

Cu₂S/CdS 太阳电池稳定性机理的研究*

肖亦农 王守臣 董殿洪 王兴瑞 王福善

常俊玲 袁淑贞 史恩栋 李红卫

(中国科学院长春应用化学研究所)

1988年6月20日收到

本文叙述了在各种条件下 Cu₂S/CdS 太阳电池稳定性的研究, 详细提出了氧气和水汽的数量同电池稳定性的影响, 提出了温度和真空度对稳定性的影响。同时给出了稳定性与结型、结电容和串联电阻 (R_s) 的关系。对于上述结果进行了讨论, 并提出了关于 Cu₂S/CdS 太阳电池衰降模型的新观点, 最后用这个观点解释了某些衰降现象。

主题词: Cu₂S/CdS, 太阳电池, 扩散, 热衰降, 化学衰降, 氧化

一、前言

Cu₂S/CdS 太阳电池的不稳定性是众所周知的现象^[1-6], 它限制了该电池的地面应用。廿年来国外对于该电池的不稳定性进行了大量研究, 至今关于该电池的衰降模型仍是众说纷纭^[1,7]。国外研究该电池的专家认为电池的衰降主要原因是 Cu⁺ 从 Cu₂S 层向 CdS 层的扩散引起的, 而 Deb 和 Saha 提出了由于 Cu 和 Cd 原子的两种扩散而引起的 Cu₂S/CdS 太阳电池的衰降机理模型, K. Moltra 和 Deb 试图发展这个模型, 通过扩散方程提出了它的分析基础^[7-10]。Torchinskaya T. 在 1984 年提出该电池衰减可能是

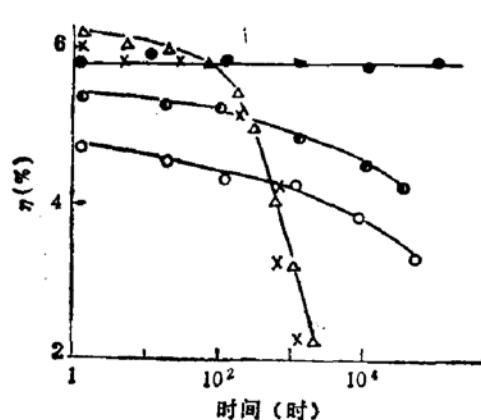


图 1 氧对电池稳定性的影响
 ●—0.008% ○—0.5% ×—100%
 △—20% ○—5.0%

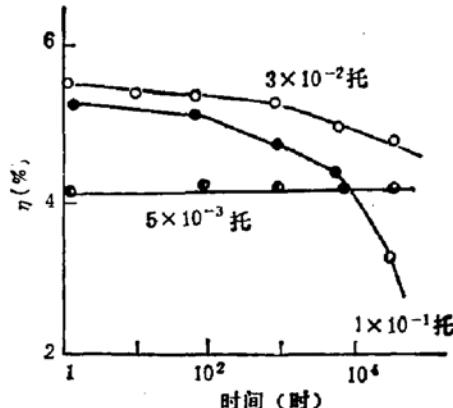


图 2 真空度对稳定性的影响

* 得到自然科学基金资助

由于 CdS 晶格中过饱和施主缺陷固溶体的衰降等原因引起的新看法^[12]。早先我们曾报道了 Cu₂S/CdS 太阳电池衰降原因的探讨和封装研究^[5-8], 本文的实验结果进一步补充和发展了原先的看法, 我们提出了在低温下 Cu₂S/CdS 太阳电池的衰降主要是由于化学衰降引起的新看法。

二、实验结果

像先前报道的那样制造 Cu₂S/CdS 太阳电池^[13-16], 然后把它用玻璃封装, 用抽真空和充纯 N₂气的方法把吸附的空气和水汽尽量排净, 在各种条件下进行稳定性研究。所得数据都是几个电池样品的平均值。

