комплексного освоения возобновляемых источников энергии,
Институт проблем геотермии, Дагестанский Научный Центр РАН,
Махачкала, Россия, alhasova.dzhamilya@mail.ru

Резюме. Цель. Изучение оптоэлектронных свойств солнечных элементов CdS – AgInS₂ путем проведения экспериментальных исследований. **Методы.** Пленки AgInS₂ для солнечных элементов CdS-AgInS₂ получены методом магнетронного распыления кристаллических мишеней, полученных из объемных слитков. Слои сульфида кадмия наносились на пленки AgInS₂ электрохимическим методом в растворе солей кадмия, аммиака и тиомочевины. Объемные кристаллы AgInS₂ получали в два этапа: непосредственным сплавлением исходных компонентов (99,999) в стехиометрическом соотношении с последующей направленной кристаллизацией в вертикальной печи; повторный синтез осуществляли ступенчатым нагреванием полученных слитков с выдержкой при температурах близких к температурам плавления элементов в двухзонной горизонтальной печи. **Результаты.** В работе приводятся результаты экспериментальных исследований электрических свойств и фоточувствительности пленочных гетеропереходов CdS-AgInS₂, полученных методом магнетрона. Измерены вольтамперные характеристики и квантовая эффективность фотопреобразования при температурах 250-356 К. Определены токи короткого замыкания до 25 мА/см² и напряжения холостого хода 0,38 В. **Выводы.** Вопросы изучения свойств солнечных фотоэлементов в последнее время занимают важное место. Результаты, представленные в работе, будут способствовать более эффективному преобразованию солнечной энергии в электрическую.

Ключевые слова: солнечные фотоэлементы, пленочные гетеропереходы, кристаллическая решетка, метод магнетрона, квантовая эффективность фотопреобразования.

Формат цитирования: Абдуллаев М.А., Алхасова Д.А. Оптоэлектронные свойства солнечных элементов CdS – AgInS₂ // Юг России: экология, развитие. 2016. Т.11, N2. С.192-198. DOI: 10.18470/1992-1098-2016-2-192-198

OPTOELECTRONIC PROPERTIES OF CdS – AgInS₂ SOLAR CELLS

¹Magomed A. Abdullaev, ²Dzhamilya A. Alkhasova*

¹Laboratory of optical phenomena in condensed medium, Institute of Physics,
Dagestan Scientific Center, RAS, Makhachkala, Russia;

²Laboratory of comprehensive development of renewable energy sources,
Institute of Geothermal Problems, Dagestan Scientific Center, RAS,
Makhachkala, Russia, alhasova.dzhamilya@mail.ru

Absatract. Aim. To conduct experimental studies of optoelectronic properties of CdS - AgInS₂ solar cells. **Methods.** AgInS₂ films for solar cell CdS-AgInS₂ were obtained by magnetron sputtering of crystalline targets derived from bulk ingots. Cadmium sulfide layers were deposited on the AgInS₂ films by an electrochemical method in cadmium salts solution, thiourea and ammonia. AgInS₂ bulk crystals were obtained in two stages: a direct fusion of the primary components (99,999) in a stoichiometric ratio, followed by directional solidification in a vertical furnace; re-synthesis has been performed on a staggered basis by heating the obtained ingots at temperatures close to the melting points of elements in the two-zone horizontal furnace. **Findings.** The paper presents the results of experimental studies of the electrical properties and photosensitivity of CdS-AgInS₂ film heterojunction obtained by the magnetron. We measured the current-voltage characteristics and quantum efficiency of photoconversion at temperatures up to 250-356 K. We also identified the short circuit current of up to 25 mA/cm² and open circuit voltage of 0.38 V. **Conclu-**



sions. The study of the properties of solar cells in recent years has an important place. The results presented in the work would contribute to more efficient conversion of solar energy into electricity.

Keywords: solar cells, film heterojunctions, crystal lattice, method of the magnetron, quantum efficiency of photo-conversion.

