

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
КОНОТОПСЬКИЙ ІНСТИТУТ

Кафедра електронних  
приладів та автоматики

Кваліфікаційна робота бакалавра

**ОСОБЛИВОСТІ РОСТУ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК  
ХАЛЬКОГЕНІДІВ**

Студент гр. ЕІз-81к

О.С. Зікратий

Науковий керівник,  
к.ф.-м.н., ст. викладач

М.М. Іващенко

Конотоп 2022

## РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження дипломної роботи є фізичні основи керування структурно чутливими оптичними характеристиками приладових структур, придатних для використання у оптоелектроніці та геліоенергетиці.

Мета роботи полягає у аналізі нових матеріалів для оптоелектроніки та геліоенергетики, які є придатними для використання в якості базових напівпровідникових шарів фотоперетворювачів високої ефективності.

При виконанні роботи використовувались сучасні літературні джерела з даної тематики.

У першому розділі був проведений літературний аналіз сучасних джерел, за яким був обраний подальший напрям дослідження з даного питання.

У другому розділі були описані нові матеріали сонячної енергетики, придатні для використання в якості поглинальних та фотокондуктивних шарів фотоперетворювачів, проведений аналіз їх основних фізико-технічних характеристик.

За результатами проведеної роботи зроблені відповідні висновки.

Робота викладена на 27 сторінках, у тому числі включає 6 рисунків, список цитованої літератури із 24 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** ГЕЛІОЕНЕРГЕТИКА, СОНЯЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ, ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧ, БАЗОВИЙ ШАР

## ЗМІСТ

	С.
<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>РОЗДІЛ 1 АНАЛІЗ ФІЗИЧНИХ ОСНОВ КЕРУВАННЯ ПРОЦЕСОМ ФОТОЕЛЕКТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ</b> .....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
1.1. Сучасний ринок фотоелектричних модулів .....	5
1.2. Матеріали для формування фотоперетворювачів.....	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
1.3. Класифікація СЕ .....	12
<b>РОЗДІЛ 2 ОГЛЯД ОСНОВНИХ ТИПІВ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ..</b>	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
2.1. Монокристалічний кремній.....	14
2.2. Тонкоплівкові СЕ на основі аморфного кремнію .....	16
2.3 Фотоперетворювачі на основі напівпровідникових з'єднань $A_{III}B_{V}$ ..	<b>Ошибка! Закладка не определена.</b>
2.4 СЕ на основі напівпровідникового з'єднання CdTe .....	22
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	24
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	25

## ВСТУП

Зростання енергоспоживання є однією з найбільш характерних особливостей сучасного людства. До недавнього часу розвиток енергетики не зустрічав суттєвих труднощів, так як збільшення виробництва енергії в основному відбувалося за рахунок збільшення видобутку корисних копалин (нафта, природний газ, кам'яне вугілля тощо), які є достатньо зручними у використанні. На теперішній час більше 75 % виробляється за рахунок спалювання органічного та мінерального палива [1]. Однак, енергетика вже на даному етапі стикнулася з проблемою виснаження власної сировинної бази. Однією з причин даного явища є обмеженість енергетичних ресурсів. Крім того, нафта, газ та вугілля є також цінною сировиною для хімічної промисловості, яка інтенсивно розвивається. Атомна енергетика також останнім часом стикнулася зі значними труднощами, пов'язаними в першу чергу з необхідністю різкого збільшення витрат на забезпечення безпеки роботи ядерних об'єктів [2].

Виходячи з вищенаведених фактів, є природним підвищення інтересу до поновлювальних джерел енергії, найбільш перспективним напрямком з яких і геліоенергетика [3].

Підвищений інтерес до фотоелектричного перетворення сонячної енергії в електричну зумовлений реальною можливістю створення стабільних у експлуатації, дешевих та високоефективних сонячних елементів (СЕ), що й зумовило мету даного дослідження, яка полягає у аналізі нових матеріалів для оптоелектроніки та геліоенергетики, які є придатними для використання в якості базових напівпровідникових шарів фотоперетворювачів високої ефективності [4].

## РОЗДІЛ 1

### АНАЛІЗ ФІЗИЧНИХ ОСНОВ КЕРУВАННЯ ПРОЦЕСОМ ФОТОЕЛЕКТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ

#### 1.1. Сучасний ринок фотоелектричних модулів

Зростання виробництва модулів фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) може суттєво знизитися внаслідок малої кількості у земних надрах кремнію, придатного для використання у геліоенергетиці [5].

У 2005 р. у світі було випущено на 45 % більше ФЕП, ніж у 2004 р. (1256 МВт). Для порівняння – ринок виріс на 40 %, 34 % та 67 % відповідно у 2002, 2003 та 2004 рр. Динаміка зростання виробництва ФЕП приведена на рис. 1.1.

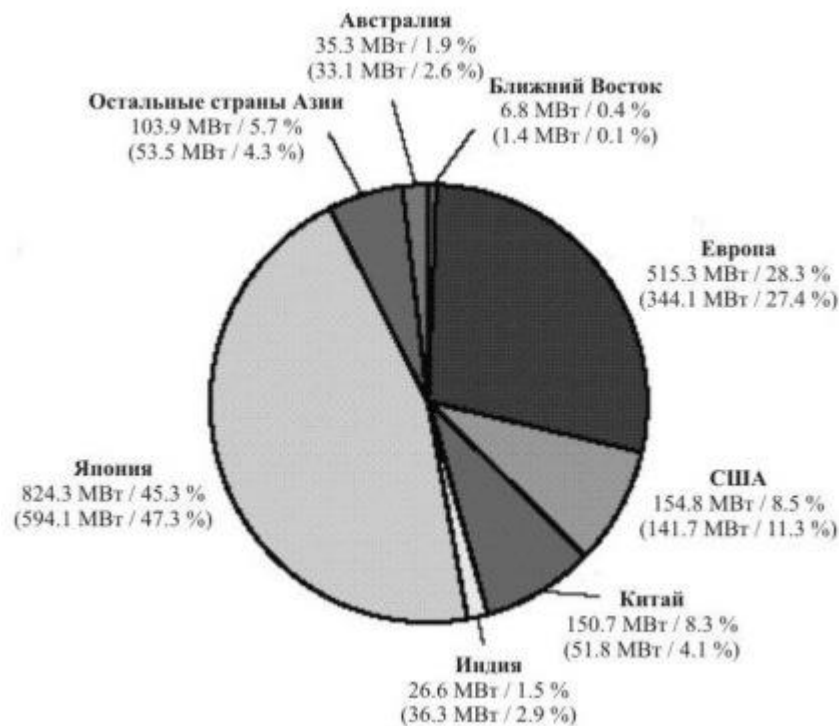


Рис.1.1. Доді у виробництві ФЕП найбільшими країнами-виробниками у 2005 р. (порівняно з 2004 р.) [6]

У 2010 р. У світі випускалося більше 500 найменувань ФЕП з потужністю 40 Вт і більше. Найбільшими країнами-експлуатантами ФЕП є за даними на

2014 р. є США, Японія, Південна Корея, Німеччина, Нідерланди, Іспанія, Франція [7].

