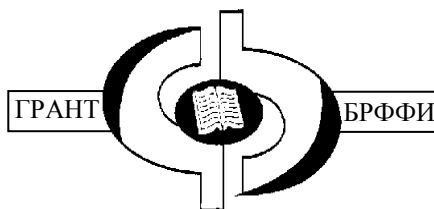




**В.Ф. Гременок  
М.С. Тиванов  
В.Б. Залесский**

**СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ  
НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ  
МАТЕРИАЛОВ**

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ**  
**ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ**  
**ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА И**  
**ПОЛУПРОВОДНИКОВ**



**В. Ф. Гременок, М. С. Тиванов, В. Б. Залесский**

**СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ**  
**ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Минск**  
**«Издательский центр БГУ»**  
**2007**

УДК 621.382:621.315.592

**Гременок В. Ф.** Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов / В. Ф. Гременок, М. С. Тиванов, В. Б. Залесский. – Минск: Изд. Центр БГУ, 2007. – 222 с. ил., табл. – ISBN 985-476-443-5.

В коллективной монографии представлены наиболее важные результаты достижений последних лет по основным проблемам полупроводниковой гелиоэнергетики. В издании изложены не только теоретические аспекты той или иной проблемы, но и описаны технологии получения и конструкции полупроводниковых солнечных элементов и действующих модулей, а также показаны перспективы внедрения фотопреобразователей в практику.

Книга будет полезна специалистам, работающим в области полупроводникового приборостроения и тонкоплёночной электроники, а также студентам и аспирантам соответствующих специальностей.

Табл. 21. Ил. 59. Библиогр.: 293 назв.

#### **Рецензенты:**

Член-корреспондент Национальной Академии Наук Беларуси,  
доктор технических наук, профессор *Ф.П. Коршунов*  
Доктор физико-математических наук, профессор *А. К. Федотов*

#### **Рекомендовано**

Ученым советом ОИФТТП НАН Беларуси  
30 января 2007 г., протокол № 1

#### **Печатается**

По решению Редакционно-издательской комиссии НАН Беларуси

#### **Издано при поддержке**

Объединенного института физики твердого тела и полупроводников НАН  
Беларуси  
Отделения физики, математики и информатики НАН Беларуси и  
Белорусского фонда фундаментальных исследований

ISBN 985-476-443-5

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b>	5
<b>Глава 1 Анализ тенденций развития гелиоэнергетики в мире и её перспективы для Республики Беларусь</b>	
1.1 Основные предпосылки поиска альтернативных и нетрадиционных источников энергии	11
1.2 Потенциальные возможности использования солнечной энергии в условиях Республики Беларусь	14
1.3 Общая характеристика тенденции развития гелиоэнергетики	23
1.4 Современный рынок фотоэлектрических модулей	29
<b>Глава 2 Преобразование солнечного света</b>	
2.1 Природа и спектральный состав солнечного света	35
2.2 Непрямое энергетическое преобразование солнечного света	38
2.3 Теоретические аспекты фотовольтаики (прямое энергетическое преобразование солнечного света)	40
2.3.1 Механизмы поглощения света в полупроводнике	40
2.3.2 Фотовольтаический эффект в <i>p-n</i> -переходе	44
2.3.3 Эквивалентная схема и вольт-амперная характеристика солнечного элемента	47
2.3.4 Эффективность преобразования (КПД) солнечного элемента	52
2.3.5 Влияние на КПД температуры и уровня освещённости	53
2.3.6 Влияние на КПД последовательного и параллельного сопротивлений	55
2.3.7 Спектральная чувствительность солнечного элемента	56
2.3.8 Материалы для формирования фотопреобразователей	60
2.3.9 Некоторые аспекты метрологии солнечных элементов	64
<b>Глава 3 Обзор основных типов солнечных элементов на основе полупроводниковых материалов</b>	
3.1 Классификация	78
3.2 Основные параметры и характеристики солнечных элементов и модулей	79
3.3 Фотопреобразователи на основе кремния	82
3.3.1 Кристаллический кремний	82
3.3.2 Тонкоплёночные солнечные элементы на основе аморфного кремния	85

