

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КОНОТОПСЬКИ ІНСТИТУТ  
СУМСЬКОГО ДЕРЖАВНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Кафедра електронних  
приладів і автоматики

Кваліфікаційна робота бакалавра  
**Електрофізичні властивості структури типу «Підкладка/Омічний  
контакт/Шар р-типу провідності/Шар n-типу  
провідності/Струмopровідний контакт»**

студента гр. ЕІ-71к,

Стритович А. Ю.

Науковий керівник

Іващенко М. М.

Конотоп 2021

## РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження кваліфікаційної є підбір матеріалів та структури, які задовільняли би умові одержання максимального коефіцієнту корисної дії фотоелектричного перетворення.

Мета роботи полягає у дослідженні матеріалів та компонентів для найбільш поширеної структури, що має наступні компоненти: підкладка, яка б задовільняла умови адгезійності; омичний (збиральний) металевий контакт; шар з дірковою (або з електронною) провідністю, який може виконувати функції або віконного (транспарентного), або поглинального шару; струмопровідний контакт.

При виконанні роботи використовувалися електронний мікроскоп, вакуумна установка, вимірювальні прилади.

У результаті проведених досліджень встановлено, що ККД сонячних елементів на базі запропонованого переходу склало 14,5 %.

Робота викладена на 31 сторінках, у тому числі включає 7 рисунків, 3 таблиці, список цитованої літератури із 51 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ, ТЕЛУРИД КАДМІЮ ,ККД , СОНЯЧНІ БАТАРЕЇ, ДЕФЕКТИ ПЛІВКИ, ОМІЧНИЙ КОНТАКТ .

## ЗМІСТ

	С.
<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>РОЗДІЛ 1. ВЛАСТИВОСТІ СТРУКТУР СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ</b> .....	5
1.1 Електрофізичні властивості напівпровідників .....	5
1.2 Типова структура сонячного елемента.....	7
1.3 Моно- і полікристалічні сонячні елементи.....	8
<b>РОЗДІЛ 2. ПРОВЕДЕННЯ ЧИСЛОВОГО МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКЕРМИХ ШАРІВ</b> .....	12
2.1 Основа CdS/CdTe.....	12
2.2 Дослідження CdS/CdTe.....	16
<b>РОЗДІЛ 3. ВЛАСТИВОСТІ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРІАЛУ ТЕЛУРИДУ КАДМІЮ</b>	
3.1 Фізико-хімічні властивості CdTe.....	22
3.2 Сонячні елементи на основі плівок телриду кадмію.....	23
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	26
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	27

## ВСТУП

Сонячна енергетика є однією з найперспективніших галузей відновлюваної енергетики. Вона має колосальний енергетичний потенціал, який перевищує енергію всіх світових запасів нафти, газу, вугілля та інших енергетичних ресурсів.

Широке використання сонячних елементів в отриманні енергії дозволило б значно зменшити видобуток корисних копалин та виснаження планети, що в свою чергу дозволило б зберегти екологію, адже забруднення від спалювання корисних копалин та використання ядерних топлив катастрофічне.

В даний час різко зріс інтерес, як до теоретичних, так і доприкладних розробок в області перетворення сонячного випромінювання (СВ) в електричний струм, що реалізуються в фото- електричних модулях (ФЕМ).

Світове виробництво сонячних елементів перевищує 50 МВт в рік і збільшується щорічно на 30%. Сучасний рівень виробництва сонячних елементів відповідає початковій фазі їх використання для освітлення, підйому води, телекомунікаційних станцій, харчування, побутових приладів в окремих районах і в транспортних засобах.

На жаль, сучасні сонячні елементи не дають високого ККД, що в свою чергу свідчить про колосальне розсіювання енергії. Можливо, з часом вдасться отримати більш високий ККД, над чим вчені, власне, і працюють.

Експериментальне дослідження роботи фотоелектричного модуля дозволяє визначити вплив різних факторів на ефективність його роботи. [1]

# РОЗДІЛ 1

## ВЛАСТИВОСТІ СТРУКТУР СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

### 1.1. Електрофізичні властивості напівпровідників

Напівпровідниками є речовини, що займають по величині питомої провідності проміжне положення між провідниками й діелектрикам. Ці матеріали володіють як властивостями провідника, так і властивостями діелектрика. Разом з тим вони володіють рядом специфічних властивостей, що різко відрізняють їх від провідників і діелектриків, основним з яких є сильна залежність питомої провідності від впливу зовнішніх факторів (температури, світла, електричного поля і т. п.). До напівпровідників відносяться елементи четвертої групи періодичної таблиці Д. І. Менделєєва, а також хімічні сполуки елементів третьої й п'ятої груп типу А III В V (GaAs, InSb) і другої й шостої груп типу А II В VI (Cd, В, CdFe). Провідне місце серед напівпровідникових матеріалів, які використовуються у напівпровідниковій електроніці, займають кремній, германій й арсенід галію GaAs. Хоча у наш час у наукових установах ведеться пошук нових напівпровідникових матеріалів, розробляються органічні напівпровідники. Власними напівпровідниками або напівпровідниками типу і (від англійського intrinsic - власний) називаються чисті напівпровідники, що не містять домішок. Домішковими напівпровідникам називаються напівпровідники, що містять домішки, валентність яких відрізняється від валентності основних атомів. Вони підрозділяються на електронні й діркові. Власні напівпровідники мають кристалічну структуру, що характеризується періодичним розташуванням атомів у вузлах просторової кристалічної решітки. У такій решітці кожен атом взаємно пов'язаний із чотирма сусідніми атомами ковалентними зв'язками, у результаті яких відбувається усупільнення валентних електронів й утворення стійких електронних оболонок, що складаються з восьми електронів. При температурі

абсолютного нуля ( $T=0^{\circ}\text{K}$ ) всі валентні електрони перебувають у ковалентних зв'язках, отже, вільні носії заряду відсутні, і напівпровідник подібний до діелектрика. При підвищенні температури або при опроміненні напівпровідника світловою енергією, рентгенівським випромінюванням валентний електрон може вийти з ковалентного зв'язку й стати вільним носієм електричного заряду. При цьому ковалентний зв'язок стає дефектним, у ньому утвориться вільне (вакантне) місце, що може зайняти один з валентних електронів сусіднього зв'язку, у результаті чого вакантне місце переміститься до іншої пари атомів.

Процес виникнення вільних електронів і дірок, обумовлений розривом ковалентних зв'язків, називається тепловою генерацією носіїв заряду. Його характеризують швидкістю генерації  $G$ , що визначає кількість пар носіїв заряду, що виникають в одиницю часу в одиниці об'єму напівпровідника.