Основними типами фотоелектричних модулів, які використовуються в даний час є:

- Модулі для інтеграції на дахах. Такі модулі звичайно випускаються без рамки та поставляються у комплекті з конструкцією для установки на даху. Такі модулі випускаються, наприклад, компанією Solar Megaslate;
- Модулі з використанням ФЕП «Сатурн». Унікальна технологія BP Laser Groove Contact дозволяє отримувати монокристалічні кремнієві елементи з мікроскопічною пірамідальною структурою, яка мінімізує втрати на відбивання та покращує фотоперетворення променя світла, яка падає на робочу поверхню під кутом. Додатково до цього, металеві контакти розташовані не на поверхні ФЕП, а у спеціальних жолобках і є набагато тонкішими, ніж у звичайних ФЕП. Даний метод використовується вже протягом 7 років та постійно удосконалюється, що дозволило досягти коефіцієнту корисної дії (ККД) ФЕП 18 %. У модулях серії «Сатурн» (Республіка Білорусь) ККД ФЕП досягає 15,5 % [8].
- Тонкоплівкові модулі типу CSG (crystalline silicone on glass). Вони мають вигляд звичайних модулів на основі аморфного кремнію, але насправді є полікристалічними. Спеціальний технологічний процес дозволяє наносити тонкий шар кристалічного кремнію (2 мкм) прямо на скло (товщина «звичайного» ФЕП складає величину порядку 200-300 мкм). Контакти впроваджуються з використанням лазера та трафаретного друку. Перші ФЕП, отримані за даною технологією, мали ККД порядку 7 %. Перші серійні модулі з'явилися у 2006 р [9].
- Модулі з полікристалічними стрічковими елементами. При виробництві стрічкових ФЕП кристали кремнію не розрізаються пилами на основі дротів, а розплавляються спеціальними струнами (технологія Evergreen Solar). ККД таких ФЕП є нижчим за звичайні (11,6 %).

- Тонкоплівкові модулі на основі CdTe. Дві компанії виробляють такі ФЕП серійно. Це німецька компанія Antec Solar та американська First Solar LLC. Ця спеціальна тонко плівкова технологія має великий потенціал для зниження вартості ФЕП. ККД таких модулів досягає 9 %. Вміст кадмію у модулі є меншим за пальчикову батарейку, і виробники обіцяють приймати на переробку всі вироблені ними «використані» модулі. У 2005 р. було вироблено 29 МВт таких модулів, що склало 1,6 % від загального виробництва ФЕП у світі [10].
- Полікристалічні кремнієві модулі. Найбільш поширена технологія у світі. Такі модулі вирізняються внаслідок випадкової структури кристалів елементів. Полікристалічні ФЕП мають більш низький ККД, ніж монокристалічний, а також є менш стабільними у часі. Однак вони коштують дешевше та мають не набагато менший ККД.
- Тонкоплівкові модулі з аморфного кремнію. Класичний ФЕП виготовляється на базі аморфного кремнію. На відміну від кристалічного матеріалу, у аморфного кремнію є набагато гіршими напівпровідникові властивості і, відповідно, менший ККД перетворення світла. Однак, для виробництва елементів необхідно набагато менше кремнію і він може бути нанесений практично на любую поверхню – скло, метал або інший матеріал. ККД елементів з аморфного кремнію з одним шаром складає близько 6 %. Доля модулів з аморфного кремнію на ринку є незначною [10].
- НІТ-елементи від Sunyo. ФЕП оснований на гетеропереході з внутрішнім тонким шаром. Мають високий ККД, який складає 16,8 % у серійних модулях. Монокристалічна пластина *n*-типу провідності покривається надтонким шаром нелегованого аморфного кремнію з обох сторін (intrinsic layer). Ззовні елемент покритий *p*-легованим шаром аморфного кремнію, а з іншого боку – *n*-легованим шаром a:Si. Максимальна потужність НІТ-модулів складає 270 Вт [11].

- Стандартні монокристалічні модулі. Такі модулі є дорожчими за інші, тому вони менш поширені у порівнянні з полікристалічними ФЕП, однак їх ККД є вищим. Монокристалічні ФЕП мають суттєву перевагу – практично необмежений строк служби (перші ФЕП на монокристалічних модулях працюють вже більше 20 років без суттєвої зміни експлуатаційних характеристик) [12].
- Модулі із задньою контактною стінкою. Дані модулі мають доволі високе значення ККД (17.7 %) та є одними з найбільш потужних. СЕ зроблені з монокристалічного кремнію надвисокої якості: їх поверхня, як і у СЕ «Сатурн», має пірамідальну структуру. Більш того, всі контакти знаходяться зі зворотної сторони, тому вся поверхня елемента використовується для перетворення енергії світлового випромінювання.
- CIS –модулі. Основні складові таких ФЕП – мідь, індій, селен, іноді, галій (в даному випадку CIGS). Такі ФЕП мають найбільше значення ККД серед вироблених у тонко плівковому виконанні (до 11 %). У 2005 р. було випущено 3,5 МВт таких модулів, що склало 0,2 % від загального виробництва ФЕП [13].

Загальною тенденцією у виробництві ФЕП є збільшення долі тонко плівкових модулів. Якщо до 2004 р. модулі з монокристалічного кремнію складали 94,2 % від загального виробництва модулів, у 2005 р. їх доля почала зменшуватися та складала 93,5 %. Модулі з монокристалічного кремнію складали 38,3 % ринку, а з полікристалічного – 52,3 % відповідно [14].

## **1.2 Матеріали для формування фотоперетворювачів**

Основним критерієм для вибору світло поглинаючого матеріалу СЕ є значення його оптичної ширини забороненої зони  $E_g$ . З одного боку, зменшення  $E_g$  дозволяє з користю застосовувати більшу частину спектра, тобто, підвищується значення фотоструму та, відповідно, струму



короткого замикання, що призводить до збільшення ККД. З іншої сторони, зменшення  $E_g$  напряму призводить до зниження напруги холостого ходу, від величини якого також залежить ККД ФЕП. Залежність теоретично досяжного ККД гомогенного СЕ від ширини забороненої зони поглинаючого матеріалу представлена на рис. 1.2.