For citation: Abdullaev M.A., Alkhasova D.A. Optoelectronic properties of CdS – AgInS₂ solar cells. *South of Russia: ecology, development*. 2016, vol. 11, no. 2, pp. 192-198. (In Russian) DOI: 10.18470/1992-1098-2016-2-192-198

ВВЕДЕНИЕ

В общем комплексе исследований по ВИЭ изучение солнечных фотоэлементов занимает важное место [1, 2]. В последнее время большое внимание уделяется получению фотоэлементов на базе тройных полупроводниковых соединений $A^2 B^3 C^6$, где достигнуты значения КПД 20% и более. Соединения этой группы и их твердые растворы благодаря прямозонной структуре энергетических зон, высоким значениям коэффициента оптического поглощения (до 10^7 м^{-1}), устойчивости кразличного рода внешним воздействиям могут быть хорошими абсорберами для эффективных и недорогих солнечных фотоэлементов.

Одним из способов практического осуществления эффективного преобразования солнечной энергии является использова-

ние каскадных солнечных элементов на основе нескольких полупроводниковых материалов с соответствующим образом подобранными зонами, значительно отличающимися по ширине, т.е. фотоны имеющие большую энергию поглощаются в первом элементе, остальная часть излучения попадает во второй элемент, в котором также поглощаются наиболее высокоэнергетические фотоны, а непоглощенное излучение поступает в третий элемент и т. д. [3].

Гетероструктуры на объёмных кристаллах и плёнках AgInS₂ практически не исследованы и изучение фотоэлектрических свойств этого материала, как одного из компонентов каскадного преобразователя солнечной энергии, представляет научный и практический интерес.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе приводятся результаты экспериментальных исследований электрических свойств и фоточувствительности плёночных гетеропереходов CdS-AgInS₂, полученных методом магнетрона [4].

Объёмные кристаллы AgInS₂ получали в два этапа: непосредственным сплавлением исходных компонентов (99,999) в стехиометрическом соотношении с последующей направленной кристаллизацией в вертикальной печи, описанной в [5, 6]; повторный синтез осуществляли ступенчатым нагреванием полученных слитков с выдержкой при температурах близких к температурам плавления элементов в двухзонной горизонтальной печи. После выдержки 10-12 часов первую зону печи охлаждали со скоростью 3 К/ч до температуры кристаллизации соответствующего образца, не изменяя температуру второй зоны. При этой температуре выращивали кристаллы, одновременно плавно изменяя наклон печи до 60 градусов. После прохождения зоны температурного градиен-

та кристаллы отжигали в нижней зоне в течение 120 часов.

Плёнки AgInS₂ получали методом магнетронного распыления кристаллических мишеней, полученных из объёмных слитков. Расстояние между катодом и анодом - 9 мм, между катодом и подложкой - 34 мм. Перед включением рабочая камера откачивалась до давления $6 \cdot 10^{-3}$ Па. Время распыления составляло 1,5-2 часа, толщина плёнок 1,5-2 мкм, напряжение электрического поля 200 В/см, рабочий ток 16 мА.

Структуру и фазовый состав определяли используя рентгендифрактометр ДРОН-2, CuK_α - излучение, в диапазоне углов $2\theta=10-90^\circ$. Идентификация фаз проводилась сравнением межплоскостных расстояний с данными картотеки JCPDS. Элементный состав, морфологию и дисперсию изучали микроскоп-микроанализатором LEO-1450 с разрешением до 10 нм, увеличением до $14 \cdot 10^3$, кварцевым кристалл-анализатором, приставкой для рентгеновско-



го микроанализа EDS. Анализировались пленки, однородные по структуре (рентген-дифрактограммы, рис. 1) и электросопротивлению на поверхности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термическое воздействие в процессе сборки солнечных элементов имеет важное значение не только как средство определения изменений характеристик уже изготовленных приборов, но и как процесс, позволяющий получить информацию об их термостойкости. Установление взаимосвязи между свойствами области границы раздела и рабочими характеристиками элементов позволяет выявить возможные механизмы деградации. Например, выходные параметры элемента,

Для получения p-n гетеропереходов пленки AgInS_2 отжигали в вакууме за 60 мин при 200°C .

отжигавшегося при температуре 60°C в атмосфере аргона в течение 2 часов, а затем охлажденный до 28°C практически не изменяются. Отжиг элементов на основе CdS-AgInS_2 при температуре более чем 200°C приводит к ухудшению их характеристик [7].