Швидкість генерації тим більше, чим вище температура й чим менша енергія,

яка затрачується на розрив ковалентних зв'язків. Утворені в результаті генерації електрони й дірки, перебуваючи в стані хаотичного теплового руху, через деякий час, середнє значення якого називається часом життя носіїв заряду, зустрічаються один з одним, у результаті чого відбувається відновлення ковалентних зв'язків. Цей процес називається рекомбінацією носіїв заряду й характеризується швидкістю рекомбінації  $R$ , що визначає кількість пар носіїв заряду, що зникають в одиницю часу в одиниці об'єму. Добуток швидкості генерації на час життя носіїв заряду визначає їхню концентрацію, тобто кількість електронів і дірок в одиниці об'єму. При незмінній температурі генераційно – рекомбінаційні процеси перебувають у динамічній рівновазі, тобто в одиницю часу народжується й зникає однакова кількість носіїв заряду ( $R=G$ ). Ця умова називається законом рівноваги мас.

Концентрація електронів в електронному напівпровіднику позначається  $n$ , а концентрація дірок -  $p$ .

Електрони в цьому випадку є основними носіями заряду, а дірки - неосновними. Дірковим напівпровідником або напівпровідником типу р називається напівпровідник, у кристалічній решітці якого утримуються домішкові тривалентні атоми, які називають акцепторами. У такій кристалічній решітці один з ковалентних зв'язків залишається незаповненим. Вільний зв'язок домішкового атома може заповнити електрон, що покинув один із сусідніх зв'язків. При цьому домішковий атом перетворюється в негативний іон, а на тому місці, звідки пішов електрон, виникає дірка. У дірковому напівпровіднику, також як й в електронному, відбувається теплова генерація носіїв заряду, але їх концентрація в багато разів менша за концентрацію дірок, що утворюються в результаті іонізації акцепторів. Концентрація дірок у дірковому напівпровіднику позначається  $p$ , які є основними носіями заряду, а концентрація електронів позначається  $n$ , які є неосновними носіями заряду.[2]

## 1.2 Типова структура сонячного елемента

Основою сонячної батареї є р-п-перехід з омичними контактами. Якщо енергія квантів світла більше ширини забороненої зони напівпровідникового р-п-переходу, то під дією світла генеруються електрон-діркові пари. Вони розділяються полем потенційного бар'єру в області переходу й рухаються в п- і р-ділянки, де вони є основними носіями. У результаті виникає надлишок електронів в п- ділянці та дірок в р-ділянці й ці області набувають відповідно негативного і позитивного зарядів. За відсутності зовнішнього електричного кола, накопичення зарядів викликає пониження і навіть зникнення потенційного бар'єру. Як наслідок, розділення пар припиняється. Наступає стан рівноваги – насичення. Напругу, яка виникає в такому стані на р-п-переході називають напругою розмикання або холостого ходу. Якщо підключити до приладу зовнішнє коло, можна відбирати електроенергію.[3]

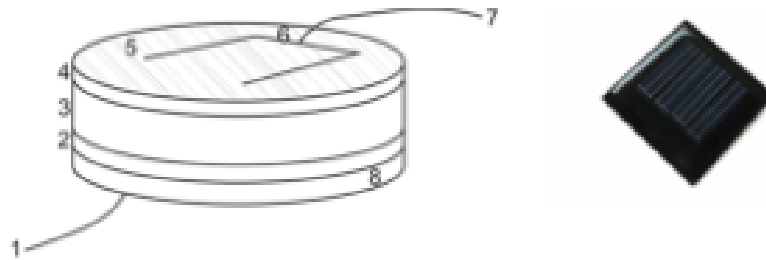


Рис. 1.1. Типова структура сонячного елемента з р-n-переходом (скляна і пластикова кришка елемента і фільтр між елементом і кришкою не зображені) та сонячний модуль УН 40×40-4А/В40-Р 1 – контакт від лицьової поверхні попереднього елемента; 2 – додатковий потенційний бар'єр р+–Si товщиною 0,2 мкм; 3 – шар р–Si товщиною 250÷400 мкм; 4 – шар n-Si товщиною 0,2÷1,0 мкм; 5 – покриття проти відбиття світла; 6 – лицьовий контакт; 7 – дріт до тильного контакту наступного елемента; 8 – металевий контакт з тильного боку.[4]

Більшість фотоелементів це кремнієві напівпровідникові фотодіоди.[3,4]

### 1.3 Моно- і полікристалічні сонячні елементи

Для виготовлення використовують максимально чистий кремній, одержуваний за методом Чохральського. Після затвердіння готовий монокристал розрізають на тонкі пластини товщиною 250-300 мкм, які пронизують сіткою з металевих електродів. Технологія є порівняно дорогою, тому й коштують монокристалічні батареї дорожче, ніж полікристалічні або аморфні. Вибирають даний вид сонячних батарей за високий показник ККД (близько 17-22 %). Для отримання полікристалів кремнієвий розплав піддається повільному охолодженню. Така технологія



вимагає менших енерговитрат, отже і собівартість кремнію, отриманого з її допомогою, менша. Єдиний мінус – полікристалічні сонячні батареї мають більш низький ККД (12-18 %), ніж у монокристалів. Причина полягає в тому, що всередині полікристала утворюються області з зернистими межами, які і призводять до зменшення ефективності елементів.

*Таблиця 1.1*

**Відмінності між моно- і полікристалічними сонячними елементами[13]**

Показник	Монокристалічні елементи	Полікристалічні елементи
Кристалічна структура	Зерна кристалів паралельні Кристали орієнтовані в один бік	Зерна кристалів непаралельні Кристали орієнтовані в різні боки
Температура виробництва	1400 °С	800-1000 °С
Колір	Чорний	Темно-синій
Стабільність	Висока	Висока, але нижча ніж у моноелементів
Вартість	Висока	Висока, але нижча ніж у моноелементів

Якщо проводити розподіл в залежності від використовуваного матеріалу, то батареї з аморфного кремнію відносяться до кремнієвих, а якщо в залежності від технології виробництва - до плівкових. У разі виготовлення аморфних панелей використовується не кристалічний кремній, а силан або кремневодень, який тонким шаром наноситься на матеріал підкладки. ККД таких батарей становить всього 5-6 %, у них дуже

низький показник ефективності, але, незважаючи на ці недоліки, вони мають і ряд переваг:

- показник оптичного поглинання в 20 разів вищий, ніж у полі-і монокристалів;
- товщина елементів менше 1 мкм;
- вища в порівнянні з полі- та монокристалом продуктивність при похмурій погоді;
- підвищена гнучкість.