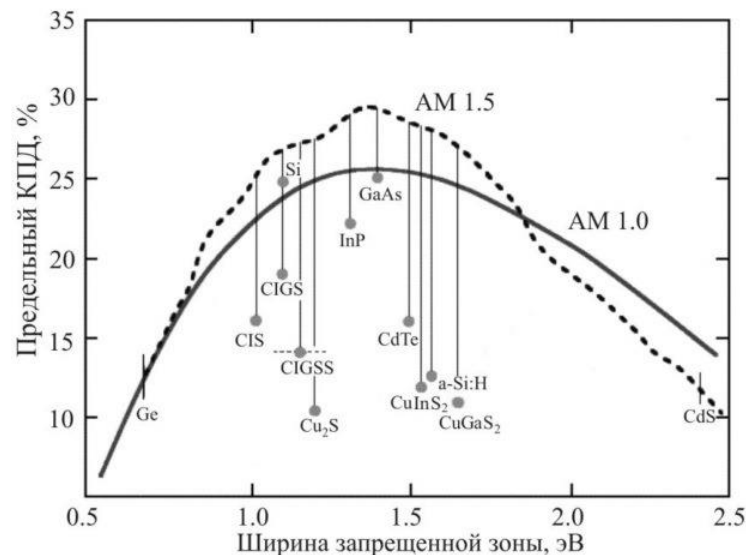


Рис.1.2. Залежність максимального ККД СЕ від ширини забороненої зони матеріалу [15]

Класичним матеріалом фотовольтаїки є монокристалічний кремній [15], однак виробництво структур на його основі є технологічно складним та дорогим процесом. Тому останнім часом все більше уваги приділяється таким матеріалам, як аморфний кремній (a:Si), арсенід галію та полікристалічні напівпровідники [16].

*Аморфний кремній* виступає в якості більш дешевої альтернативи монокристалічному. Перші СЕ на його основі були створені у 1975 р. Поглинання оптичного випромінювання у аморфному кремнії у два десятки разів більш ефективно за поглинання у кристалічному ФЕП. Тому, для суттєвого поглинання видимого світла є достатньою товщина плівки 0,5 – 1,0 мкм замість дорогих кремнієвих 300-мкм підкладок. Крім того, завдяки існуючим технологіям одержання тонких плівок аморфного кремнію великої

площі немає потреби у використанні таких технологічних циклів, як різання, шліфування, полірування, які є необхідними при створенні СЕ на основі монокристалу. У порівнянні з полікристалічними кремнієвими елементами виробі на основі а:Si виробляють при більш низьких температурах ( $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), тому виявляється можливим використовувати дешеві скляні підкладки, що скорочує витрати кремнію у 20 разів. На даний момент максимальний ККД таких ФЕП складає 12 %, що є дещо нижчим за значення ККД для кристалічних ФЕП на основі кремнію (15 %). Однак, не виключено, що з розвитком технології їх максимальне значення може досягти теоретичного максимуму – 16 % [17].

*Арсенід галію* – один з найбільш перспективних матеріалів для створення високоефективних сонячних батарей. Це пояснюється наступними його особливостями:

- майже ідеальне для одно перехідних СЕ значення ширини забороненої зони (1,43 еВ);
- підвищена здатність до поглинання сонячного випромінювання – потребується шар товщиною всього декілька мкм;
- висока радіаційна стійкість, що поряд з високою ефективністю, робить даний матеріал надзвичайно привабливим для використання у космічних апаратах;
- відносна нечутливість СЕ на основі GaAs до нагрівання;
- характеристики сплавів GaAs з алюмінієм, миш'яком, фосфором або індієм доповнюють характеристики GaAs, що розширює можливості при проектуванні СЕ.

Головною перевагою арсеніду галію та сплавів на його основі є широкий діапазон можливостей для дизайну СЕ. ФЕП на основі GaAs може складатися з декількох шарів різного складу. Це дозволяє розробнику з більшою точністю управляти генерацією носіїв заряду, що у кремнієвих СЕ обмежено допустимим рівнем легування. Типовий СЕ на основі GaAs включає в себе тонкий шар AlGaAs у якості віконного шару. Основний

недолік арсеніду галію – його висока вартість. Для здешевлення виробництва пропонується формувати СЕ на більш дешевих підкладках, вирощувати шари GaAs на видаляємих підкладках або підкладках багаторазового використання [17].

*Полікристалічні тонкі плівки* також є доволі перспективними для геліоенергетики. Надзвичайно висока здатність до поглинання сонячного випромінювання у діселеніду міді та індію ( $\text{CuInSe}_2$ ) – 99 % світла поглинається у першому мікроні даного матеріалу (ширина забороненої зони 1,0 eV). Найбільш поширеним матеріалом для виготовлення віконного шару СЕ на основі  $\text{CuInSe}_2$  є сульфід кадмію CdS. Іноді, для покращення прозорості віконного шару у сульфід кадмію додають цинк. В останні роки дослідникам та виробникам СЕ вдалося розширити властивості  $\text{CuInSe}_2$  шляхом створення п'ятикомпонентного з'єднання  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , в якому атоми індію частково заміщені атомами галію, а атоми селену – атомами сірки. З рис. 1.2 видно, що шляхом варіювання співвідношення In/Ga та S/Se можна отримати матеріали у широкому діапазоні значень  $E_g$  [17].

*Телурид кадмію (CdTe)* – ще один перспективний матеріал для фотовольтаїки. У нього майже ідеальне значення ширини забороненої зони та дуже висока здатність до поглинання світла. Плівки CdTe є достатньо дешевими у виготовленні. Крім того, технологічно нескладно отримати різноманітні сплави CdTe з Zn, Hg та іншими елементами для створення шарів із заданими властивостями. Подібно до  $\text{CuInSe}_2$  найкращі елементи на основі телуриду кадмію включають в себе гетероперехід з CdS у якості віконного шару. Оксид олова використовується у якості прозорого контакту та як просвітлюючі покриття. Серйозною проблемою на шляху використання CdTe є високий опір шару  $p\text{-CdTe}$ , що призводить до великих внутрішніх втрат. Однак вона вирішується шляхом використання  $p\text{-i-n}$  – структури з гетеропереходом CdTe/ZnTe. Плівки CdTe мають

високу рухливість носіїв заряду, а СЕ на їх основі мають доволі високе значення ККД (від 10 до 16 %) [17].

*Органічні матеріали* – ККД СЕ на основі діоксиду титану, покритого органічним барвником, є доволі високим (11 %). Основа СЕ такого типу – широкозонний напівпровідник, звичайно  $\text{TiO}_2$ , покритий моношаром органічного барвника. Принцип роботи СЕ оснований на фото збудженні барвника та швидкій інжекції електрона в зону провідності  $\text{TiO}_2$ . При цьому молекула барвника окислюється, через СЕ йде електричний струм та на платиновому електроді відбувається відновлення трийодида до йодиду. Потім йодид проходить через електроліт до фотоелектрода, де відбувається відновлення окисленого барвника [18].

### **1.3. Класифікація СЕ**

Сонячні елементи - це електронні прилади, що здійснюють пряме перетворення сонячного світла в електричну енергію. Кілька фотоперетворювачів, з'єднаних в певній послідовності на одній підкладці, утворюють так званий сонячний модуль (СМ).

СЕ можна класифікувати за інтенсивністю збирання світла, за хімічним складом, товщиною та кристалічній структурі шарів, кількості суміщених на одній підкладці елементів і т. д.