3.4	Фотопреобразователи на основе полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$	89
3.5	Тонкоплёночные CdTe солнечные элементы	92
3.6	Солнечные элементы на основе многокомпонентных соединений со структурой халькопирита	94
<b>Глава 4 Солнечные элементы на основе <math>CuInSe_2</math> и родственных материалов</b>		
4.1	Подложка	98
4.2	Тыльный контакт	102
4.3	Поглощающий слой	105
4.3.1	Особенности кристаллической и зонной структур полупроводниковых соединений $A^I B^{III} C^{VI}_2$	105
4.3.2	$CuInSe_2$ и родственные материалы	112
4.3.3	Способы синтеза плёнок соединений $A^I B^{III} C^{VI}_2$	118
4.4	Буферный слой	142
4.5	Лицевой контакт	146
4.6	Антиотражающее покрытие	148
4.7	Пути повышения КПД солнечных элементов на основе $Cu(In,Ga)Se_2$	148
4.8	Сравнительная характеристика модулей солнечных элементов	150
<b>Глава 5 Методы исследований солнечных элементов</b>		
5.1	Сканирующая зондовая микроскопия (SPM)	157
5.2	Рентгеновские исследования	160
5.3	Электронный микроанализ	164
5.4	Сканирующая электронная микроскопия (SEM)	166
5.5	Спектроскопическая эллипсометрия	167
5.6	Исследование оптических свойств	170
5.7	Измерение удельного и поверхностного сопротивления тонких плёнок 4-зондовым методом	173
5.8.	Просвечивающая электронная микроскопия (TEM)	178
5.9	Электронная оже-спектроскопия	181
5.10	Масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS)	183
5.11	Фотолюминесценция (PL)	184
5.12	Сканирующая лазерная микроскопия (LBIC)	185
<b>Заключение</b>		188
<b>Обозначения и сокращения</b>		190
<b>Литература</b>		197
<b>Приложение</b>		216

## ВВЕДЕНИЕ

Рост энергопотребления является одной из наиболее характерных особенностей деятельности современного человечества. До недавнего времени развитие энергетики не встречало принципиальных трудностей, поскольку увеличение производства энергии происходило в основном за счет увеличения добычи полезных ископаемых (природный газ, нефть, уголь), достаточно удобных в потреблении. К настоящему времени более 75 % электроэнергии вырабатывается за счёт сжигания минерального и органического топлива. Однако энергетика уже сегодня столкнулась с ситуацией истощения своей традиционной сырьевой базы. Одной из причин этого явилось ограниченность ископаемых энергетических ресурсов. Кроме того, нефть, газ и уголь являются также ценнейшим сырьем для интенсивно развивающейся химической промышленности. Сохранять высокие темпы развития энергетики путем использования лишь традиционных ископаемых источников энергии становится всё труднее.

Атомная энергетика в последнее время также столкнулась со значительными трудностями, связанными, в первую очередь, с необходимостью резкого увеличения затрат на обеспечение безопасности работы ядерных объектов.

Загрязнение окружающей среды продуктами сгорания и переработки ископаемых источников энергии, главным образом угля и ядерного топлива, является причиной ухудшения экологической обстановки на Земле. Уже при современных масштабах производства энергии возможны необратимые опасные изменения климата.

Подобными обстоятельствами определяется возрастающий интерес к возобновляемым источникам энергии, широкое использование которых в будущем не приведет к нарушению экологического баланса Земли [1,2]. Когда речь заходит об энергетике, базирующейся на возобновляемых источниках энергии (альтернативной энергетике), то в первую очередь упоминают именно солнечную энергетику. Это не удивительно: интегральный поток солнечного излучения, входящего в атмосферу Земли, составляет величину около  $2 \cdot 10^{17}$  Вт. В то время как суммарная установленная мощность всех электростанций мира не превышает  $3 \cdot 10^{12}$  Вт, т.е. почти в 100 тысяч раз меньше.

Внимание ученых и специалистов уже давно привлечено к разработке эффективных средств преобразования солнечной энергии в электрическую. Использование этого вида энергии не связано с загрязнением окружающей среды и нарушением теплового баланса пла-

неты. Повышенный интерес к фотоэлектрическому методу преобразования энергии обусловлен реальной возможностью создания стабильных в эксплуатации, дешевых и высокоэффективных солнечных элементов (СЭ). С этих позиций преобразователи солнечной энергии в электрическую имеют как свои преимущества, так и недостатки.

Среди основных преимуществ СЭ выделим:

- прямое преобразование солнечной энергии в электричество;
- неограниченность запаса солнечной энергии;
- децентрализованное производство энергии, что позволяет исключить создание линий электропередач;
- отсутствие вредных выбросов в окружающую среду;
- возможность размещения на различных конструкциях строений (стены, крыши);
- высокая надёжность;
- не имеют движущихся частей, что упрощает обслуживание, снижает стоимость и увеличивает срок службы (вероятно, он будет достигать порядка сотни лет – проблема не в самих преобразователях, а в герметизирующих материалах);
- не требуют высокой квалификации обслуживающего персонала;
- пригодны для создания установок практически любой мощности.