Окрім описаних вище видів кремнієвих сонячних батарей, існують і їх гібриди. Так, для більшої стабільності елементів використовують двофазний матеріал, що являє собою аморфний кремній з включеннями нано- або мікрокристалів. За властивостями отриманий матеріал схожий з полікристалічним кремнієм.

Дослідження телуриду кадмію ( $\text{CdTe}$ ) як світлопоглинаючого матеріалу для сонячних батарей почалися ще в 70-х роках попереднього століття. У той час його розглядали як один з оптимальних варіантів для використання в космосі, сьогодні ж батареї на основі  $\text{CdTe}$ , є одними з найперспективніших в земній сонячній енергетиці. Так як кадмій є кумулятивною отрутою, то дискусії виникають лише з питання токсичності матеріалу. Значення ККД батареї на основі  $\text{CdTe}$  становить близько 11%, але вартість 1 Вт потужності таких батарей на 20-30 % менше, ніж у кремнієвих. Окрім описаних вище видів кремнієвих сонячних батарей, існують і їх гібриди. Так, для більшої стабільності елементів використовують двофазний матеріал, що являє собою аморфний кремній з включеннями нано- або мікрокристалів. За властивостями отриманий матеріал схожий з полікристалічним кремнієм. Плівкові сонячні батареї на основі селеніду-міді-індію мають ККД рівний 15-20 %. Іноді деякі елементи індію заміщають галієм. Така практика пояснюється тим, що більша частина індію, що виробляється на сьогодні, потрібна для виробництва плоских

моніторів. Саме тому з метою економії індій заміщають на галій, який має схожі властивості.

Однак, на даний момент ефективність таких панелей відносно невисока при ККД близько 10-12 %. Проте, тонкоплівкові панелі продовжують розвиватися, що дозволить їм в доступному для огляду майбутньому витіснити з ринку кристалічні батареї.

*Таблиця 1.2*

### **ККД різних видів сонячних батарей[13]**

Тип сонячної батареї	ККД, %
Монокристалічний кремній	17-22
Полікристалічний кремній	12-18
Аморфний кремній	5-6
Батареї на основі телуриду кадмію	10-12
Батареї на основі селеніду-міді-індію	15-20
Батареї на основі полімерів	5-6

В даний час на ринку найбільш часто пропонуються фотоелементи з монокристалічного (с-Si) та полікристалічного (poly-Si) кремнію. Батареї на основі монокристалічного кремнію зазвичай мають ККД в діапазоні 20-26 %, а полікристалічного – 12-21 %, проте вони дещо дешевші. Однак у готових панелей ціна вату енергії (в перерахунку на вироблену потужність) виходить майже однаковою, тому батареї з монокристалічного кремнію виявляються навіть вигіднішими. За такими параметрами, як ступінь і швидкість деградації, різниці між ними практично немає.[13]

## РОЗДІЛ 2

### Проведення числового моделювання електрофізичних характеристик окремих шарів

#### 2.1 Основа CdS/CdTe

Багатокристалічний CdTe є більш відомим напівпровідником, але все ще залишається вирішити деякі проблеми, такі як встановлення на ньому хороших омичних контактів.

Далі увага буде зосереджена на сонячних елементах CdS / CdTe, які, досягли рекордних показників ефективності 16,5% з 2001 року.

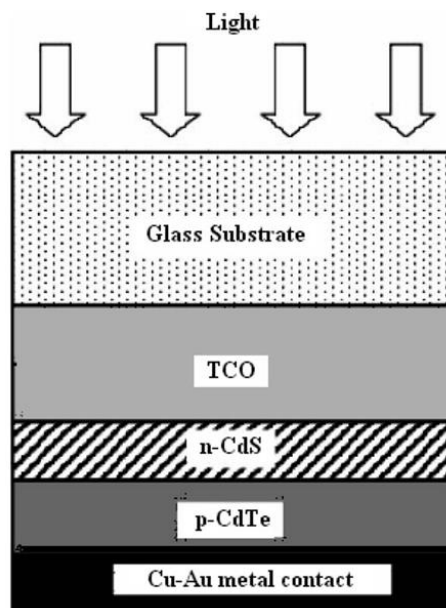


Рис 2.1. Схема типової будови сонячної батареї з основою CdS / CdTe[14]

Типова структура сонячної батареї CdTe / CdS складається з 5 шарів:

- прозорий шар;
- CdS, який є так званим віконним шаром;
- плівка CdTe, яка є нанесеним шаром поглинача
- задній контакт поверх шару CdTe.
- струмопровідний контакт

Характеристики, необхідні для того, щоб ТСО використовувався як фронтальний контакт для тонкоплівкових сонячних елементів CdTe / CdS:

-висока прозорість, що перевищує 85% у області довжини хвилі (400–860 нм);

-хороша стійкість при максимальній температурі, при якій готуються інші шари. Це означає, що ніякої дифузії від ТСО у шари, що осідають згодом, не повинно відбуватися.

Таблиця 2.1

**Властивості деяких найважливіших матеріалів, що використовуються в якості ТСО в сонячних елементах[14]**

Матеріал	Опір	Прозорість(%)
SnO <sub>2</sub>	$8 \cdot 10^{-4}$	80
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn	$2 \cdot 10^{-4}$	80
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ga	$2 \cdot 10^{-4}$	85
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :F	$2.5 \cdot 10^{-4}$	85
Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	$2 \cdot 10^{-4}$	85
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	$10^{-2}$	90
ZnO:In	$8 \cdot 10^{-4}$	85

Можна скористатися різними властивостями двох ТСО-плівок шляхом формування двошарової структури. Високоєфективні пристрої CIGS та CdTe, як правило, виготовляються з такими двошаровими структурами, що складаються з високопровідного шару для контакту з низьким опором та поперечного збору струму та набагато тоншого шару з високим опором (званий буферним шаром) відповідний матеріал для мінімізації прямого струму через отвори у віконному шарі. Включаючи рейтинг резистивного шару SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO або Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> товщиною 50 нм, товщину шару CdS можна зменшити до <80 нм, що суттєво покращує синю реакцію пристроїв CdTe. Наявність більш гладкого високорезистивного шару також покращує

морфологію плівки CdS, забезпечуючи великі зерна під час осадження хімічної ванни.