За інтенсивністю збирання світла сонячні елементи розділяють на одиничні і концентраторні. Поодинокі СЕ не мають спеціальних пристроїв для збирання світла і поглинають тільки ту кількість світлового потоку, яке падає на займану ними площу поверхні. Концентраторні сонячні елементи мають спеціальні концентрують світлові пристрої (лінзи або дзеркало), які дозволяють збільшувати щільність світлового потоку на поверхні елементів в кілька разів. Як правило, концентраторні елементи виготовляються з дорогих світло поглинаючих матеріалів з найкращими показниками фотовольтаїчного перетворення світла. У позначенні таких

сонячних елементів обов'язково вказується коефіцієнт збирання світла, вимірюваний в сонцях (сонць). Коефіцієнт збирання показує, у скільки разів збільшиться густина потоку падаючого на СЕ випромінювання після його оптичного збирання концентруючими системами [18].

По кристалічному складу поглинаючого матеріалу СЕ поділяються на монокристалічні, мультикристалічні, полікристалічні, мікрокристалічні, нанокристалічні. Монокристалічні сонячні елементи являють собою СЕ з поглиначем у вигляді цілісного кристала напівпровідникової речовини. Мульти-, полі-, мікро- і нанокристалічні СЕ мають в якості поглинаючої речовини суміш напівпровідникових кристалітів з різною орієнтацією, структурою та формою, розмір яких і визначає тип сонячного елемента при розмірах кристалітів від 1 до 100 мкм речовина називають мультикристалічною, від 1 до 1000 нм - полікристалічною, менше 1 мкм - мікрокристалічною, менше 1 нм – нанокристалічною [18].

В залежності від товщини світлопоглинального матеріалу СЕ підрозділяються на тонко плівкові та товсто плівкові. Тонкоплівкові сонячні елементи мають товщину в декілька мкм, товстоплівкові - в десятки або сотні мкм [19].

Залежно від складу поглинаючого матеріалу сонячні елементи підрозділяються на кремнієві, на основі напівпровідниках  $A_{III}B_V$ , на основі  $A_{II}B_{VI}$  (в основному CdTe), на основі  $A_{IV}B_{III}C_{VI}$  та змішані. Як правило, для зручності конструкції і підвищення ККД СЕ прагнуть домогтися поглинання світла в одному з його шарів. Цей шар називають поглинаючим (поглиначем). Другий напівпровідник служить лише для створення потенційного бар'єру і збирання генерованих світлом носіїв заряду. Класифікація сонячних елементів за матеріалом поглинаючого шару є найбільш поширеною і найбільш повно охоплює фізико-хімічні аспекти їх отримання, тому доцільно вибрати її в якості базової для подальшого огляду сонячних елементів [19].

## РОЗДІЛ 2

### ОГЛЯД ОСНОВНИХ ТИПІВ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

#### 2.1. Монокристалічний кремній

Монокристалічні кремнієві СЕ (с-Si СЭ) виготовляються з кремнієвих пластин товщиною 0,3 мм (300 мкм) шляхом їх легування відповідно, донорними та акцепторними домішками, створення омічних контактів (суцільного тильного та ґраткового переднього) та текстурування (напрявленого хімічного травлення поверхні) для придання антивідбивних властивостей. Уснують декілька видів конструкцій монокристалічного та тонкоплівкового СЕ, які відрізняються способами формування, структурою та розташуванням контактів (рис. 2.1) [20]. Станом на 2006 рік випуском СЕ на основі монокристалічного кремнію займався ряд фірм, серед яких: Siemens Solar, Astropower, Solec, BP Solarex, Sharp – із загальною потужністю виробництва 60 МВт при середній ефективності елементів до 22 % (рекордна ефективність складає 24.7 %) та модулів з ККД 10 – 15 % [21].

Основний недолік монокристалічних кремнієвих СЕ – великі витрати порівняно дорогого високочистого кремнію, більша частина якого відіграє роль пасивної підкладки. Необхідно відмітити, що технологія виробництва СЕ на основі монокристалічного кремнію знаходиться в майже ідеальному стані і достатньо складно знайти шляхи покращення вже існуючих технологічних процесів, відпрацьованих на протязі багатьох років в рамках виробництва мікроелектронних приладів. Крім того, достатньо добре розроблена теорія фотогальванічних перетворень у монокристалі і на її основі створені комп'ютерні програми оптимізації параметрів монокристалічних СЕ на основі кремнію [21]. Єдиний шлях оптимізації с-Si СЕ – це здешевлення базової сировини. Для зменшення собівартості кремнієвих СЕ розглядається можливість використання в якості поглинаючого матеріалу полі- та

мультикристалічного кремнію. Мультикристалічний кремній відрізняється від поастинок кремнію невисокого ступеню очистки з блочною кристалічною структурою, тому він є більш дешевим.