К основным недостаткам СЭ можно отнести:

- зависимость уровня вырабатываемой энергии от времени суток и степени освещённости, что требует принятия дополнительных мер для накопления электроэнергии от СЭ и её последующего использования в тёмное время суток и в условиях недостаточной освещённости;
- высокая себестоимость СЭ и получаемой электроэнергии.

Исходя из перечисленных преимуществ и недостатков, можно утверждать, что уже сегодня применение солнечной энергии является экономически рентабельным в некоторых специфических областях энергетики, где необходимо производство относительно небольшого количества электроэнергии [1,3]:

- в районах, удалённых от энергосети (удалённые населённые пункты, экспедиции, навигация, космические спутники и т.д.);
- работа небольших электронных устройств с автономным питанием (автоматические пункты системы связи, системы метеонаблюдений, системы наблюдения и контроля движения на автострадах, навигационные и сигнальные знаки и т.д.);
- экологически чистые электростанции в курортных районах.

Однако широкое внедрение солнечной энергетики возможно лишь при существенном снижении стоимости электроэнергии, полученной за счет преобразования энергии солнечного излучения [3,4]. Для экономической эффективности фотопреобразования с помощью солнечных модулей в наземных условиях необходимы дешевые устройства, обеспечивающие собирание света, и преобразователи энергии, обладающие высоким КПД. При создании батарей плоской конструкции таким требованиям удовлетворяют полупроводниковые фотопреобразователи.

Авторы благодарны всем, кто способствовал написанию и изданию этой книги. Прежде всего, сотрудникам лаборатории физики полупроводников Объединенного института физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси и лаборатории твердотельных преобразователей излучений Института электроники НАН Белоруссии. Особая благодарность О. В. Ермакову за помощь в оформлении рукописи.



## ГЛАВА 1

### АНАЛИЗ ТЕНДЕНЦИЙ РАЗВИТИЯ ГЕЛИОЭНЕРГЕТИКИ В МИРЕ И ЕЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ДЛЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Ограниченность природных ресурсов на земном шаре и постепенное их истощение, а также ухудшающаяся экологическая обстановка вызывают необходимость поиска новых путей энергообеспечения, в том числе с использованием нетрадиционных и возобновляемых источников энергии (НВИЭ).

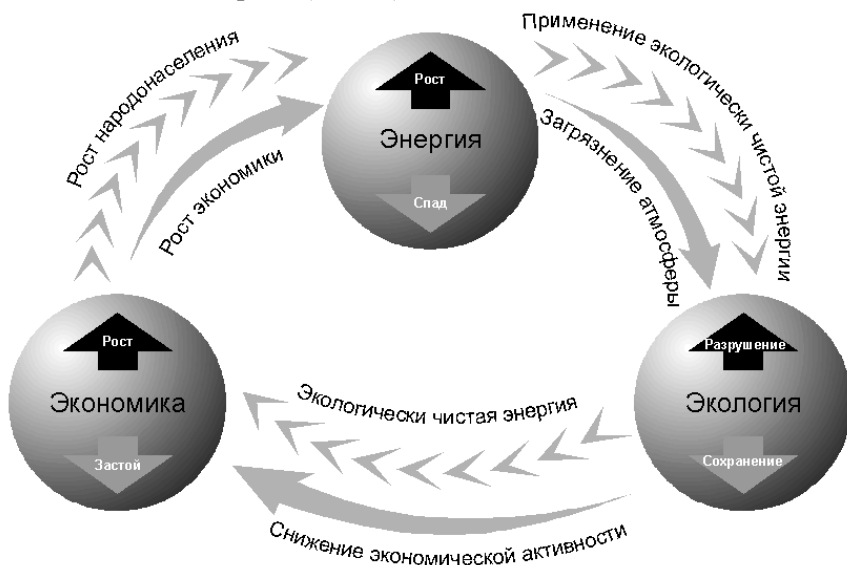


Рисунок 1.1 - 3Э-трилемма развития энергетики [2,5]

Развитие энергетики, следовательно, и всей современной цивилизации, может быть проиллюстрировано так называемой 3Э-трилеммой [2,5] (рисунок 1.1). При развитии цивилизации для активизации экономического развития (Э: Экономика) необходимо увеличивать расход (и производство) энергии (Э: Энергетика). К такому же результату ведёт и имеющий место в настоящее время общий мировой рост численности населения. Однако это создает экологические проблемы (Э: Экология) за счёт увеличения уровня загрязнения окружающей среды. И наоборот, если принимаются меры, направленные на снижение вредных выбросов, то это тормозит развитие экономики. Единст-

венным способом разрешения этой трилеммы является развитие экологически чистых технологий производства энергии.