Буферний шар може також виконувати роль шару «травлення» під час процесу формування зворотного контакту і значно зменшити проблеми шунтування. Наприклад, плівки  $Zn_2SnO_4$  (ZTO) протистоїть травнику (наприклад, кислотному травнику на основі азоту / фосфору), який використовується для утворення зворотних контактів. У травнику NP більше 30 хв майже немає травлення для плівки ZTO протягом 30 хв., Але плівка CdS, осаджена хімічною ванною (CBD) 1000 А, товщиною 1000 А, може повністю витравитись у травнику NP протягом 20 хв.

Шар CdS готується кількома методами, такими як випаровування, хімічне осадження у ванні (CBD) та сублімація в закритому просторі (CSS). Всі ці методи підходять для підготовки шару CdS, який при використанні в сонячних елементах CdTe / CdS може дати ефективність більшу, ніж 10%, хоча найвища ефективність була отримана за допомогою CdS, підготовленого CBD. Вибір методу CBD, мабуть, був зумовлений тим фактом, що CBD робить дуже компактну плівку, яка ідеально покриває шар TCO.

Дуже важливою обробкою, незалежно від методики нанесення шарів CdS і CdTe, є термічний відпал після нанесення  $CdCl_2$  поверх шару CdTe. Якщо обробка  $CdCl_2$  не проводиться, струм короткого замикання та ефективність сонячної батареї дуже низькі. Обробка полягає у нанесенні 300–400 нм  $CdCl_2$  поверх CdTe з подальшим відпалом при  $400^\circ C$  протягом 15–20 хв на повітрі або в інертному газі, подібному Ar. Під час цього процесу дрібні зерна CdTe потрапляють у парову фазу і перекристалізуються, отримуючи краще організовану матрицю CdTe. Наявність  $Cl_2$  може сприяти кристалічному зростанню CdTe за допомогою локального транспорту парової фази. Таким чином дрібні зерна зникають, а інтерфейс CdS / CdTe реорганізовується.

Завдяки своїм оптоелектронним та хімічним властивостям, CdTe є ідеальним поглинаючим матеріалом для високоефективних дешевих тонкоплівкових полікристалічних сонячних елементів. CdTe - це матеріал із прямим зазором із зазором енергії 1,5 eV та коефіцієнтом поглинання  $104 \text{ cm}^{-1}$  у видимій області, що означає, що товщина шару в кілька мікрметрів є достатньою, щоб поглинути 90% падаючих фотонів. Завдяки високій температурі осадження в більшості випадків плівки осідають з дефіцитом Cd, що призводить до провідності р-типу. Прилади сонячних батарей CdTe виявились схильними до методу осадження, і пристрої з ефективністю > 10% виготовлені за допомогою декількох методів осадження. Деякі з цих методів, сублімація з близьким інтервалом (CSS), електроосадження та трафаретний друк були масштабовані, щоб отримати модулі великої площі. Сонячні елементи, створені на сполученні CdS / CdTe, досягли ефективності 16,5% на невеликих ділянках порівняно з „теоретичною максимальною ефективністю“ 29%. Однак за останні 10 років ефективність змінилася лише з 15,8% до 16,5%.

Немає недорогих металів з відповідною вищою робочою функцією (> 4,5 eV) для утворення омичного контакту на CdTe і Au використовували в більшості випадків. Контакти на основі Ni також показали багатообіцяючі результати. В якості альтернативного підходу був розроблений псевдоомичний контакт для пристроїв CdTe. Тут високолегований напівпровідник спочатку осідає або формується на поверхні CdTe з подальшим накладанням металевого плівкового контакту. З цією метою напівпровідники, такі як HgTe, ZnTe: Cu,  $\text{Cu}_x\text{Te}$  і Te, можуть осідати між CdTe та контактним металом для досягнення хорошого омичного контакту. Графітову пасту, леговану Cu, і телурид сурми також випробовували зі змішаним успіхом. Травлення плівки CdTe за допомогою Br-метанолу, розчину NP та ін., створює багату на Te область області p+, що може бути корисним для встановлення псевдоомичного контакту з шаром Cu / Au, оскільки використання елементарного Cu призводить до формування  $\text{Cu}_2\text{Te}$ .

Методи мокрого контактування та способи контактування з усіма парами активно досліджуються для комерційного розвитку.

Незважаючи на великі зусилля для створення хорошого, надійного та стабільного омичного контакту, результати поки що не задовільні, і це все ще є однією з головних проблем індустріалізації великих обсягів модулів сонячних елементів CdS / CdTe.

Деякі з вищезазначених ідей були розроблені з метою отримання високоефективних сонячних елементів CdS / CdTe.

В дослідженні було використано шар CdTe 10 лм, але з дуже тонким шаром CdS нижче 0,1 лм. Графітовий контакт у тильній частині шару CdTe зазвичай містить Cu, як це видається необхідним для того, щоб створити хороші омичні контакти на рd-типі CdTe.

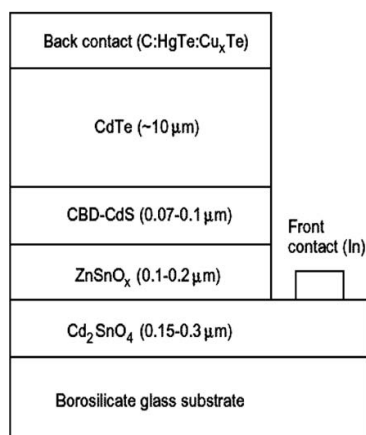


Рис. 2.2. Структура та приблизна товщину кожного шару, з яким вони досягли ефективності перетворення 16,5%[14]

## 2.2 Дослідження CdS/CdTe

У відкритих системах процесом можна керувати, правильно змінюючи щільність потоку, що падає на поверхню цілі, і градієнт температури. Ці параметри є домінуючими факторами, що обумовлюють перенасичення на межі розділу пара-тверде тіло та швидкість кристалізації шляхом створення, відповідно, градієнта температури між конгруентно випаровується



сполукою та зоною конденсації. Встановлено, що швидкість росту полікристалічних злитків є змінною в діапазоні 50–900 мкм / год і вище. Такі показники є типовими для реакторів діаметром до 100 мм, які підтримуються при постійній евакуації під час кристалізації.

У цих дослідженнях CdTe, синтезований з глибоко очищених компонентів, був повторно сублимований при температурі кристалізації 600–620 ° С зі швидкістю росту ~ 250 мкм / год [23]. Склад цього матеріалу на кінцевій стадії очищення можна ототожнити із складом у точці при заданій температурі, а вміст у ньому основних фонових домішок не перевищував  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Для усунення дефектів, нестійких при кімнатній температурі, кристали витримувались на повітрі перед вимірами протягом декількох років.