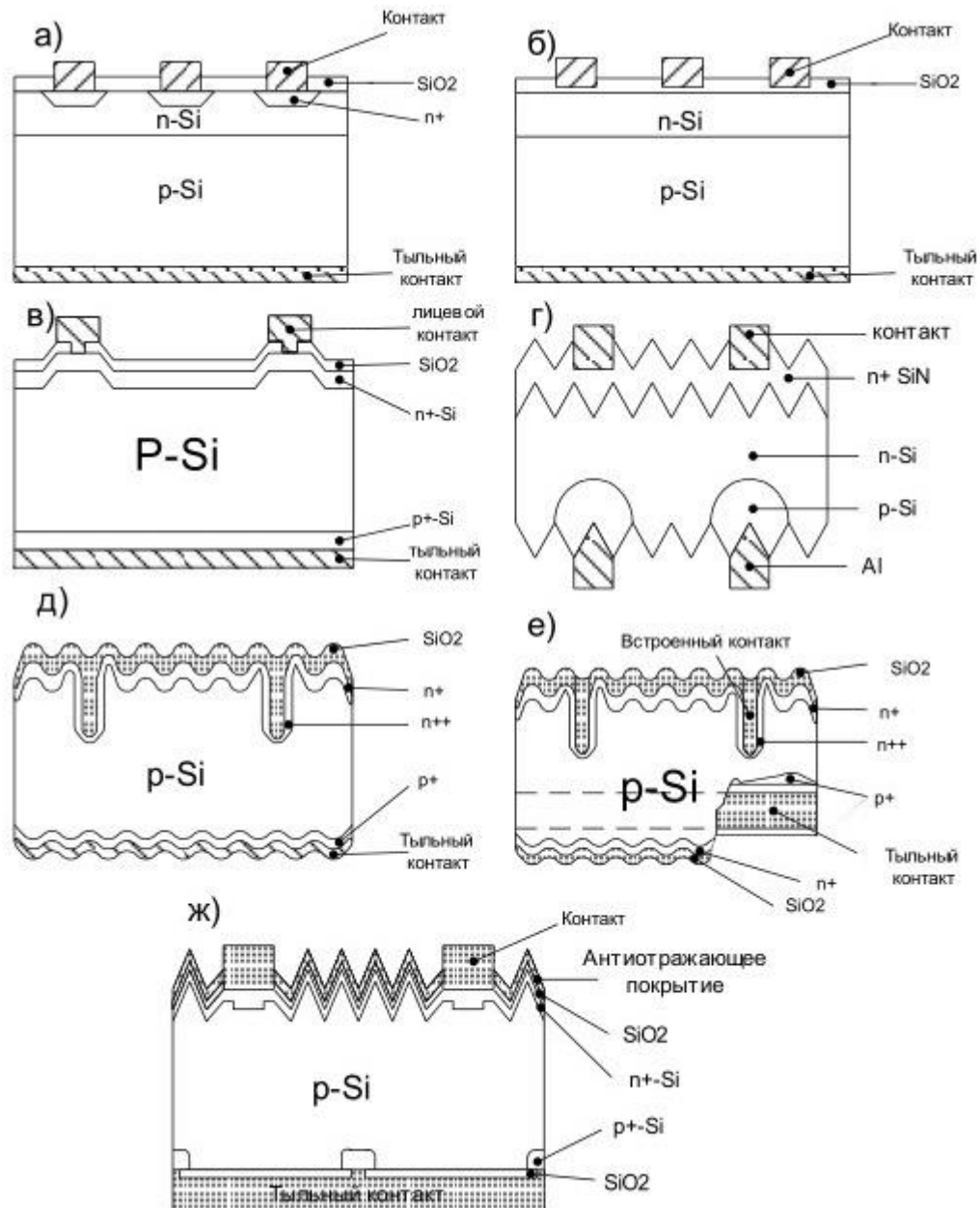


Рис.2.1.Різні типи СЕ на основі монокристалічного кремнію. а – звичайний  $p-n$  перехід; б – структура метал-ізолятор; в – СЕ з пасивованим емітером; г – двосторонній СЕ; д – структура з одностороннім вбудованим контактом; е – структура з двостороннім вбудованим контактом; ж – структура з пасивованим емітером та локально-дифузійним вбудованим контактом [21]

## 2.2. Тонкоплівкові СЕ на основі аморфного кремнію

Аморфні СЕ використовують в якості поглинаючого шару аморфні речовини, для яких є характерною тільки ближній атомарний порядок. Ідеальним аморфним матеріалом для використання в якості є а-Si (аморфний кремній). Значення ширини його забороненої зони може бути змінене шляхом впровадження домішки водню (гідрогенізація). Аморфний кремній, легований воднем (а-Si:H) є основою для аморфних СЕ. Іноді, окрім водню, в поглинальному аморфному шарі використовуються також домішки германію.

В якості робочого переходу для а-Si СЕ можуть бути використані: бар'єр Шоттки, МОП-структура, *p-i-n*-структура. На рис. 2.2 показані різні варіанти конструкції таких СЕ.

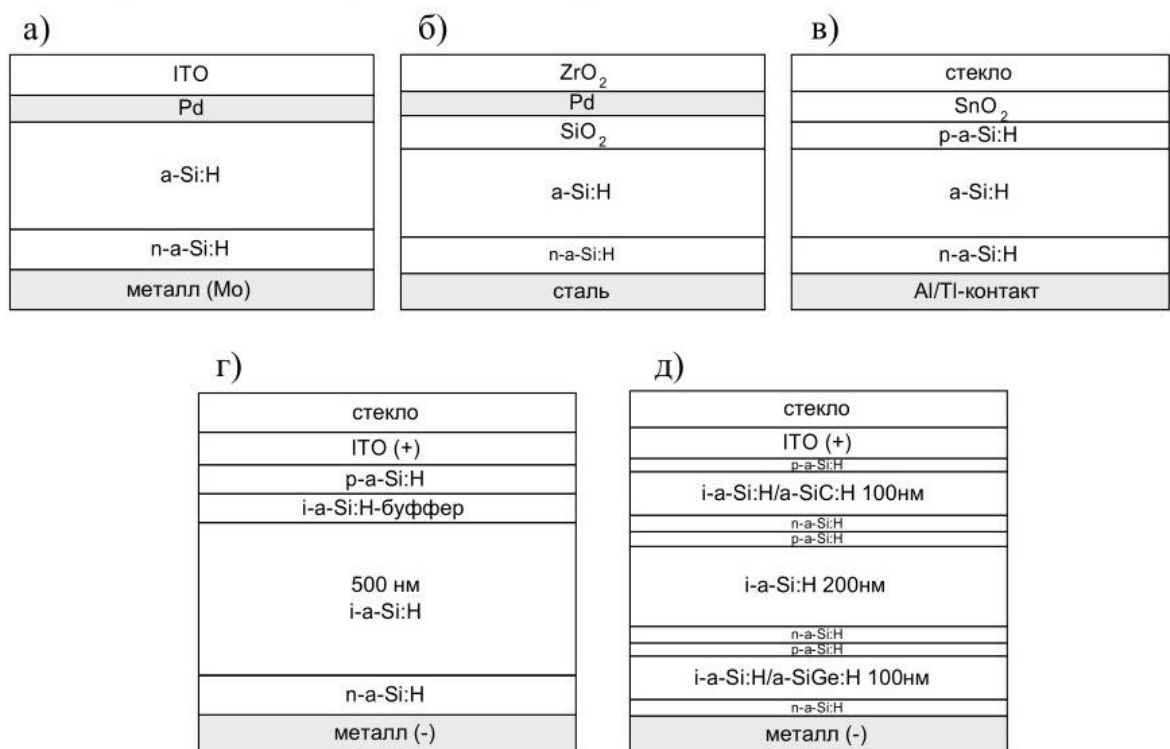


Рис. 2.2. СЕ на основі аморфного кремнію: а – бар'єр Шоттки; б – МДП-структура; в – *p-i-n*-структура; г – *p-i-n*-структура з буферним шаром; д – трьох перехідний елемент [21].

Аморфні кремнієві СЕ з *p-i-n*-структурою на даний час використовуються в різних галузях завдяки можливості їх виготовлення на металевій фользі,



наприклад, з нержавіючої сталі, на полімерних плівках з металевим покриттям тощо [22]. Використання таких підкладок є сумісним з технологією масового виробництва гнучких СЕ. Тому елементи такого типу відносять до найбільш перспективних перетворювачів сонячної енергії у найближчому майбутньому [23].

Основною проблемою, пов'язаною з аморфними СЕ є їх сильна ступінь деградації при опроміненні сонячним світлом, що обумовлено ефектом Стейблера-Вронського [24]. Даний ефект полягає у виникненні метастабільних дефектів в аморфному кремнії при дії на нього сонячного світла, що обумовлено трансформацією електронних станів поблизу валентної зони та формуванням відповідних коливних зв'язків на що акумулюється певна частина енергії поглиненого світла.

Виробництво аморфних СЕ вже знаходиться на достатньо високому технологічному рівні. В якості основного технологічного процесу використовується тонко плівкова технологія плазмового осадження хімічних парів із кремній- та германій-містких сумішей.

Станом на 2015 р. річне виробництво аморфних СЕ та модулів склало більше 19 МВт, основна частина якого приходить на фірми USSC, BP Solarex, Cannon, Sanyo, Energy PV. Їх середнє значення ККД складає 13 % для СЕ та 10 % для модулів [20]. Основні характеристики СЕ на основі кремнію приведені в таблиці 2.1.