Европейская комиссия по энергетике приводит данные, что

- уровень загрязнения окружающей среды пропорционален уровню энергопотребления. Темпы роста энергопотребления в мире таковы: 1992 г. – 511 млн. усл. ед., 2000 г. – 582 млн. усл. ед., 2010 г. – 635 млн. усл. ед.;
- при наблюдаемом темпе роста энергопотребления к 2050 году возможна мировая энергетическая катастрофа.

Из всех нетрадиционных и возобновляемых источников энергии самым крупным потенциалом обладает солнечная энергия. На рисунке 1.2 наглядно продемонстрировано, какую часть поверхности Земли необходимо занять солнечными элементами, чтобы удовлетворить нынешний уровень энергопотребления всей планеты [2]. Установлено, что энергия, получаемая Землей от Солнца за один час, равна общему количеству энергии, потребляемой людьми в год.



**Рисунок 1.2** - Для удовлетворения энергетических потребностей современной цивилизации достаточно использования фотовольтаических модулей общей площадью  $800 \times 800$  км [2]

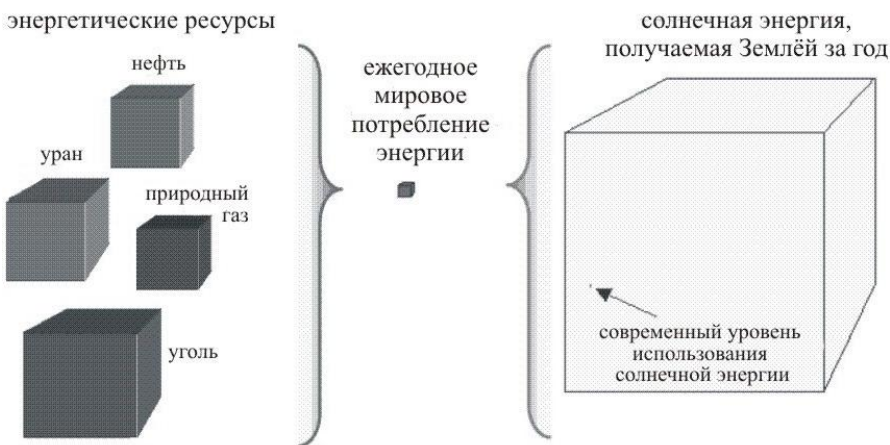
Ряд факторов обуславливает повышенное внимание развитию энергетики на основе использования излучения Солнца:

## 1. Экологическая безопасность.

В результате сгорания ископаемого топлива образуются различные токсичные газы, которые оказывают существенное влияние на окружающую среду. При использовании же солнечной энергии отработанных газов не возникает.

## 2. Неограниченность запаса солнечной энергии.

Запасы многих топливных ресурсов на Земле ограничены (рисунок 1.3) [2,6-8]. Подсчитано, что месторождения нефти будут разработаны в течение следующих 43 лет, угля – в течение 174 лет, природного газа – в течение 56 лет, урана – 66 лет. Но солнечная энергия будет существовать на протяжении всей жизни человечества.



**Рисунок 1.3** - Энергетические ресурсы и потребление энергии [2,6]

Возможная установленная мощность фотоэлектрических станций составляет 1200 ТВт. Техничко-экономические показатели солнечных энергетических установок (СЭУ) определяются, прежде всего, параметрами и стоимостью солнечных элементов. Мировое производство гелиоэлектрических систем в 1997 году составило 96 МВт при спросе на рынке, равном 160 МВт, уже 2005 году дефицит составил более 200 МВт. По прогнозам такие темпы роста дефицита ожидают нас и в ближайшее время. Такое состояние рынка сбыта характеризуется не иначе как неограниченный спрос.

**Республика Беларусь** собственными природными запасами обеспечивает около 15 – 18 % своих потребностей в топливно-энергетических ресурсах. Недостающее количество топлива и энергии поставляется из России и других стран, на что расходуется ежегодно

1.7 – 2.0 млрд. долларов США. В связи с этим для Республики Беларусь чрезвычайно актуален вопрос поиска собственных экологически чистых источников энергии.