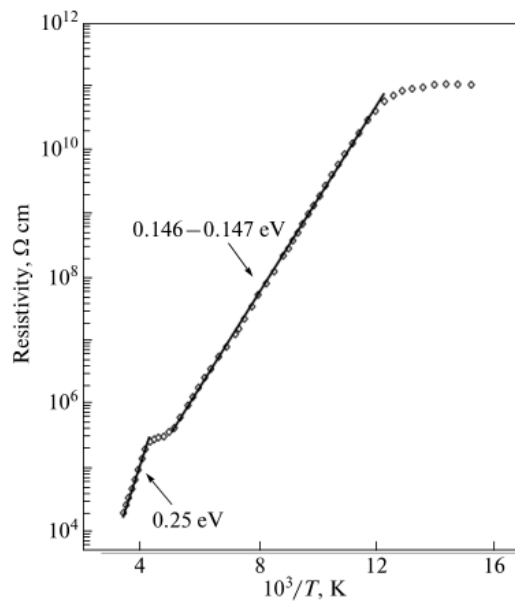


Рис.2.3 Залежність електричного опору від температури.[25]

Для дослідження було вибрано зразки грубозернистого p-CdTe, який зберігався в середовищі середовища при кімнатній температурі протягом декількох років. Полікристалічні зразки із розмірами зерен 1–2 мм мали фактурну структуру із напрямком росту . Щільність дислокацій у зерні не перевищувала  $10^3$  см<sup>-2</sup>.

Спектри низькотемпературної фотолюмінесценції (ФЛ) вимірювали в парах гелію при температурі 5–70 К на розщепленій поверхні CdTe. Оптичне збудження забезпечувалось газорозрядним лазером Ar + cw, що працює на довжині хвилі 4880 Å, випромінювання якого могло бути сфокусовано, залежно від реальних експериментальних потреб, на діаметр. Пляма 0,1–5,0 мм. Загальні спектри реєстрували за допомогою монохроматора ІКС-31 з лінійною дисперсією 32 Å / мм. Випромінювання реєстрували за допомогою охолодженого охолоджуваного германієвого детектора.

Найдовший прямий ділянка графіка відповідає центру з енергією активації  $147 \pm 4$  меВ, яка зустрічається в CdTe досить часто і може бути ідентифікована міддю на підкладці кадмію, Cu. Наші оцінки концентрації цього центру дають  $\sim 10^{14}$  см<sup>-3</sup>. При досить високих температурах (235–300 К) провідність зразка переважає більш глибокий рівень з енергією  $250 \pm 6$  меВ. Дефекти з енергією активації, що наближається до цієї величини, спостерігались раніше [24]. Несподіваною знахідкою є їх концентрація  $\sim 2 \times 10^{15}$  см<sup>-3</sup>, яка є досить високою для зразків з низьким вмістом домішок та внутрішніх точкових дефектів.

На малюнку 2 представлені в логарифмічно нормальному масштабі спектри фотопровідності, характерні для досліджуваної текстури, які були записані при 65 і 300 К. При 65 К чітко видно чотири кроки, що впливають з електронних переходів з квантовими енергіями 1,54, 1,45, 0,86 та 0,60 еВ. Ці етапи пов'язані з електронними станами з енергіями активації 0,058, 0,146, 0,86 та 0,60 еВ відповідно. Перші два рівні пов'язані між собою переходами, що з'єднують заряджені акцептори з зоною провідності, тоді як більш глибокі рівні беруть участь в електронному збудженні з валентної зони через поглинання фотона.

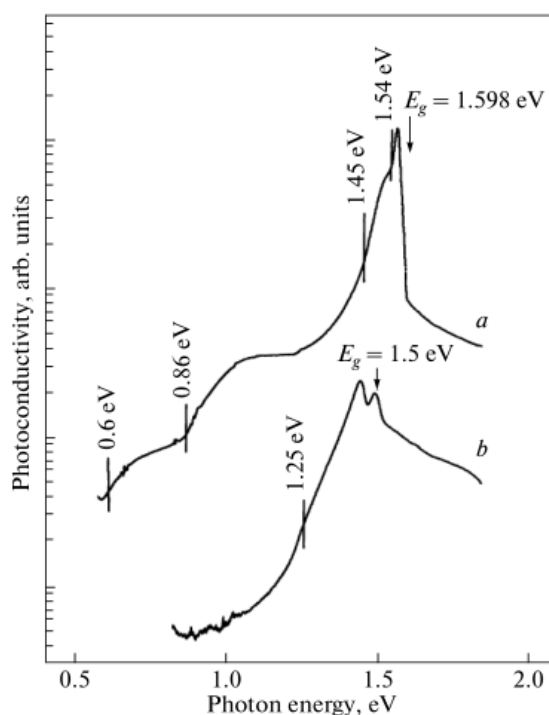


Рис.2.4. Спектри фотопровідності, виміряні при температурах (а) 65К та (б) 300 К.[25]

Неглибокі рівні при 0,058 та 0,146 eВ можна ідентифікувати відповідно із замісними акцепторами Li та Cu. Важливо зазначити, що рівень 0,25 eВ відображається в спектрі фотопровідності, вимірюваному при 65 К, оскільки при цій температурі його нарощування є низьким; це видно, однак, у спектрі фотопровідності, записаному при 300 К. Енергії електронних станів посилюються на 0,1 червоного краю кроку в спектрі.

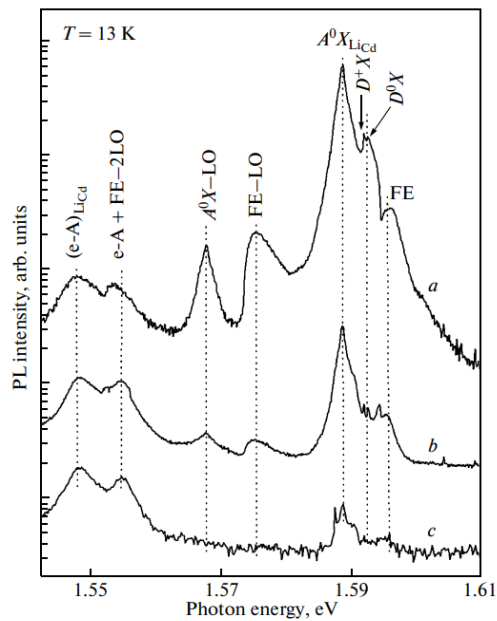


Рис.2.5. Фрагменти спектрів фотолюмінесценції, виміряні при температурі 13К та щільності збудження (а) 300, (b) 0,2 та (c) 0,025 Вт см<sup>2</sup>[25]

Центри, відповідальні за смуги на рівні 1,476, 1,443, 1,359, а також 1,335 Е. В., що спостерігаються в кристалі, належать до дефектів інших типів. Дефекти третього типу, присутніх у досліджуваному текстурі, є глибокими центрами, відповідальними за широкі структури структурних структур у довгого довжин хвилі фотолюмінесценції (~ 1,0 та 1,2 еВ) та спектрів (~ 0,86 та 0,60 еВ). Положення нульового фонона переходу в цих умовах лежить ближче до синього краю спектра таких смуг для спектрів фотолюмінесценції, а поблизу червоного краю — для спектрів фотопровідності.