1. 氧和真空间对稳定性的影响

图 1 表明电池效率的衰降同氧量的关系, 在纯氧和 20% (含 80% 的 N₂气) 氧气中, 电池效率的变化情况近似, 经 100 小时大约都降低 5%, 1000 小时后, 效率降低了约 50%。随着氧量的减少, 电池效率的衰降也渐缓。在 0.5% 的氧气中, 经 1000 小时, 效率仅降低了约 5%, 然而在 0.008% 的氧气中, 经数万小时, 效率未有明显变化。图 2 也指出了氧对稳定性的影响, 随着真空间度的提高(即氧量的减少), 电池效率的衰降也渐缓, 在 10^{-1} 托下, 经 1000 小时, 电池效率降低约 30%, 在 5×10^{-1} 托下, 经 10000 小时, 效率未有显著变化。这些结果都表明氧是引起 Cu₂S/CdS 太阳电池快速衰降的主要原因之一。该事实表明, 不隔绝外界空气和不排净吸附在电池内部和保持在封装腔内的空气, 也会引起电池的衰降。

表 1 水汽对稳定性的影响

水汽 时间(月)	饱和水汽和空气	饱和水汽	水汽	N ₂
	I_{sc} η FF V_{oc} R_s	I_{sc} η FF R_s	I_{sc} η FF	I_{sc} η FF V_{oc} R_s
0	15 4.9 64 0.5 1.9	14 4.5 64 2.0	16 4.6 61	16 5.1 63 0.5 1.8
5	9 1.9 42 0.5 12	10 2.6 51 8.8	14 4.0 58	16 5.1 63 0.5 1.9
12	6 0.5	9 1.8 43 13	13 3.6 57	16 5.2 64 0.5 1.7
18			11 3.2 55	16 5.1 63 0.5 1.9
36				17 5.0 62 0.5 2.0

2. 水汽对稳定性的影响

以前已注意到空气对 Cu₂S/CdS 太阳电池稳定性的影响。为了进一步探讨电池衰降的原因, 深入研究了水汽对稳定性的影响。实验方法是把电池用玻璃封装, 抽真空至 5×10^{-3} 托, 用纯 N₂气带入不同温度下的饱和水汽, 然后密封, 并在室外实验稳定性。表 1 表明水汽对稳定性的影响, 可以看到短路电流 (I_{sc}) 和填充因子 (FF) 的衰降是效率降低的主要影响。这些参数的衰降速度主要同水汽的量有关。在饱和水汽和 20% 的氧的气氛中, 经 5 个月, I_{sc} 和 FF 分别衰降 42% 和 36%。 I_{sc} 和 FF 的衰降是主要衰降形式, 在同样条件下, I_{sc} 和 FF 的降低使效率降低约 60%。像上述情况一样, 在其它水汽中, 电池性能也产生明显变化, 在饱和水汽, 60°C 水汽和 25°C 水汽中, 其效率

经五个月分别降低 44%、30% 和 13%。相对比已衰降电池的串联电阻 (R_s) 都是增加的。然而在纯 N₂ 中, 该电池的所有性能经三十六个月未发现明显变化, 上述事实也充分表明水汽是引起该电池快速衰降的主要因素之一。