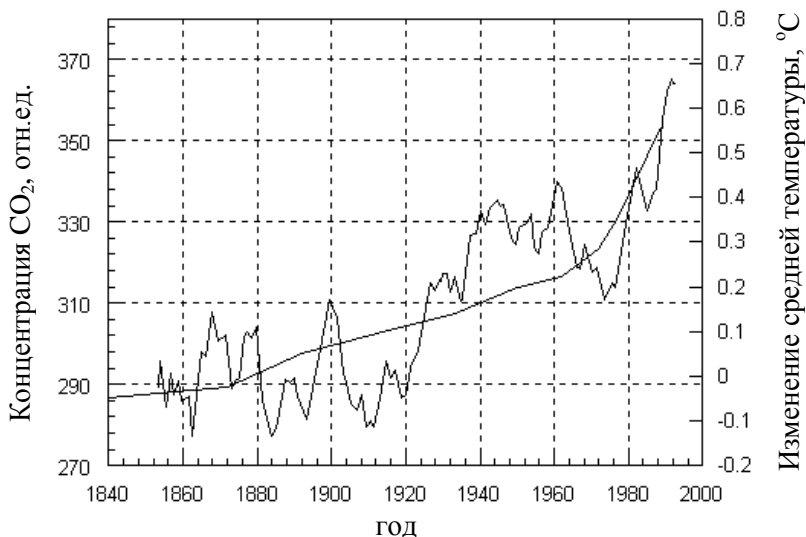
Актуальны ли проблемы развития солнечной энергетики для Республики Беларусь? Проведем несложный расчет [9]. Возьмем среднегодовое значение мощности солнечного излучения  $0.12 \text{ кВт/м}^2$  (такое значение зарегистрировано для Могилева). Расчёт показывает, что если СЭ расположить с наклоном  $30 - 40^\circ$  к югу, то величина среднегодовой мощности солнечного излучения будет повышена до  $0.15 \text{ кВт/м}^2$ . Даже при эффективности СЭ, равной 10 %, за год с  $1 \text{ м}^2$  может быть получено  $0.15 \cdot 0.1 \cdot 24 \cdot 365 = 131.4$  кВт-часов электроэнергии. Это означает, что для покрытия годовой потребности Беларуси в электроэнергии, никогда не превышавшей 50 млрд. кВт-часов, необходимо установить солнечные батареи на площади  $380 \text{ км}^2$  (менее 0.2 % территории республики). Проведенный предварительный анализ возможности использования НВИЭ показал, что Республика Беларусь располагает существенной сырьевой базой, составляющей по оценкам ряда специалистов 12 – 20 млн. т.у.т. в год. Структура его выглядит следующим образом: солнечная энергия – 37.2 (%); энергия органических отходов (биомасса) – 27.4 (%); энергия ветра – 7.0 (%); вторичные ресурсы – 15.7 (%); энергия редуцированного природного газа – 1.9 (%); энергия рек и водотоков – 0.8 (%).

## 1.1 ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОСЫЛКИ ПОИСКА АЛЬТЕРНАТИВНЫХ И НЕТРАДИЦИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Основным методом выработки электроэнергии в мире в настоящее время по-прежнему остается достаточно архаичное и расточительное сжигание угля, торфа, жидкого и газообразного углеводородного топлива для выработки пара, приводящего в действие турбину электрогенератора. При сжигании ископаемого органического топлива происходит выделение углекислого газа и более токсичных соединений углерода, а также целого ряда других опасных соединений.

Как считают многие специалисты в области климатологии и метеорологии, повышение содержания углекислого газа в атмосфере, в частности, непосредственно ответственно за глобальное потепление, обусловленное парниковым эффектом. В развитых странах выделяемый при сжигании органического топлива углекислый газ составляет 75 % от общего количества парниковообразующих газов, и значительная его часть выбрасывается электростанциями [1]. На рисунке 1.4

можно видеть тесную корреляцию между ростом концентрации атмосферной двуокиси углерода и средней температурой в северном полушарии [9,10]. В сентябре 1995 года около 2500 ученых-синоптиков, входящих в Межправительственный совет по изменению климата (IPCC) объявили, что Земля вступила в период климатической нестабильности, который, вероятно, вызовет "широкомасштабные экономические, социальные и природные изменения в следующем столетии". В отчете утверждается, что продолжающиеся выбросы парниковообразующих газов и аэрозолей могут вызвать продолжительные засухи, наносящие ущерб урожаю в континентальных внутренних областях, появление новых и возврат прежних заболеваний, возникновение ураганов чрезвычайной разрушительной силы и повышение уровня моря, что может привести к затоплению островных государств и низколежащих береговых полос на континентах, и даже к тектоническим сдвигам с сопутствующими землетрясениями и другими природными катастрофами.