Облік ширини смуги, лінія ~ 0,1 ЕВ відповідає центру Е + 0,6 ЕВ у спектрі фотопровідності. Його форма і позиція практично не змінюються з підвищенням температури. Тим не менш, тому що центр з енергетикою Е - 1,0 ЕВ активний у фотопровідності, ця інтерпретація виглядає навряд чи правдиво у розгляді справи. Дефекти третього типу в нашому кристалі можуть бути асоціюються як з ізольованими центрами, так і з сильно локальними станами при розширених дефектах.

Дефекти третього типу, присутніх у досліджуваному текстурі, є глибокими центрами, відповідальними за широкі структури структурних структур у довгого довжин хвилі фотолюмінесценції ( $\sim 1,0$  та  $1,2$  eV) та спектрів ( $\sim 0,86$  та  $0,60$  eV). Положення нульового фону переходу в цих умовах лежить ближче до синього краю таких смуг для спектрів фотолюмінісценції, а поблизу червоного краю, для спектрів фотопровідності.

Таким чином, наш аналіз спектрів фотолюмінесценції та PhO-допровідності, а також поведінки провідності з температурою, дозволяє висновок, що зразки CVD-продуктів CdTe містять дефекти трьох типів, які відрізняються за характером.

Класифіковані серед дефектів третього типу є глибокими центрами ( $0,4-0,8$  eV), що показує сильну локалізацію електронних станів; Вони можуть бути як окремими дефектами, так і сильно локалізованими районами розширених дефектів. Щоб організувати ці центри в систему, слід вивчити свої вібраційні спектри, з можливим застосуванням резонансної спектроскопії.

Всі дефекти, що спостерігаються акцепторні, і, таким чином, здатні попередньо включати провідності n-типу.[25]

## РОЗДІЛ 3

### ВЛАСТИВОСТІ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРІАЛУ ТЕЛУРИДУ КАДМІЮ

#### 3.1 Фізико-хімічні властивості CdTe

Кадмій телурид з'явився в якості нового електронного матеріалу в 1947 р., коли Фречідіс синтезував кристали CdTe реакцією парів Cd і Te в водневій атмосфері і виміряв їх фотопровідність [26]. Рання основа для того, щоб зрозуміти електронну природу CdTe з'явилася з подальших досліджень окремих кристалів, очищених зонною обробкою. Кадмій телурид кристалізується в структурі цинкової обманки [27]. Область існування CdTe асиметрична, максимальна температура плавлення сполуки відповідає нестехіометричному складу з надлишком телуру і становить  $T_m = 1365 \text{ K}$  [28-34]. Стехіометричний CdTe має точку плавлення дещо нижчу, ніж  $T_m$ . Для температур менших ніж 1000 K більша частина області гомогенності сполуки лежить на боці надлишку Cd, а для температур вищих 1000 K- зміщується в бік Te. Елементи Cd та Te є відносно легкоплавкими ( $T_{\text{пл}}(\text{Cd}) - 590,9 \text{ K}$ ,  $T_{\text{пл}}(\text{Te}) - 719 \text{ K}$ ); Кадмій в газовій фазі завжди є моноатомним, а телур, при температурах нижчих від температури плавлення, в парі утворює переважно двоатомні молекули [22]. Молекул CdTe у парі виявити не вдалось [27].

В даний час існує три основних конструкції СЕ на основі CdTe: тильної конфігурації, фронтальної конфігурації і нанотекстуровані. Необхідно відзначити, що тільки СЕ CdS / CdTe тильної конфігурації в даний час випускаються в промислових масштабах [45, 46]. В ході численних досліджень було показано, що на відміну від кадмію, стабільне з'єднання телуриду кадмію з періодом напіврозпаду більше 50 років не робить негативного впливу на здоров'я людини [47]. Низька матеріало- і

енергоємність виробництва ФЕП зумовили зростання сегмента ринку їх продажу [48, 49].



Рис.3.1 P-T проекція фазової діаграми CdTe [50-51]

Провідність матеріалу, рухливість носіїв та їх концентрація [37], енергії випромінювальних переходів [40-41] та інші електричні і оптичні властивості CdTe проявляють сильну залежність від хімічного складу та дефектної структури кристалу, формування якої можна ефективно контролювати в процесі післяростової високотемпературної обробки. Встановлено, що при кімнатних та нижчих температурах переважаючим механізмом розсіювання є розсіювання на йонізованих центрах, а при вищих температурах - на оптичних фононах [36, 37, 38-39].

### 3.2 Сонячні елементи на основі плівок телриду кадмію

Найбільш поширеним є метод конгруентного випаровування сполуки, тобто випаровування стехіометричного CdTe в результаті отримуємо стехіометричний склад пари. Високоякісний матеріал може бути нанесений дуже швидко ( $> 1 \mu\text{m} / \text{хв}$ ) при температурах підкладки (450-600) °C. У

зв'язку з допуском матеріалу на дефекти і межі зерен, прості процеси, такі як електроосадження (ED), хімічне осадження (CD) також можна застосовувати. Важливо що простота цих процесів є доброю передумовою для великомасштабного виробництва. Сонячні елементи найвищої якості і високої ефективності отримують вакуумною сублімацією (CSS), це процес випаровування, де підкладка й джерело знаходяться дуже близько один до одного з відносно невеликою різницею в температурі, тому зростання плівки відбувається в рівноважних умовах. CdTe унікальний серед сполук як ZnS, CdSe, і HgTe в якій найвище середнє атомне число найменша негативна ентальпія утворення, найнижча температура плавлення, найбільший параметр ґратки і найвища ступінь йонності. Електронна структура CdTe вказує на амфотерну поведінку що дозволяє отримувати CdTe n- і p-типу. Усі ці фактори служать доповненням до його майже ідеальної оптичної ширини забороненої зони та коефіцієнта поглинання для земних гальванічних пристроїв роблячи, його найкращим матеріалом для тонких плівок.