В цілому, аморфний кремній є достатньо перспективним матеріалом для СЕ з відносно високим значенням ККД, низькою собівартістю, та малими витратами матеріалу за рахунок значно меншої товщини поглинаючого шару ніж у інших СЕ на основі кремнію. Єдиною та головною проблемою таких СЕ є їх деградація в процесі експлуатації, що в значній мірі зменшує ККД та не дозволяє їх використовувати при наявності сильних іонізуючих випромінювань, наприклад, у космосі. Крім того, відпрацьованість технологічних процесів нанесення залишає відкритими для раціоналізації лише деякі конструктивні особливості аморфних СЕ (впровадження нових шарів, легування, тощо).

Таблиця 2.1

СЕ на основі кремнію [21]

Матеріал, Структура	$S_{2}$ , см <sup>2</sup>	$U_{OC}$ , мВ	$J_{SC,2}$ , мА/см <sup>2</sup>	$ff$ , %	КПД, %	Дата	Організація
1	2	3	4	5	6	7	8
c-Si	4.00	709	40.9	82.7	24.0	9/94	UNSW
c-Si	45.7	694	39.4	78.1	21.6	4/94	UNSW
c-Si	22.1	702	41.6	80.3	23.4	5/96	UNSW
mc-Si	1.00	636	36.5	80.4	18.6	12/91	Georgia Tech.
mc-Si	100	610	36.4	77.7	17.2	3/93	Sharp
tf-Si	240	582	27.4	76.5	12.2	3/95	Astro Power
tf-Si	4.04	699	37.9	81.1	21.1	8/95	UNSW
a-Si:H	1.06	864	16.66	71.7	10.3	10/90	Chronar
a-Si:H	0.99	886	17.46	70.4	10.9	9/89	Glass tech.
a-Si:H	1.00	887	19.4	74.1	12.7	4/92	Sanyo
a-Si:H	1.08	879	18.8	70.1	11.5	4/87	Solarex
ITO/c-Si/a-Si	1.0	644	39.4	79.0	20.0	9/94	Sanyo
a-Si:H	1.0	891	19.13	70.0	12.0	9/94	Solarex
p-a-Si:H	1.0	923	18.4	72.5	12.3	9/94	Fuji-Elect.
a-Si/a-Si/a-SiGe		2320	7.3	73.0	12.4	9/94	Sumitomo
a-Si:H	1.0	887	19.4	74.1	12.7	9/94	Sanyo
a-C/a-SiML/ a-SiC/a-Si	1.0	936	19.6	71.8	13.2	9/94	Mutsui-Toatsu
a-C/a-Si/a-SiC/a-Si	1.0	909	19.8	73.3	13.2	9/94	Mutsui-Toatsu
ITO/a-Si:H/a-SiGe:H	0.28	1621	11.72	65.8	12.5	1/92	USSC/Cannon
a-Si/κ-Si	0.03	1480	16.2	63.0	15.0	9/94	Osaka Univ.
a-SiC/a-Si	1.0	1750	8.16	71.2	10.2	9/94	Solarex
a-Si/a-Si	1.0	1800	9.03	74.1	12.0	9/94	Fuji
a-SiC/a-SiGe/ a-SiGe	1.0	2290	7.9	68.5	12.4	9/94	Sharp
a-Si/a-Si/a-SiGe	1.0	2550	7.66	70.1	13.7	9/94	ECD/Sovonics
p-a-SiO:H/ a-Si:H/n-a-Si:H	1.0	899	18.8	74.0	12.5	9/94	Fuji-Elect.

### 2.3 Фотоперетворювачі на основі напівпровідникових з'єднань $A^{III}B^V$

$A^{III}B^V$  напівпровідникові з'єднання, такі як GaAs, GaAlAs, GaInAsP, InAs, InSb, InP мають майже ідеальні фізико-технологічні характеристики для фотовольтаїчного перетворення сонячного випромінювання. Єдиним їх обмеженням для широкого використання в якості поглинаючого шару у СЕ є їх висока собівартість. На основі даного класу матеріалів формуються як одноперехідні, так і багатоперехідні СЕ (рис. 2.3).

Поглинаючі шари  $A^{III}B^V$  напівпровідників звичайно отримують шляхом осадження з метал-органічних парів (MOCVD). Даний процес забезпечує добру контрольованість та відтворюваність при виробництві СЕ з великою площею.

Крім того, на даний час застосовують такі методики отримання, як метод молекулярно-променевої епітаксії (МВЕ), бокова епітаксійна плівкова технологія (CLEEFТ) [24]. Як правило, процес нарощування відбувається на підкладку з GaAs. Для оптимізації параметрів СЕ використовується широкий спектр напівпровідникових з'єднань  $A^{III}B^V$  в різних комбінаціях, однак найбільш часто використовуються GaAs и InP. У нанесені плівки є можливим впровадження домішок інших ІІІ-валентних металів.

СЕ на основі напівпровідників типу  $A^{III}B^V$  мають товщину до 210 мкм, що суттєво збільшує витрати матеріалів у порівнянні з іншими тонкоплівковими матеріалами. Для компенсації підвищеної собівартості виявляється можливим збільшення ККД СЕ за рахунок створення багатоперехідних приладів, де комбінуються поглинальні шари з малою та великою ширинами забороненої зони, та використання концентраторних систем з лінз або дзеркал. Тим не менше, не зважаючи на доволі високе значення ККД СЕ на основі з'єднань  $A^{III}B^V$  не знайшли широкого застосування у наземних умовах, так як вони не витримують конкуренції з СЕ на основі кристалічного або аморфного кремнію.