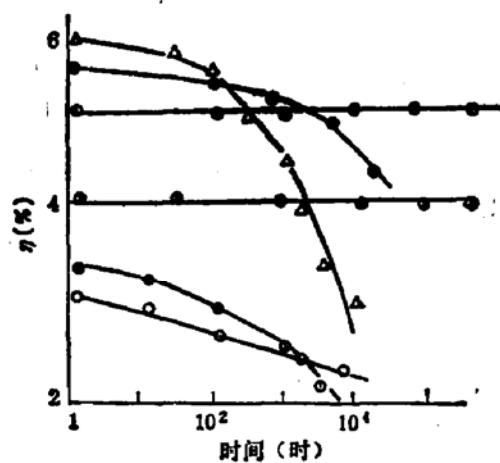


图 3 温度对电池稳定性的影响

●—20°C ●—60°C ●—85°C △—100°C
○—D-60°C ○—D-100°C

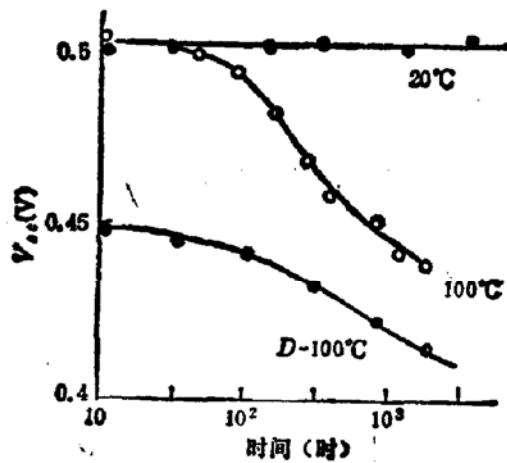


图 4 温度对 V_{oc} 的影响

D-100°C 是已衰降电池在 100°C 下 V_{oc} 的变化

3. 温度对稳定性的影响

图 3 简明指出关于暴露于各种温度中电池的数据。可以看到在 20°C、60°C 中, 电池效率经 20,000 小时没有观察到明显变化, 然而, 在 85°C 经 100 小时和 1000 小时电池效率分别降低 5% 和 15%。同时, 暴露到 100°C 的电池效率经 100 小时和 200 小时, 分别降低 25% 和 50%, 这些结果指出在低温时, 经三年电池的性能是稳定的, 但是在高温下 ($\geq 85^\circ\text{C}$) 发现电池性能的明显衰降, 其退化速率强烈地依赖于温度。图 4 表明在 100°C 随着时间的增加开路电压 (V_{oc}) 的降低。这些事实表明电池的耗尽层发生了变化。图 3、4 也指出已衰降电池的效率, 在 100°C 下随着时间的延长都继续降低, 它的衰降用热处理的方法是不能恢复的, 该结果不同于文献报道的结果。这可能早由于电池的成结条件、组成和结构的差异所造成的。

4. 稳定性与多晶 CdS 基体性质的关系

为了探讨电池衰降的原因, 研究了稳定性与多晶 CdS 基体结构性质的关系。表 2 是

表 2 稳定性同 CdS 基体的关系

参数 №	原 先 电 池						用衰降后电池的 CdS 二次形成的电池					
	I_{sc}	FF (%)	η (%)	C	R_s	V_{oc} (V)	I_{sc}	FF (%)	η (%)	C	R_s	V_{oc} (V)
2M-011	18	63	5.7	0.33	1.8	0.5	17	65	5.6	0.33	1.9	0.5
2M-012	16	61	4.9	0.28		0.5	17	64	5.5	0.31		0.5
2M-015	17	65	5.6	0.31	1.9	0.5	16	62	5.0	0.30	2.0	0.5
2M-016	17	64	5.5	0.31		0.5	18	64	5.8	0.33		0.5
2M-017	18	66	5.9	0.34	1.5	0.5	19	66	6.3	0.32	1.7	0.5
2M-014	18	67	6.0	0.33	1.7	0.5	19	66	6.3	0.33	1.8	0.5

原先电池与衰降后 CdS 基体二次制成电池(将衰降电池表面的 Cu₂S 同 CdS 一起剥去约 0.2mm)用相同的方法制成电池的异质结光伏性质,两种电池光伏性质的一致性有力的说明衰降与 CdS 层毫无关系。在空气中, CdS 层的电阻率 (ρ) 和结构都无明显变化(表 3)。这些结果说明衰降主要是由 Cu₂S 层的变化引起的。表 4 表明三种不同掺杂的电池有不同的稳定性。在重掺杂氧、轻掺杂氧与掺杂镉的协同效应三种条件下,经五十天未封装的电池在空气中 I_{sc} 分别降低 44%, 29% 和 21%, 其效率相应分别降低 51%、33% 和 23%。这些结果说明 CdS 的组成和结构对电池的稳定性也有影响。其原因可能是 CdS 层中的 Cd 施主, 改进了电池的匹配和使 Cu₂S 层的化学计量比最佳化, 从而使衰降变缓。

表 3 CdS 在空气中 ρ 的变化

№	时间(月)	0	1	3	6	13	24
		1.1	0.9	1.1	1.0	0.9	1.0
N24-13	0.9	0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.7
N24-14	0.7	1.0	0.9	0.7	0.8	0.8	0.8
N24-16	1.2	1.1	0.9	0.8	0.7	0.8	0.8
N24-17	1.3	0.9	0.9	0.9	1.1	1.1	1.1