На рис. 1 приводятся дифрактограммы полученных монокристаллов (а) и пленок методом магнетрона (б).

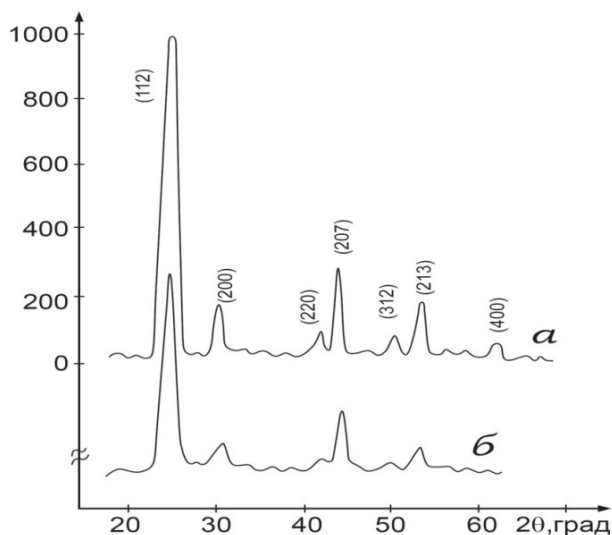


Рис. 1. Дифрактограммы монокристаллов (а) и пленок (б)
Fig. 1. Diffractograms of monocrystals (a) and films (b)

На слоях (а) наблюдается больше рентгеновых рефлексов, близких к данным объемного монокристалла. В слоях ярко выражены 112 и 220, а в пленках магнетрона - рефлексы 112 и 204.

На поверхность AgInS_2 наносились низкоомные пленки CdS методом электрохимического разложения, толщиной менее 1 мкм. Раствор содержал соли кадмия, аммиак и тиомочевину. Сульфид кадмия и дисульфид индия серебра имеют близкие значения постоянных кристаллической решетки, что уменьшает рекомбинационные процессы на интерфейсе. Различный тип кристаллической решетки не препятствует обра-

зованию качественной гетероструктуры, т.к. межатомные расстояния мало различаются.

В полученных структурах наблюдается эффект выпрямления, пропускное направление отвечает отрицательной полярности внешнего смещения на CdS . На рис. 2 приводятся графики вольтамперных характеристик (ВАХ) двух из исследованных структур. Прямая ветвь этих характеристик выше напряжения отсечки V_0 описывается выражением $V=V_0+RI$, где R - последовательное сопротивление структуры. Механизмы токопрохождения определялись по ВАХ в модели Андерсона, поскольку рассогласование кристаллических решеток в CdS-AgInS_2 по-



рядка 1%. Тогда прямой ток описывается суммой трех составляющих I_{1-3} :

$$I = I_1 \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) + I_2 \exp\left(\frac{eV}{2kT}\right) + I_3 \exp\left(\alpha - \beta\sqrt{\varphi - eV}\right), \quad (1)$$

где I_{1-3} - токи отсечки при нулевом напряжении на барьере φ , α и β - коэффициенты.

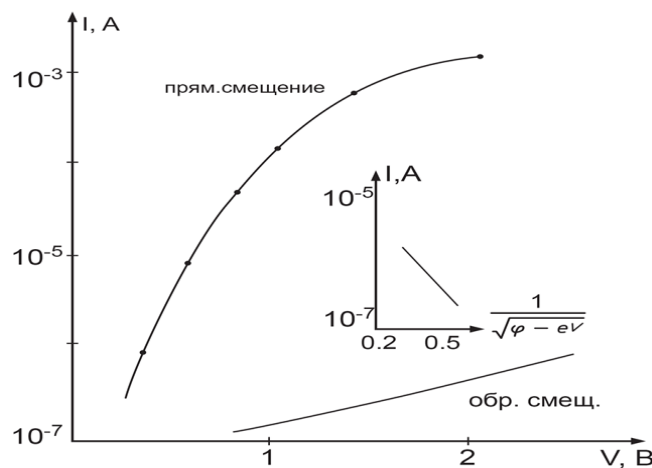


Рис. 2. ВАХ структуры CdS - AgInS₂

На вставке: туннелирование, обратное смещение

Fig. 2. Current-voltage characteristics of CdS - AgInS₂ structure

Insert: tunneling, reverse bias

Зависимости вида $\exp(eV/kT)$ на ВАХ не наблюдаются. Тогда основным механизмом можно считать токи генерации - рекомбинации в обеднённом слое. Толщина обеднённой области $d \sim 0,5$ мкм определяется в модели Андерсона.