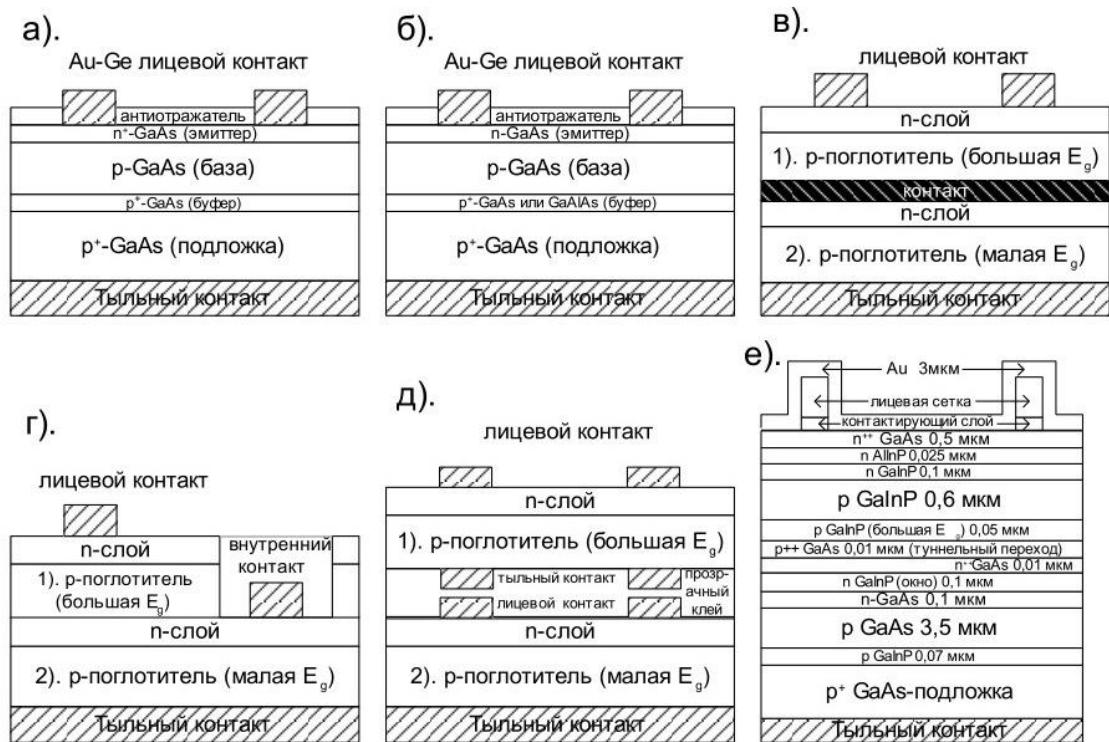


Рис. 2.3. Типи конструкцій СЕ на основі напівпровідникових з'єднань  $A^{III}B^V$ : а – гомогенний перехід; б – гетерогенний перехід; в – двоперехідний СЕ з двома виводами; г – двоперехідний СЕ з трьома виводами; д - г – двоперехідний СЕ з чотирма виводами; е – СЕ на основі ГП GaAs/InP [21].

Дані про деякі СЕ на основі з'єднань  $A^{III}B^V$  приведені в таблиці 2.2. У виробництві  $A^{III}B^V$  СЕ беруть участь наступні фірми: PVI, Amonix, Entech, Spectrolat, Sunpower. Їх космічні СЕ демонструють середню ефективність у 30 %, а модулі - до 17 %, що є найкращим показником серед фотогальванічних напівпровідникових перетворювачів світлового випромінювання [24]. В силу доброї вивченості  $A^{III}B^V$  напівпровідників та методів їхотримання навряд чи можна очікувати суттєвого прориву у технології виробництва  $A^{III}B^V$  СЕ. Для підвищення рівня ККД СЕ  $A^{III}B^V$  та, відповідно, зниження собівартості електричної енергії, необхідні зміни в їх конструкції (впровадження нових шарів), що призведе до суттєвого ускладнення технології виробництва та підвищення виробничих затрат.

Таблиця 2.2

СЕ на основі напівпровідникових з'єднань типу АШВ<sup>v</sup>

Матеріал, Структура	$S_2$ , см <sup>2</sup>	$U_{OC}$ , мВ	$J_{SC,2}$ , мА/см <sup>2</sup>	$ff$ , %	ККД, %	Дата	Органі- зація	Комен- тар
1	2	3	4	5	6	7	8	9
GaAlAs- GaAs	4.003	1035	27.57	85.3	24.3	3/89	Stanford Univ.	
GaAs	4.00	1011	27.55	83.8	23.3	11/89	Sun Power	
GaAlAs- GaAs	3.91	1022	28.17	87.1	25.1	3/90	Kopin	
GaAs	16.00	4034	6.55	79.6	21.0	4/90	Kopin	
GaAs	0.25	1018	27.56	84.7	23.8	3/89	Spire/ Purdue Univ.	МВЕ
GaAlAs- GaAs	0.25	1029	27.89	86.4	24.8	3/89	Spire	
InP	4.02	878	29.29	85.4	21.9	4/90	Spire	
GaAs-Ge	0.25	1190	23.8	84.9	24.1	11/88	Spire	
GaAs	16.14	1035	26.9	85.4	24.2	4/92	Spire	
GaAl- As/GaAs	0.5	2403	13.96	83.4	17.6	3/89	Varian	
GaAs	1000	531	13.78	83	11.3	3/89	Varian	2 вив.
GaAlAs- InP/InAs	4.00	1045	27.6	84.5	24.4	3/89	Varian	
GaAlAs- InP/InAs	0.31	876	28.7	82.9	20.9	8/90	Varian	
GaInP/ GaAs	0.25	2385	13.99	88.5	29.5	6/93	NREL	
GaInP- GaAs	0.25	1049	28.5	84.4	25.3	12/89	NREL	
GaInP/ GaAs	4.00	2488	14.22	85.6	30.3	4/96	Japan Energy	
GaAs	0.25	1154	4988	86.4	27.6	5/91	Spire	
GaAs/Si	0.250	1065	5911	80.2	21.3	5/91	Spire	
InP	0.0746	959	1059	87.3	24.3	1/91	NREL	
GaInAsP 1.15 eB	0.0746	899	6343	82.5	27.5	2/91	NREL	
GaInP/GaAs	0.103	2663	2320	86.9	30.2	12/94	NREL	
GaAs GaInAsP	0.0511 0.0534	1096 626	990.3 556.7	83.5 80.7	23.7 7.1	10/9 0	NREL	
InP GaInAs 0.75 eB	0.0634 0.0662	973 445	1414 1312	83.8 75.7	22.9 8.9	8/90	NREL	

## 2.4. СЕ на основі напівпровідникового з'єднання CdTe

Дослідження CdTe з позицій його подальшого використання у фотовольтаїці почалося з 60-х років ХХ-го століття. Даний матеріал має значення ширини забороненої зони 1,5 еВ та достатньо високий коефіцієнт поглинання та може бути використаний у вигляді тонких плівок, достатніх для інтенсивного поглинання світла [21]. Серед різних типів СЕ на основі CdTe досліджувались прилади з гомогенним ГП, бар'єром Шотткі, а також ГП у поєднанні з с  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , CdS та ІТО (прозорим струмопровідним оксидом – суміш оксидів індію та олова). Найкращими з точки зору подальшого використання та удосконалення виявились *n*-CdS/*p*-CdTe СЕ (рис. 2.4) [21].

Підкладка (скло)
Оптичне вікно ІТО (1 мкм)
Буфер CdS (0,5 мкм)
Поглинаючий шар CdTe (1мкм)

Рис. 2.4. Структура СЕ на основі CdTe [21]

На даний час CdTe СЕ знаходяться у стадії розробки та створення пілотних ліній, виробничі потужності яких станом на 2014 р. склали більше 12 МВт за участі наступних фірм: Matsushita, First Solar, BP Solarex та інші. При цьому середня ефективність СЕ на основі CdTe складає 16 %, а модулів – до 9 % (таблиця 2.3). CdTe СЕ є достатньо перспективними з широкими можливостями для удосконалення та оптимізації технології виробництва та, відповідно, для зниження собівартості [21].