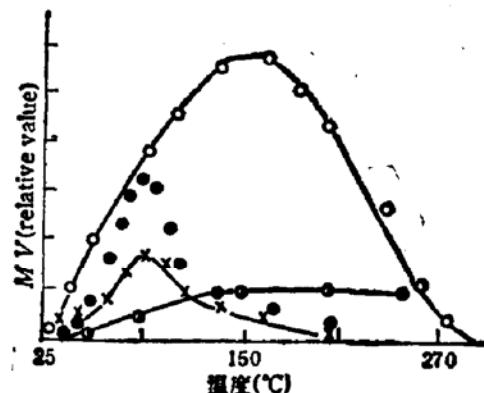


图 5 Cu₂S 和 CdS 层的差热效应
 ○—1 Cu₂S 在水汽和氧的混合气氛中 ●—2 Cu₂S 在水汽中 ×—3
 Cu₂S 在 Ar 气中 △—4 Cu₂S 在 N₂ 中 ●—5 CdS 在空气中

表 4 CdS 基体掺杂对电池稳定性的影响

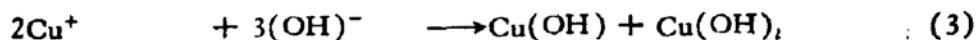
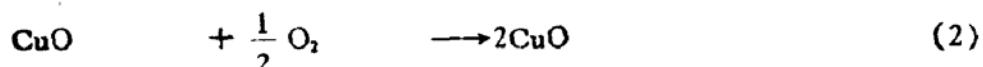
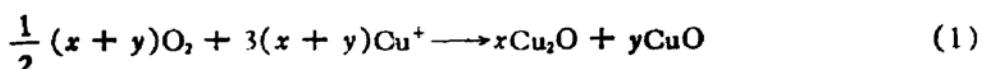
№	时间(天)	0				15			100				
		I_{sc} (mA)	η (%)	FF (%)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	η (%)	FF (%)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	η (%)	FF (%)	V_{oc} (V)
1	14	3.9	57	0.5		11	3.0	55		8	1.7	41	0.5
2	18	5.5	63	0.5		16	4.8	60		11	2.8	55	0.5
3	19	6.0	65	0.5		17	5.4	64		14	4.0	51	0.5

三、讨 论

$\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 太阳电池的衰降是众所周知的现象，人们根据自己的实验结果提出了各种衰降模型来解释某些衰降现象。本文讨论了各种衰降现象，提出了关于 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 太阳电池不稳定性的新观点。

1. 水汽和氧同 Cu_2S 的氧化作用(化学衰降)

从化学上分析， Cu^+ 是化学不稳定的，一价 Cu^+ 的最外层的一个电子容易跃迁，然后变成二价稳定状态： $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ 的氧化还原电势是 0.52eV ， $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{++}$ 是 0.34eV 。 $4\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O}$ 的分解压力是 0.56×10^{-3} ，比氧的分压 (0.2) 小得多，该数值表明 Cu^+ 在大气中和水汽中易被氧化。在水汽、空气和水汽同氧的混合气氛中 Cu_2S 的差热效应结果充分证明水汽和氧对 Cu_2S 的氧化侵蚀作用的发生， Cu_2S 层在水汽和氧气的混合气氛中发生更强烈的热效应，它的热效应峰比水汽或氧气的峰更高和宽 (图 5 曲线 1)。这表明其化学作用是强烈的。由热效应可能表明的化学反应如下：



水同 Cu^+ 的化学作用就像 Fe^+ 一样(在大气条件下)。在大气湿度低于 100% 的条件下，由于吸附作用和毛细凝聚作用，在 Cu_2S 的表面形成水膜约几个分子层至近百个分子层厚度。其式如下：