У сонячних батареях на основі CdTe до теперішнього часу використовується структура яка запропонована ще Боннетом і Робенхорстом у 1972 р. [42]. Альтернативна конфігурація, з TCO / CdS / CdTe, осаджених на непрозорі підкладки, була набагато менш успішною, насамперед через погану якість з'єднання CdS / CdTe і поганого омичного контакту CdTe.

У 2001 р. була розроблена нова структура SE яка базується на попередній. ККД даної структури становить 16,5%, що стало рекордом для даних елементів на той час. Плівки станату кадмію  $Cd_2SnO_4$ , (СТО) і прозорого провідного оксиду PbO (TCO), володіють меншим питомим опором, вищою прозорістю і гладкістю поверхні, ніж звичайні плівки  $SnO_2$ . Тонка плівка  $ZnSnO_x$  (ZTO) є буферним шаром, вона може



покращити продуктивність і відтворюваність пристрою. Плівки ZTO володіють значною оптичною шириною забороненої зони ( $\sim 3,6$  eV) і майже нульовою абсорбцією світла. Шар ZTO в якості буферного шару дозволяє значно знизити опір між CTO і CdS шарів з двох причин. Перше, це може знизити ймовірність формування локалізованих TCO/CdTe з'єднання з низькою  $U_{OC}$  і FF, коли плівки CdS тонкі. Друге, це може значно зменшити проблеми шунтування [43].

Як правило, підкладками для сонячних елементів CdS / CdTe служить скло, але скло має велику вагу і є крихким. Після осадження відпал плівок потребує високої температури ( $420$  °C). Ця температура може привести до пошкодження скляної підкладки. З іншого боку, сонячні елементи на гнучких металевих підкладках мають малу вагу, і придатні для зберігання, транспортування і встановлення. В якості таких підкладок можуть служити нержавіюча сталь (SS), Mo, Ni і Cu. Молібден вважається непоганим матеріалом підкладки з точки зору відповідності коефіцієнта теплового розширення CdTe. Було розроблено гнучкі CdTe / CdS пристрої на підкладці з молібдену (Mo), їх ефективність спала  $3,5\%$  [44].

## ВИСНОВКИ

1. Зроблено огляд літератури та вивчено властивості електрофізичні властивості напівпровідників. Розглянуто типову структуру сонячного елемента.

2. Виявлено, що використання кремнію ефективніше, проте кадмій телурид використовувати дешевше. Сонячні панелі на таких елементах дають менший ККД, проте дешевші.

3. Плівки кадмію можуть містити дефекти. Їх подальшу поведінку треба досліджувати окремо.

4. Як правило, підкладками для сонячних елементів CdS / CdTe служить скло, але скло має велику вагу і є крихким. Після осадження відпал плівок потребує високої температури (420 °C). Ця температура може привести до пошкодження скляної підкладки.

5. Альтернативна конфігурація, з TCO / CdS / CdTe, осаджених на непрозорі підкладки, була набагато менш успішною, насамперед через погану якість з'єднання CdS / CdTe і поганого омічного контакту CdTe.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Дослідження роботи фотоелектричного модуля: Метод. вказівки до виконання лабораторної роботи для студентів спеціальності «Теплоенергетика» / Уклад В.В. Дубровська, В.І. Шкляр, В.В. Задвернюк – К.: НТУУ «КПІ», 2017. – 32 с.
2. Sze S. M. and Ng K. K., Physics of Semiconductor Devices, 3rd ed.(Wiley, 2007).
3. Гребенюк, А. Н. (2013). Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Солнечная энергетика». Днепропетровск: НГУ (Hrebeniuk, A. N. (2013). Methodological instructions to perform laboratory work on the discipline “Solar energy”. Dnepropetrovsk: NSU).
4. Андрій Рябко; Роман Кухарчук. Педагогічні науки: теорія, історія, інноваційні технології, 2018, № 1 (75) УДК 372.853 Глухівський національний педагогічний університет імені Олександра Довженка
5. Нетрадиційні та поновлювальні джерела енергії: навч. посібник / Соловей О. І., Ю. Г. Лега, В. П. Розен та ін.; за заг. ред. Солов'я О. І. Черкаси : ЧДТУ, 2007. 490 с. 2. Величко С. А. Енергетика навколишнього середовища України (з електронними картами): навчально-методичний посібник для магістрантів / наук. редактор проф. Черваньов І. Г. Харків : Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2003. 52 с.
7. X-SERIES SOLAR PANELS. SunPower. [Electronic resource]. URL: <http://us.sunpower.com/homes/products-services/solar-panels/x-series>.
8. Solar cell efficiency tables / Green M., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E. Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2012. Vol. 20. P. 12–20.
9. Гременок В. Ф., Тиванов М. С., Залегкий В. Б. Солнечные элементы на основе полупроводниковых элементов. Минск : Центр БГУ, 2007. 222 с.

10. Беляев Л. С. Энергетика XXI века: условия развития, технологии, прогнозы / Л. С. Беляев, Лагерев А. В., Посекалин В. В. и др.; отв. ред. Воропай И. И. Новосибирск : Наука, 2004. 386 с. The Multi Solar System (PVT). Millennium Electric. [Electronic resource]. URL: <http://www.millenniumsolar.com/default.asp?catid>
11. PV Thermal (PVT) Module. Helios Photovoltaic. [Electronic resource]. URL: <http://www.helios-pv.com/en/products/pv-thermal>.
12. Савченко О. А., Попадченко С. А., Коломієць В. О. «ОГЛЯДОВИЙ АНАЛІЗ ЕФЕКТИВНОСТІ ОСНОВНИХ ВИДІВ СОНЯЧНИХ ПАНЕЛЕЙ» УДК 621.38 Харківський національний технічний університет сільського господарства імені Петра Василенка
13. Методичні вказівки та завдання до виконання розрахунково-графічної роботи з дисципліни «Фізико-технологічні основи перетворення сонячної енергії» / укладачі А. С. Опанасюк, О. А. Доброжан. – Суми : Сумський державний університет, 2016. – 37 с.
14. Arturo Morales-Acevedo «Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives» , CINVESTAV del IPN, Department of Electrical Engineering, Avenida IPN No. 2508, 07360 Mexico DF, Mexico
15. Chopra, K.L., Paulson, P.D., Dutta, V., 2004. Thin-film solar cells: an overview. Prog. Photovolt.: Res. Appl. 12, 69–92.
16. Compaan, A.D., Gupta, A., Lee, S., Wang, S., Drayton, J., 2004. High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells. Sol. Energy 77, 815–822.
17. Dubrovskii, G.B., 1961. Optical properties of CdTe. Soviet. Phys. Solid State 3, 1305 (Russian edition).
18. Green, M.A., Emery, K., King, D.L., Igari, S., Warta, W., 2005. Solar cell efficiency tables (version 25). Prog. Photovolt.: Res. Appl. 13, 49–54.
19. Hovel, H.J., 1975. Solar Cells Semiconductor and Semimetals Series, vol. 11. Academic Press, New York.
20. Mitchell, R.L., Witt, C.E., King, R., Ruby, D., 2002. PVMat advances in the photovoltaic industry and the focus of future PV manufacturing

R&D. In: Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, LA, pp. 1444–1447.