Туннелирование в малых прямых смещениях проявляется током менее одного

$$I_s = s p N_d (D_n \tau_n)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right), \quad (2)$$

где s - площадь диода, индекс n относится к неосновным носителям, p - коэффициент пропускания через границу раздела. Принимая $s \sim 0,1$ см², $N_d = 10^{16}$ см⁻³, $D_n = 1$ см²/с, $\tau_n = 10^{-9}$ с, $V = 0,5$ эВ получим при 300 К $I_s \sim p \cdot 10^{-9}$ А. Опытное значение тока насыщения составляет 10^{-8} А, а экспериментальные зависимости $\ln I_s$ от $10^3/T$ аппроксимируются прямой с наклоном 1,85 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны AgInS₂. На границе раздела между обеднённым слоем и нейтральной областью $x=d$ фотогенерированные дырки втягиваются сильным полем ОПЗ и время жизни без рекомбинации (захвата) определяется их подвижностью μ , средняя длина пути дрейфа $\mu E = x_p$. Для AgInS₂ $\mu_n \gg \mu_p$ и разделе-

порядка и причиной зависимости $I(V)$ можно считать переход через ряд уровней в области пространственного заряда (ОПЗ) структуры. При 300 К диффузионный потенциал 0,55 эВ близок к опытной величине токового напряжения отсечки, а значения тока насыщения I_s определяются по формуле:

ние зарядов происходит эффективно на границах ОПЗ 0 и d .

В обратных смещениях наблюдаются токи генерации и туннелирования. Для генерации в ОПЗ $I_2 = \exp(eV/2kT)$, что подтверждается температурной зависимостью I_2 . Туннельный ток с повышением обратного смещения имеет корневую зависимость от напряжения (вставка на рис. 2). Параметры α и β не зависят от температуры, т.е. туннельные переходы происходят в валентной зоне абсорбера. Отклонение опытных ВАХ от зависимости (1) при низких V связано с вкладом токов генерации.

Измерения электрических параметров свидетельствуют о том, что в p-AgInS₂ про-



исходит существенная самокомпенсация акцепторных и донорных уровней [8]. В результате уменьшается время жизни неосновных носителей заряда и ухудшаются как темновые, так и световые ВАХ. С другой стороны несоответствие параметров кристаллических решёток AgInS_2 и CdS хотя относительно и не велико, но в определённой степени тоже способствует снижению $I_{\text{кз}}$. В идеальном случае механические напряжения, вызванные несоответствием решёток, компенсируются сосредоточенными в тонком слое дислокациями. Оборванные связи при-

водят к появлению ловушек в запрещённой зоне. Такие ловушки могут возникать даже при различии периодов решётки в 1%, влияют на энергетическую зонную диаграмму у поверхности раздела и в обеднённой области [9].

Полученные структуры фоточувствительны, знак фотонапряжения соответствует плюсу на AgInS_2 , что совпадает с направлением выпрямления. На рис. 3 приводятся графики квантовой эффективности фотопреобразования в режиме напряжения холостого хода.