$$P_1 = P_0 e^{-\frac{26V}{RTr}} \quad (4)$$

此处 P_1 与 P_0 是在温度为 T 、液面表面张力为 σ 时在半径 r 的凹液面上的饱和蒸汽压与平液面上的饱和蒸压， V 是液体分子体积， R ——气体常数。 r 愈小， P_1 就愈小， P_1 越小毛细凝聚作用就更易发生。这些水分子在使用温度下可以同 Cu_2S 作用，在该条件下 CdS 是非常稳定的，不可能产生水和氧同 CdS 的氧化作用。在室温或使用温度下， $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 太阳电池的衰降是由于水和氧同 Cu_2S 的氧化作用(称化学衰降)所引起的。而不是由于 CdS 的变化造成的。水汽和氧可以氧化 Cu_2S 产生微量的产物，如 Cu_2O 、 CuO 和 (Cu_2O 、 CuO 、 H_2O) 等，结果会使 Cu_2S 退化到低的化学计量比和引起 Cu_2S 的有害掺杂。因此，导致 Cu_2S 层的低的光吸收和差的输运性质。在 Cu_2S 层替代出的硫原子会被同层晶格中的氧和硫原子排斥和被 CdS 层的游离 Cd 施主吸引，它可以向 CdS 层迁移并降低 CdS 的有效游离 Cd 施主浓度。上述变化情况都会使 R_s 增加和迁移率 (μ) 降低，并引起 FF 和 I_{sc} 降低 (图 6 和表 1)。在多晶 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 太阳电池中， FF 和 I_{sc} 与 R_s 和 μ 的关系被文献 [20] 给出。

$$FF = FF_0 \left(\frac{qV_{oc}}{KT} \right) - \frac{I_{sc}R_s}{V_{oc}} C \left(\frac{qV_{oc}}{KT} \right)$$

$$= \frac{qV_{0e}}{KT} \left(FF_0 - \frac{I_{se}R_s}{V_{0e}} \cdot C \right) \quad (5)$$

通过作图可求出 FF_0 和 C 值 (在 $T = 300K$, $V_{0e} = 0.51V$, $FF_0 \sim 0.80$ 和 $C \sim 0.90$), 从式(6)可看出在其它因素都是固定条件下, FF 与 R_s 的关系是主要的。表 1 和图 6 给出这种关系。当 R_s 逐渐增加时, FF 逐渐降低, 这种降低引起效率的降低, 该现象同式(6)所表示的关系是一致的。

$$\eta = i_{se} \cdot V_{0e} \cdot FF \quad (6)$$

此处 i_{se} 是短路电流密度。

水汽和氧同 Cu₂S 的反应在室温下就可发生, 上述大量实验结果表明在低温下 ($\leq 65^{\circ}\text{C}$), 水汽和氧同 Cu₂S 的作用是引起 Cu₂S/CdS 太阳电池快速衰降的主要原因, 对于以 Cu₂S 作为 ρ 层的太阳电池, 这种作用的实质是相同的。由于毛细凝聚和吸附作用, 多晶 CdS 体内存在的水汽和氧气通常较难排除, 其量与 CdS 的晶格结构、密度和厚度有关, 因此该事实引起电池衰降的不同。又加上目前所使用的有机材料和粘接剂对水汽和氧的隔绝效果不同。上述两种情况大概是引起稳定性结果的差异和对稳定性不同看法的一个重要原因。

2. 热衰降(物理衰降)

大多数研究薄膜 Cu₂S/CdS 太阳电池的光伏专家认为, Cu₂S 层的 Cu⁺ 扩散是引起该电池衰降的主要原因, 研究烧结 Cu₂S/CdS 太阳电池的专家也认为该电池的衰降主要是由 Cu⁺ 的扩散所引起的。而我们的实验结果和得出的看法与此不同。我们早已观察到烧结 Cu₂S/CdS 太阳电池的热衰降比薄膜 Cu₂S/CdS 太阳电池较严重。(已基本上排除吸附的水和氧, 并已隔绝外界空气。) 已获得的大量实验结果表明, 在低温下, 衰降电池的 V_{0e} 和结电容无明显变化(图 4、7), 但在高温下, V_{0e} 和结电容随时间的增加逐渐降低。按照阻挡层电容理论, 电容的方程式表示如下:

$$C_0 = \frac{dQ}{dV} = \frac{Q}{L} \quad (7)$$

此处 Q 为电荷, V 为工作电压, L 为耗尽层。

从式(7)中可看出在电荷恒定条件下, 结电容 C 随耗尽层的加宽而降低, 在使用温度下, 结电容没变化这一结果表明, 耗尽层 L 无明显加宽, 表明 Cu⁺ 的迁移扩散是缓慢的, 因此所产生的衰降不是由 Cu⁺ 的扩散所引起。而在高温下 V_{0e} 和结电容都随时间的增加而逐渐减小, 表明耗尽层 L 加宽, 并且结也产生了变化, 在该情况下, Cu⁺ 的扩散加快, 由于 Cu⁺ 向 CdS 层的扩散, 补偿了 CdS 层的施主和改变了 Cu₂S 的组成, 结果导致 R_s 的增加, 引起电池性能降低。图 8 指出新鲜电池和已衰降电池的 $C-V$ 特性近似的趋于 $C \propto V^{-\frac{1}{2}}$, 缓变结占主导, 这正表明 Cu⁺ 迁移是缓慢的, 该观点同扩散理论是一致的。

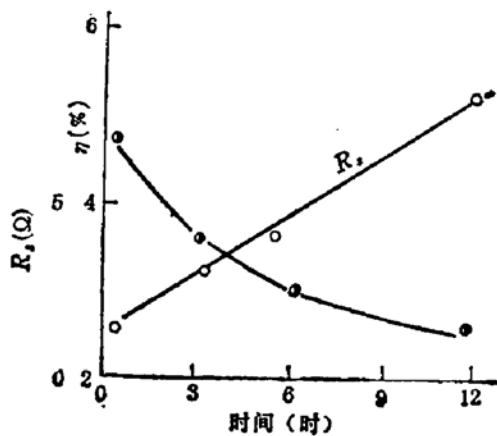


图 6 R_s 和 η 随时间的变化

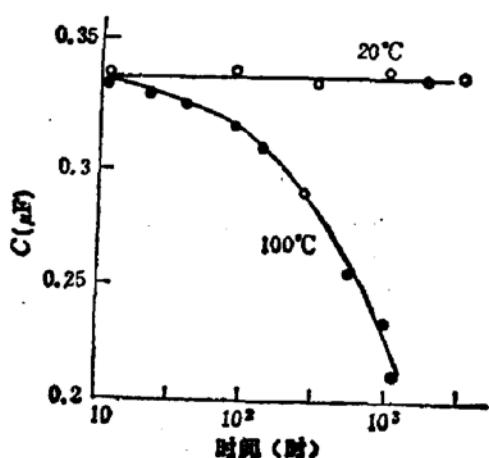


图 7 温度对电池结电容 (C) 的影响

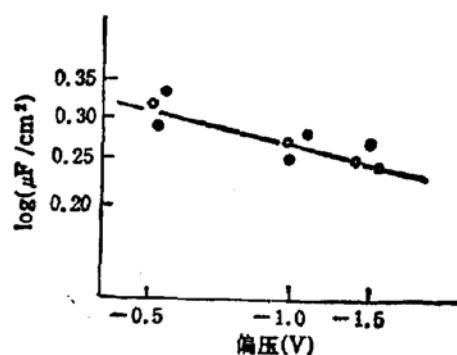


图 8 不同电池的 C-V 特性

- 新电池
- 3 个月衰降后的电池
- 12 个月衰降后的电池

我们认为从化学上分析, $\text{Cu}^+ - \text{S}^-$ 之间的结合力比 $\text{Cd}^{++} - \text{S}^-$ 之间的结合力强(实际上 Cu_2S 层的形成是由 Cu^+ 在 CdS 层置换出 Cd 而形成的, 它正好说明这一点)。虽然在高温下存在着 Cu^+ 的扩散, 但是缓慢的, 而且到一定程度就可能建立起扩散平衡, 这种衰降是次要的。我们认为在高温下电池的衰降不仅是包含由 Cu^+ 的扩散引起的物理衰降, 而且也仍可能包括水汽和氧同 Cu_2S 层的氧化作用所引起的化学衰降, 因为在电池内吸附的水和氧很难完全排除, 仍残存微量的水和氧, 在低温下, 同 Cu_2S 的化学作用速率很小, 其影响是极慢的, 但在高温下, 按热力学理论, 其作用速率成数量级增加, 所产生的化学衰降就很明显, 这也许是高温电池衰降的另一原因, 因为烧结 CdS 层比薄膜 CdS 层厚约 50—100 倍, 且致密性差, 所以残存的水和氧就多, 该差别是引起烧结 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 太阳电池比薄膜 $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 太阳电池热衰降快的原因。实际上在使用条件下, $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ 太阳电池的衰降, 可能是由多方面引起的, 但从 Cu_2S 本身性质引起的固有的衰降, 我们认为主要是由氧化和扩散所造成的, 而且化学衰降是引起该电池衰降的主要原因, Cu^+ 扩散(也不排除 Cd 的扩散)在低温下是次要的和缓慢的, 化学衰降可以用抽气封装充分防止水和氧对 Cu_2S 的侵蚀而避免, 物理衰降可用掺杂充分阻止 Cu^+ 的扩散来降低。为了确定衰降机理, 尚需进一步研究。目前多数研究者已转向新 P 型材料研究^[17,19]。

参 考 文 献

- [1] 肖亦农、王守臣、董殿洪, 太阳能学报, 8, 412(1987).
- [2] K. Mukhopadhyay, H. Saha, *Solar Cells*, No. 4, 135—146(1981).
- [3] W. Palz, J. Besson, J. Fremy, 8th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Aug., 1970, p16—23.
- [4] G. H. Hewig, F. Pfistever, H. W. Schock, W. Aradt and W. H. Blos, 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., p. 713(1982).
- [5] 王守臣、肖亦农、董殿洪, 应用化学, 5, No. 6(1988), 待发表.