**Рисунок 1.4** - Корреляция между ростом концентрации двуокиси углерода в атмосфере (монотонная кривая) и увеличением средней температуры в северном полушарии (ломанная кривая)

Другой аспект проблемы – экономический. Беларусь является импортером как готовой электроэнергии, так и органического топлива, используемого для выработки электроэнергии на тепловых элек-

тростанциях. Так, например, в 1997 году суммарное потребление энергоресурсов в Беларуси составило 34.9 млн. т.у.т. (т.е.  $2.8 \cdot 10^{11}$  кВт-час выработанной электроэнергии). В объёме всего импорта республики доля энергоресурсов в денежном выражении достигает 60 процентов и составляет около 2 млрд. долларов США ежегодно [9]. Доля собственных топливно-энергетических ресурсов в общем балансе республики равна 14 процентам от валового их потребления.

Беларусь находится практически в центре европейского региона, в наибольшей степени ответственного за загрязнение атмосферы побочными продуктами промышленности, энергетики, транспорта и сельского хозяйства, а также наиболее подверженного возможным климатическим изменениям, что уже ощутимо сказывается, например, на сельскохозяйственном производстве. Установление несколько более теплого, но влажного климата в наших условиях, в отличие от Западной Европы, означает более холодное лето с большим количеством влаги в виде дождей и туманов. В то же время более теплую зиму с чередованием заморозков и оттепелей при большом количестве дождей и мокрого снега, с последующими весенними паводками, что неблагоприятно как для сельскохозяйственной, так и для различной производственной деятельности, коммуникаций и пр. Следует также учитывать, что через Беларусь проходят мощные топливные коммуникации в Западную Европу. Нельзя исключать вероятность их повреждения в результате стихийных бедствий, аварий или преднамеренных актов с катастрофическими экологическими последствиями. Более того, неизбежное истощение ископаемых топливно-энергетических ресурсов в обозримом будущем может создать дополнительные предпосылки для возникновения локальных вооружённых конфликтов за контроль над нефтяными и газовыми ресурсами и топливными магистралями, вследствие неравномерного распределения и доступа к этим ресурсам различных стран и организаций.

Таким образом, можно утверждать, что в настоящее время Беларусь вместе с другими европейскими странами должна быть наиболее заинтересована в разработке и применении, как у себя, так и в других, прежде всего соседних, странах альтернативных, экологически безопасных и эффективных источников электрической энергии.

## 1.2 ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ В УСЛОВИЯХ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

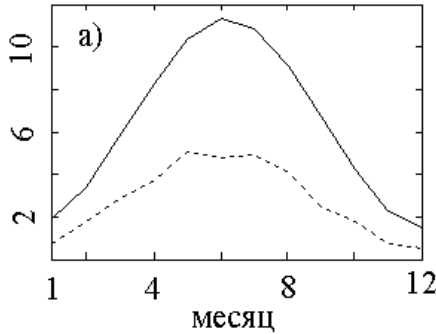
На территорию Беларуси за год поступает солнечная энергия суммарной величиной около  $3 \cdot 10^{14}$  кВт-часов, что эквивалентно 40 млрд. т.у.т. и более чем на три порядка величины превышает нынешнее общее потребление энергоносителей в государстве. В таблице 1.1 приведены сравнительные данные глобального солнечного потока для некоторых регионов планеты.

На рисунке 1.5 представлена годовая вариация среднесуточной солнечной энергии, падающей на один квадратный метр горизонтальной поверхности в центре Беларуси на входе в атмосферу и у поверхности Земли. Эти же величины для центральных районов Германии представлены на рисунке 1.6. Центральная Германия выбрана для сопоставления ввиду относительной близости солнечно-климатических условий с Беларусью, как это следует из таблицы 1.1.