21. Wu, X., 2004. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. *Sol. Energy* 77, 803–814.
22. Wu, X., Keane, J.C., Dhere, R.G., DeHart, C., Albin, D.S., Duda, A., Gessert, T.A., Asher, S., Levi, D.H., Sheldon, P., 2001. 16.5%-efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells. In: Proceedings of the 17th European PVSEC, pp. 995–1000.
23. S. A. Medvedev and Yu. V. Klevkov, RF Patent No. 243014 (December 20, 1999).
24. A. V. Kvit, Y. V. Klevkov, S. R. Oktyabrsky, A. V. Tsikunov, and B. G. Zhurkin, *Mater. Sci. Eng., B* 26 (1), 1 (1994).
25. V. S. Bagaev, Yu. V. Klevkov, S. A. Kolosov, V. S. Krivobok\*, and A. A. Shepel' «Optical and Electrophysical Properties of Defects in High Purity CdTe» P. N. Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Leninski i pr. 53, Moscow, 119991 Russia.
26. L. Kazmerski, NREL compilation of best research solar cell efficiencies.
27. С.А. Медведева Физика и химия соединений АИВVI, Мир, М. (1970). Фотоэлектричні перетворювачі сонячного випромінювання...757
28. D. Nobel Phase equilibria and semiconducting properties of cadmium telluride // *Phil. Res. Repts.*14,P.361-492. (1959).
29. Ю.М Иванов., В.А. Лейбов, А.В. Ванюков Область гомогенности теллурида кадмия // Рефераты, доклады и сообщения XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. -М.: Наука, Т.1. С. 50-51, (1981).
30. С.А. Медведев, В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева Собственные точечные дефекты в нелегированном теллуриде кадмия // *Кристаллография.* 28(3), сс. 556-561. (1983).
31. В.Н. Мартынов, С.П. Кобелева О. возможности существования антиструктурных дефектов в нелегированном теллуриде кадмия // *Кристаллография,* 28(2), сс. 394,(1983).

32. В.М. Глазов, Л.М. Павлова Область гомогенности на основе теллурида кадмия в системе кадмий-теллур // Неорганические материалы, 30(5), - сс. 629-634 (1994).
33. J.H. Greenberg P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the CdZnTe system // Progress in Crystal growth and Characterization of Materials.47, pp. 196-238 (2003).
34. R. Grill, A. Zappettini Point defects and diffusion in cadmium telluride // Progress in crystal growth and characterization of materials. 48/49, pp. 209-244. (2004).
35. А.Н. Несмеянов Давление пара химических элементов. Изд-во АН СССР, М. (1961).
36. А.Н. Несмеянов Давление пара химических элементов. Изд-во АН СССР, М. (1961).
37. R. Grill, J. Franc, P. Hoschl, I. Turkevych, E. Belas, P. Moravec, M. Fiederle, K. W. Benz High-temperature.
38. B. Segail, M.R. Lorenz, R.E Halsted. Electrical properties of n-type CdTe // Phys. Rev. 129 (6). -P. 2471-2481 (1963).
39. I. Turkevych, R. Grill, J. Franc, E. Belas, P. Hoschl, P. Moravec High-temperature electron and hole mobility in CdTe // Semicond. Sci. Technol. 17. - pp. 1064-1066 (2002).
40. Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, С.В. Корбут, М.М. Борисик. Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості. Іван Федоров, К. 198 с. 2000.
41. Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, С.В. Корбут, М.М. Борисик. Телурид кадмію і домішково-дефектні стани та детекторні властивості. Іван Федоров, К. 198 с. 2000.
42. Adirovich E, Yuabov Y, Yugadaev D // Sov. Phys. Semicond. 3, 61–65 (1969).
43. X. Wu, R. G. Dhere, D. S. Albin, T. A. Gessert, C. DeHart, J. C. Keane, A. Duda, T.J Coutts, S. Asher, D. Levi, H. R. Moutinho, Y. Yan, T. Moriarty, S. Johnston, Emery, K. & Sheldon, P. High-Efficiency

CTO/ZTO/CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cells. // NCPV Program Review Meeting. Lakewood, Colorado. (2001).

44. J. Pantoja Enriquez, X. Mathew, G. Hernandez, U. Pal, C. Magana, D. R. Acosta, R. Guardian, J. A. Toledo, Contreras Puente, G. & J. A. Chavez Carvayar, CdTe/CdS Solar cells on flexible molybdenum substrates. *Solar Energy Materials & Solar Cell // Solar Energy Materials & Solar Cells*, 82, pp. 307-314 (2004).

45. Alharbi F., Bass J.D., Salhi A., Alyamani A., Kim H.-C., Miller R.D. Abundant non-toxic materials for thin film solar cells: Alternative to conventional materials // *Renewable Energy*. – 2011. – Vol. 36. – № 10. – P. 2753-2758.

46. Razykov T.M., Ferekides C.S., Morel D., Stefanakos E., Ullad H.S., Upadhyaya H.M. Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects // *Solar Energy*. – 2011. – Vol. 85. – № 8. – P. 1580-1608.

47. Todorov T., Gunawan O., Chey S.J. Goislard de Monsabert T., Prabhakar A., Mitzi D.B. Progress towards marketable earth-abundant chalcogenide solar cells // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 519. – P. 7378-7381.

48. Corwine C.R. Role of the Cu-O defect in CdTe solar cells. – Colorado State University. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy. – Fort Collins. – 2006.

49. Dobson K.D., Visoly-Fisher I., Hodes G., Cahen D. Stability of CdTe/CdS thin-film solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2000. – Vol. 62. – № 3. – P. 295-325.

50. J.H. Greenberg P-T-X phase equilibrium and vapor pressure scanning of non-stoichiometry in the Cd-Zn-Te system // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 47 -pp. 196-238 (2003).

51. Greenberg J.H. Vapor pressure scanning implications of CdTe crystal growth // *Journal of Crystal Growth*. 197 pp. 406-412 (1999).