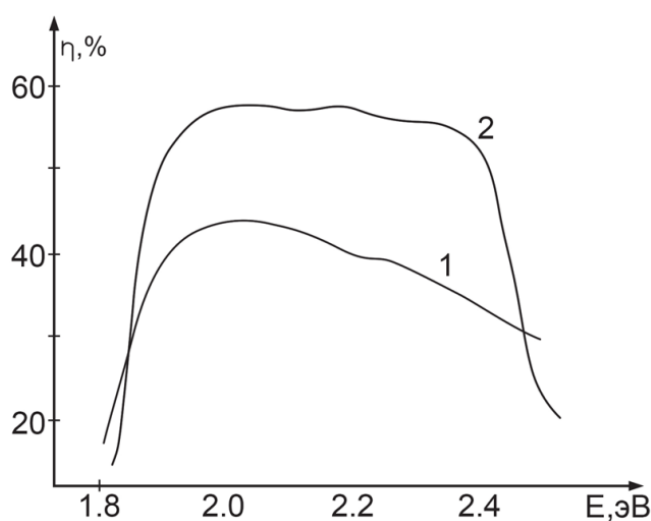


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента заполнения η носителей заряда в гетероструктуре $\text{CdS} - \text{AgInS}_2$ до и после отжига (кривые 1, 2)
Fig. 3. Spectral dependence of the fill factor of the η charge carriers in the heterostructure of $\text{CdS} - \text{AgInS}_2$ before and after annealing (curves 1, 2)

Фоточувствительность наблюдается в интервале 1,9-2,4 эВ, что соответствует границам поглощения составляющих гетероструктуры. Экстраполяцией зависимости η^2 от энергии фотона было получено значение 1,85 эВ, близкое к данным литературы по ширине запрещенной зоны AgInS_2 .

Суммарное напряжение холостого хода, включающее потери на ОПЗ, интерфейсе и межкристаллических прослойках составляет 460 mV и зависит в основном от времени жизни носителей заряда τ , коэффициента диффузии D и мощности светового потока [10].

$$V_{\text{xx}} = \frac{E_g}{e} - \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{e D N_c N_v}{I_{\text{кз}} L N_A} \right) \quad (3)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полагаем $L = \sqrt{D\tau}$, $D = \kappa T / e \mu$, $\mu = 150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\tau \geq 10^{-11} \text{ c}$. В эксперименте V_{xx} для

пленок магнетрона составляет 0,38 В, а $I_{\text{кз}}$ зависит от последовательного сопротивления



структуры и увеличивается с легированием слоя AgInSe_2 . При освещении светом вольфрамовой лампы накаливания с температурой нити $\sim 2000^\circ\text{C}$, освещенности, близкой к

солнечной, $1,4 \cdot 10^5$ лк в структурах нагрузочная характеристика дает коэффициент заполнения до 60%.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коутс Т., Микин Д. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики. М.: Мир, 1988. 365 с.
2. Алхасов А.Б. Возобновляемая энергетика. М.: Физматлит, 2010. 256 с.
3. Ariezo M. and Loferski J.J. Proceedings of the 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, DC. 1978, 898 p.
4. Абдуллаев М.А., Ахмедов А.К., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П. Свойства пленок AgInSe_2 , полученных методом магнетронного распыления // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. N10. С. 1114-1117.
5. Абдуллаев М.А., Амирханова Д.Х., Гаджиева Р.М., и др. Получение и исследование кристаллов и пленок CuInSe_2 // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. N5. С. 961-964.
6. Абдуллаев М.А., Алхасов А.Б., Магомедова Дж.Х. Получение и свойства каскадного преобразователя солнечной энергии с двумя гетеропереходами $\text{CuInSe}_2\text{-AgInSe}_2\text{-CdS}$ // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. N3. С. 250-255.
7. Палчаева Ф.Д., Абдуллаев М.А., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П. Локализация электронов в диспергированных кристаллах AgInSe_2 при отжиге и компенсации // Сборник трудов международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», Махачкала, 2012. С.105-108.
8. Arredondo C.A., Gordillo G. Photoconductive and electrical transport properties of AgInSe_2 thin films prepared by co-evaporation. Physica B, 2011, Vol. 405, P. 3694-3699.
9. Matore H. F. Defect Electronics in Semiconductors. Wiley (Interscience). New York. 1971. pp. 234.
10. Абдуллаев М.А., Камиллов И.К., Исмаилов Ш.М., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П. Влияние пленок оксида цинка на электросопротивление и фотоэдс в структурах CuInSe_2 // Международный симпозиум ОДРО-14. Сочи, Лео, 2011. С. 62-65.