- [6] Xiao Yinong, Dong Dianhong, Proceedings of the 1985 International Conf. on Solar and Wind Energy Applications, B 166—171.
- [7] John Leong and Statyen Deb, 15 IEEE Photovol. Special, Conf., 1970, 16—23.
- [8] 肖亦农、董殿洪, 能源材料通讯, 4, No. 2, 32(1986).
- [9] 肖亦农、董殿洪、王守臣, 太阳能学报, 7, 359(1986).

- [10] K. Moitra, S. Deb, *Solar Cells*, No. 9, 215—228(1983).
- [11] S. Banerjee, H. Saha, *J. Phys., D Appl. Phys.*, 16, 185(1983).
- [12] Torchinskaya T. V., *Exp. Phys.*, 32(2), 175(1984).
- [13] Wang Shouchen and Xiao Yinong, *Proceedings of the 2nd International PVSEC*, Aug., Beijing, China, p 623—626(1986).
- [14] 肖亦农, 王守臣, 太阳能学报, 2, 242(1981).
- [15] 常俊玲, 肖亦农, 太阳能学报, 6, 55(1986).
- [16] 肖亦农, 王守臣, 太阳能应用与研究, 11, 25(1986).
- [17] 毕只初, 太阳能, 2, 6(1987).
- [18] [王中纪], 肖亦农, 王守臣, 董殿洪等, 能源材料通讯, 4, No. 3, 9(1986).
- [19] Pfisterer and W. H. Bloss, *Proceedings of the 2nd International PVSEC*, Aug., Beijing, China, p 561—568 (1986).
- [20] A. Rothwarf and A. M. Barnett, *IEEE Transactions on Electron. Devices*, ED-24, 381(1977).

Study on Mechanism of Stability in Cu₂/CdS Solar Cells

Xiao Yinong, Wang Shouchen, Dung Dianhoun, Wang Xingrui, Wang Fushan,
 Chang Junling, Yuan Shuzhen, Shi Endong and Li Houngwei
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

The stability of the Cu₂S/CdS solar cells in various conditions was described. The relation between stability and oxygen concentration as well as the quantity of the water vapour were presented in detail. Meantime the effect of the temperature and vacuum degree on the stability was also indicated. The dependences of the stability on the junction type and junction capacity and series resistance as well as the spectrum response of the cells were given and discussed. A new idea about the degradation of Cu₂S/CdS solar cells was proposed. Therefore, some phenomena of the degradation can be explained.

KEY WORDS : Cu₂S/CdS, Solar cells, Diffusion, Thermal degradation, Chemical degradation, Oxidation