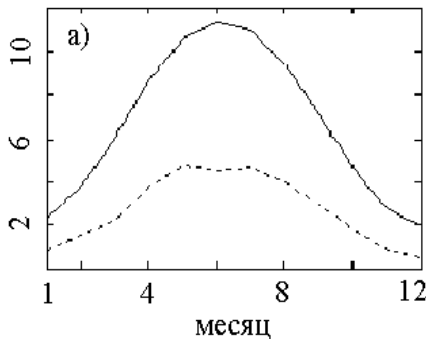
Таблица 1.1 - Глобальные параметры солнечного климата

Регион	Годовое количество солнечной энергии, падающей на квадратный метр горизонтальной площадки, кВт-час/м <sup>2</sup>		Относительная величина $E_S$	$E_S/E_0$
	На входе в атмосферу ( $E_0$ )	Среднее у поверхности ( $E_S$ )		
ОАЭ	3684	2435	1	0.66
Куба	3684	2325	0.95	0.63
Лос-Анджелес	3410	2121	0.87	0.62
Тунис	3337	1990	0.82	0.6
Греция	3252	1994	0.82	0.61
Китай восточный	3337	1839	0.76	0.55
Испания	3159	1778	0.73	0.56
Италия, Неаполь	3159	1747	0.72	0.55
Япония, Токио	3337	1655	0.68	0.5
США, Нью-Йорк	3159	1564	0.64	0.5
Швейцария	2969	1408	0.58	0.47
<b>Беларусь, центр</b>	<b>2655</b>	<b>1184</b>	<b>0.49</b>	<b>0.45</b>
<b>Беларусь, северо-запад</b>	<b>2655</b>	<b>1176</b>	<b>0.48</b>	<b>0.44</b>
Дания	2518	1176	0.48	0.47
Германия, центр	2764	1137	0.47	0.41
Финляндия, юг	2296	1124	0.46	0.49
Шотландия	2518	1049	0.43	0.42
Англия, Манчестер	2655	1015	0.42	0.38

В качестве примера максимальной солнечной освещенности на рисунке 1.7 приведены аналогичные параметры для Кубы. Графики на рисунках 1.5 – 1.7 построены с использованием базы данных NASA Langley Research Center, созданной в результате выполнения программы World Climate Research Program/Surface Radiation Budget (WCRP/SRB) [11,12].

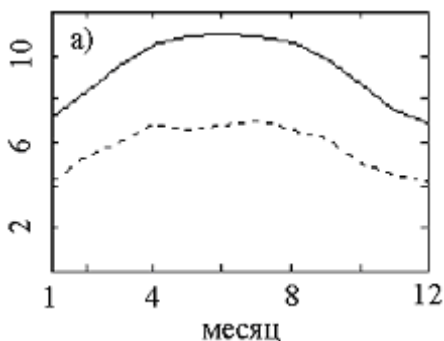


**Рисунок 1.5** - Годовая вариация интегрального среднесуточного потока для центральной Беларуси: сплошная линия – за световой день на квадратный метр горизонтальной площадки на входе в атмосферу (кВт-час/м<sup>2</sup>), пунктирная линия – за световой день на квадратный метр горизонтальной площадки у поверхности Земли (кВт-час/м<sup>2</sup>)



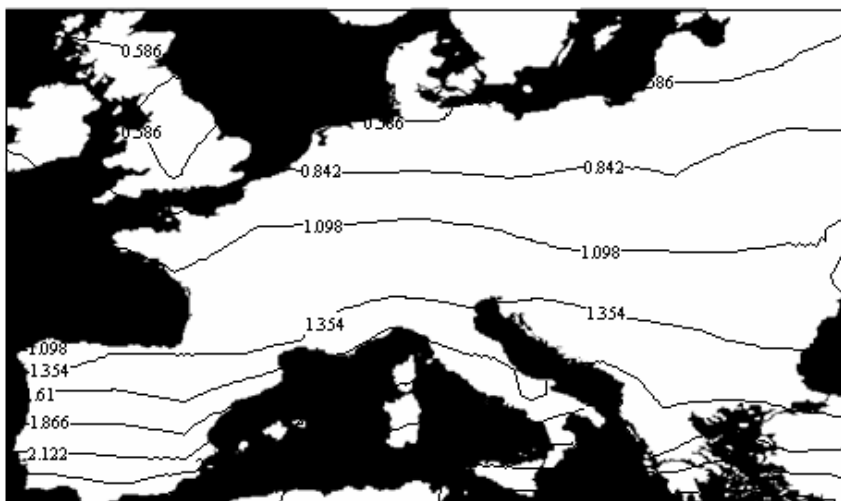
**Рисунок 1.6** - Годовая вариация интегрального среднесуточного потока для центральной Германии: сплошная линия – за световой день на квадратный метр горизонтальной площадки на входе в атмосферу (кВт-час/м<sup>2</sup>), пунктирная линия – за световой день на квадратный метр горизонтальной площадки у поверхности Земли (кВт-час/м<sup>2</sup>)