REFERENCES

1. Kouts T, Mikin D. *Sovremennyye Problemy Poluprovodnikovoy Fotoenergetiki* [Current problems in the semiconductor photovoltaics]. Moscow, Mir Publ., 1988. 365 p. (In Russian)
2. Alkhasov A.B. *Vozobnovlyayemaya Energetika* [Renewable energy]. Moscow, Fizmatlit Publ., 2010. 256 p. (In Russian)
3. Ariezo M. and Loferski J.J. Proceedings of the 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, DC. 1978, 898 p.
4. Abdullayev M.A., Akhmedov A.K., Magomedova J.Kh., Khokhlachov P.P. Properties of films AgInSe_2 obtained by magnetron sputtering. *Neorganicheskiye Materialy* [Inorganic materials]. 2012, vol. 48, no. 10, pp. 1114-1117. (In Russian)
5. Abdullayev M.A., Amirkhanova D.H., Gadzhiev R.M., et al. Preparation and study of the crystals and films CuInSe_2 . *Neorganicheskiye Materialy* [Inorganic Materials]. 1992, vol. 28, no. 5, pp. 961-964. (In Russian)
6. Abdullayev M.A., Alkhasov A.B., Magomedova J.Kh. Preparation and properties of a cascade solar power inverter with two heterojunctions $\text{CuInSe}_2\text{-AgInSe}_2\text{-CdS}$. *Neorganicheskiye Materialy* [Inorganic materials]. 2014, vol. 50, no. 3, pp. 250-255. (In Russian)
7. Palchayeva F.D., Abdullayev M.A., Magomedova J.Kh., Khokhlachov P.P. Localization of electrons in dispersed crystals AgInSe_2 during annealing and compensation. *Sbornik trudov mezhdunarodnoy konferentsii "Fazovye perekhody, kriticheskiye i nelineynyye yavleniya v kondensirovannykh sredakh"* [Proceedings of the International Conference "Phase transitions, critical and nonlinear phenomena in condensed media"]. Makhachkala, 2012, pp. 105-108. (In Russian)
8. Arredondo C.A., Gordillo G. Photoconductive and electrical transport properties of AgInSe_2 thin films prepared by co-evaporation. *Physica B*, 2011, Vol. 405, P. 3694-3699.
9. Matore H. F. Defect Electronics in Semiconductors. Wiley (Interscience). New York. 1971. pp. 234.
10. Abdullayev M.A., Kamilov I.K., Ismailov Sh.M., Magomedova J.Kh., Khokhlachov P.P. Influence of ZnO films on the electrical resistance and photo-emf in the structures of CuInSe_2 . *Mezhdunarodnyy simpozium ODRO 14* [International symposium ODRO 14], Sochi, Loo, 2011, p. 62-65. (In Russian)



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Принадлежность к организации

Магомед А. Абдуллаев – ведущий научный сотрудник Института физики ДНЦ РАН, доктор физико-математических наук, Махачкала, Россия, e-mail: magomed-dnzran@rambler.ru

Джамиля А. Алхасова* – старший научный сотрудник, кандидат технических наук, Институт проблем геотермии, Дагестанский Научный Центр РАН.

Россия, 367030, Махачкала, пр. И. Шамиля, 39А, e-mail: alkhasova.dzhamilya@mail.ru.

Критерии авторства

Магомед А. Абдуллаев – разработка научной концепции статьи, проведение экспериментальных исследований свойств пленочных гетеропереходов CdS-AgInS₂. Джамиля А. Алхасова – обзор литературных источников по исследуемой проблеме, анализ полученных экспериментальных данных. Оба автора ответственны за обнаружение плагиата.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Поступила в редакцию 25.01.2016

Принята в печать 18.02.2016

AUTHOR INFORMATION

Affiliations

Magomed A. Abdullaev – leading researcher at the Institute of Physics DSC RAS, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Makhachkala, Russia, e-mail: magomed-dnzran@rambler.ru

Dzhamilya A. Alkhasova* – senior researcher, Candidate of Technical Sciences, Institute of Geothermal Problems, Dagestan Scientific Center of RAS

39A, I. Shamil prospekt, Makhachkala, 367030, Russia, e-mail: alkhasova.dzhamilya@mail.ru.

Contribution

Magomed A. Abdullaev development of the concept of a scientific article, conducting experimental studies of the properties of CdS-AgInS₂ film heterojunction. Dzhamilya A. Alkhasova review of the literature sources on the researched topic, the analysis of the experimental data. Both authors are responsible for avoiding the plagiarism.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Received 25.01.2016

Accepted for publication 18.02.2016