## Характеристики сонячних елементів на основі CdTe [21]

Матеріал, структура	$S_2$ см <sup>2</sup>	UOC, мВ	JSC, <sub>2</sub> мА/см <sup>2</sup>	FF, %	ККД, %	Органі- зація
ss/ITO/CdS/CdTe/ /Cu/Au	0.191	790	20.10	69.4	11.0	IEC
ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe	0.824	840	20.66	74.0	12.8	NREL
ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe	0.313	783	24.98	62.7	12.3	Photon Energy
ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe	0.3	788	26.18	61.4	12.7	Photon Energy
ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/HgTeGa	1.022	736	21.9	65.7	10.6	SMU
MgF <sub>2</sub> /ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/ CdTe/C/Ag	1.047	843	25.09	74.5	15.8	Univ. South Florida
ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe/Ni	1.068	767	20.93	69.6	11.2	AMETEX
ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe	0.08	745	22.1	66.0	10.9	Georgia Tech.
MgF <sub>2</sub> /ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/ /CdTe	1.115	828	20.9	74.6	12.9	Solar Cells Inc.
Ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe/ /Cu/Au	0.114	815	17.61	72.8	10.4	Univ. Toledo
CdTe		807			12.7	BP Solar

## ВИСНОВКИ

1. У результаті огляду літературних джерел, було встановлено що дана тема є актуальною, але є необхідним провести аналіз літературних джерел та обрати матеріали для фотоперетворювачів високої ефективності з добре контрольованими характеристиками.

2. В ході огляду літературних джерел за метою дослідження даної роботи було встановлено, що найбільш вивченими та максимально технологічно впровадженими на даний час є сонячні елементи на основі монокристалів та полікристалів кремнію.

3. Було визначено, що СЕ на основі кремнію мають такі обмеження, як товщина поглинального шару та непрямо зонність матеріалу, які викликають підвищене використання хімічно чистого кремнію, що є негативним ефектом.

4. Було встановлено, що використання в якості поглинальних шарів напівпровідникових з'єднань типу CdTe мають перспективу подальшого використання, так як цей матеріал є прямо зонним, тому для виготовлення поглинаючого шару достатньо товщини в декілька мкм.



**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Adachi S. Properties of group –IV, III-V and II-VI semiconductors / S. Adachi – Chichester, United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd, 2005.– 387 p.
2. Green M.A. Third generation photovoltaics: ultra-high conversion efficiency at low cost / M.A. Green // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2001. - Vol. 9. - P. 123–135.
3. Diehl W. Thin film solar cell technology in Germany / W. Diehl [et al] // Surface & Coating Technology. – 2005. – Vol. 193, № 1-3. – P. 339-334.
4. Garozzo M. The Italian 10,000 roof-top program / M. Garozzo [et al] // Proceedings of the 2nd World Conf. & Exhib. Photovolt. Solar Energy, Vienna, 6-10 July 1998 /München: WIP, 1998. - P. 326-329.
5. Hänel A. Germany's largest solar initiative leads PV market expansion / Hänel [et al] // Proceedings of the 2nd World Conf. & Exhib. Photovolt. Solar Energy, Vienna, 6-10 July 1998 / München: WIP, 1998. - P. 375-381.
6. Vlek F. 1 MW decentralized and building integrated PV system in a new housing area of the city of Amersfoort, the Netherlands / F. Vlek, T. Schoen, A. Iliceto // Proceedings of the 2nd World Conf. & Exhib. Photovolt. Solar Energy, Vienna, 6-10 July 1998 / München: WIP, 1998. - P. 395-399.
7. Schock H.W. CIGS-based solar cells for the next millennium / H.W. Schock, R. Noufi // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2000. - Vol. 8. - P. 151–160.
8. Mahawela P. II–VI compounds as the top absorbers in tandem solar cell structures / P. Mahawela [et al] // Materials Science and Engineering. – 2005. - Vol. B 116. – P. 283–291.
9. Green M.A. Crystalline and thin film silicon solar cells: state of the art and future potential / M.A. Green // Solar Energy. – 2003. – Vol. 74. – P. 181-198.
10. Rechid J. Characterising superstrate CIS solar cells with electron beam induced current / J. Rechid [et al] // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 198-202.

11. Lincot D. Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition / D. Lincot [et al] // Solar Energy. – 2004. – Vol. 77. P. 725–737
12. Yoodee K. Effect of *p-d* hybridization in the valence bands of I-III-VI<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors / K. Yoodee, J.C. Woolley, V. Sa-Yakanit // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 30, № 10. – P. 5904–5915.
13. Brandhorst H.M. Terrestrial solar cell calibration and measurement procedures / H.M. Brandhorst // Proceedings of the Inter. Photovoltaic Solar Energy Conf., Luxemburg, 26-29 May 1977 / Reidel Publ. Co.: Dordrecht-Boston, 1978. – P. 745–753.
14. Мосс Т. Полупроводниковая оптоэлектроника / Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис; пер. с англ. А.А. Гиппиуса, А.Н. Ковалёва под ред. С.А. Медведева. – М.: Мир, 1976. – 431 с.
15. Мартынов В.Н. Полупроводниковая оптоэлектроника / В.Н. Мартынов, Г.И. Кольцов. – М.: МИСИС, 1999. – 400 с.
16. Рейкви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / К. Рейкви; пер. с англ. В.В. Высоцкой [и др.]; под ред. С.Н. Горина. – М.: Мир, 1984. – 475 с.
17. Сердюк В.В. Фотоэлектрические процессы в полупроводниках / В.В. Сердюк, Г.Г. Чемересюк, М. Терек. – Киев – Одесса: Вища школа, 1982. – 151 с.
18. Thwaites M.J. Observation of energy transition from lower valence band state in CuGaSe<sub>2</sub> / M.J. Thwaites, R.D. Tomlinson, M.J. Hampshire // Sol. St. Commun. – 1978. – Vol. 27, № 7. – P. 727–728.
19. Bodnar I.V. Composition dependence of the band gap of CuInS<sub>2</sub>XSe<sub>2</sub>(1-X) / I.V. Bodnar, B.V. Korzun, A.I. Lukomskii // Phys. Stat. Sol. (b). – 1981. – Vol. 105, № 2. – P. K143–K145.
20. Аверкиева Г.К. Положительное кристаллическое расщепление в CuInSe<sub>2</sub> / Г.К. Аверкиева, Г.А. Медведкин, А.А. Яковленко // ФТП. – 1983. – Т. 17, № 11. – С. 2081–2084.

21. Гременок В.Ф. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов / В.Ф. Гременок, М.С. Тиванов, М.В. Залесский. – Минск. – Изд-во БГУ. – 2007. – 233 с.
22. Devaney W.E. Structure and properties of high efficiency of semiconductor compounds ZnO/CdZnS/CuInGaSe<sub>2</sub> solar cells / W.E. Devaney [et al] // IEEE Transaction on Electron Devices. – 1990. – Vol. 37, № 2. – P. 428–432.
23. Ryzhikov V. Luminescence of ZnSe based scintillation crystals under selection excitation / V. Ryzhikov, G. Tamulaitis, N. Starzhinskiy [et al] // Functional Materials. – 2002. – V. 9, № 4. – P. 631 – 635.
24. Zweigart S. Studies of the growth mechanism of polycrystalline CuInSe<sub>2</sub> thin films prepared by sequential process / S. Zweigart [et al] // J. Crystal Growth. – 1995. – Vol. 146. – P. 233–238.