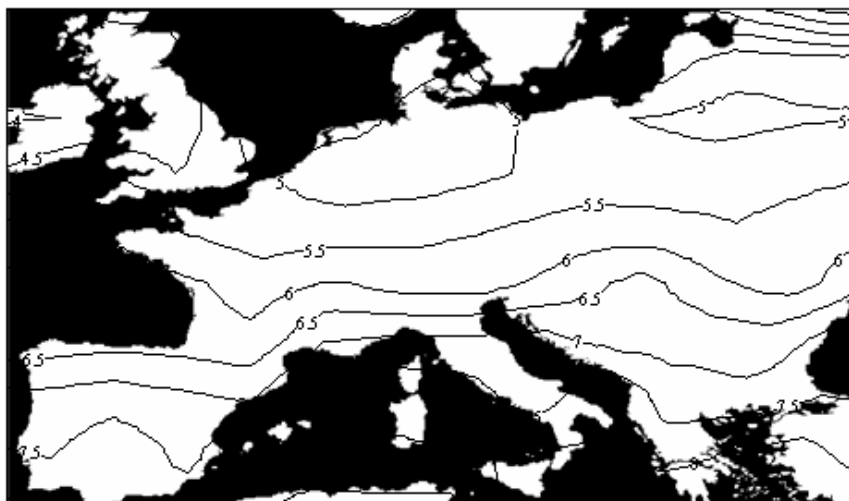


**Рисунок 1.7** - Годовая вариация интегрального среднесуточного потока для Карибского бассейна и Кубы: сплошная линия – за световой день на квадратный метр горизонтальной площадки на входе в атмосферу (кВт-час/м<sup>2</sup>), пунктирная линия – за световой день на квадратный метр горизонтальной площадки у поверхности Земли (кВт-час/м<sup>2</sup>)

На рисунках 1.8 и 1.9 представлены карты распределения светового потока и облачности центральноевропейского региона для зимнего и летнего сезонов. Как можно видеть, по параметрам облачности Беларусь находится даже в несколько более выгодном положении, нежели Германия, тем более Голландия и Великобритания, особенно в зимнее время. Ещё одно преимущество – более низкая средняя температура воздуха, что благоприятно сказывается на эффективности работы полупроводниковых солнечных элементов. Обусловлено это тем, что температурный коэффициент эффективности для полупроводниковых солнечных элементов имеет отрицательный знак. Например, специалисты Фотовольтаического Центра Сиднейского университета (Австралия) провели сравнительные испытания кремниевых солнечных элементов в Антарктиде на Южном полюсе [12]. Оказалось, что если для обычных условий эксплуатации (при 300 К) их эффективность составляла 23.5 %, то при  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$  (239 К) она повысилась до 25.9 %, т.е. примерно на 10 %. Соответственно, в условиях Беларуси при средней дневной температуре января  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  выигрыш в эффективности может достигать 6 - 7 %.

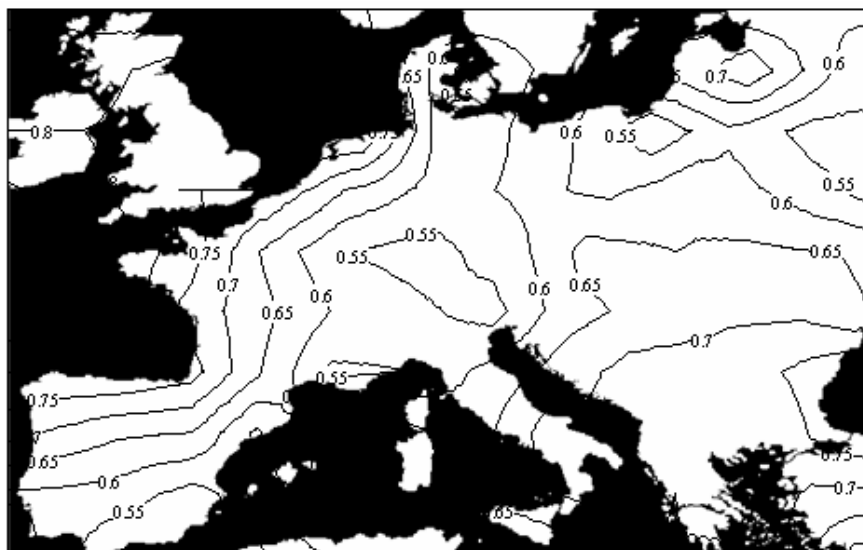


**а**

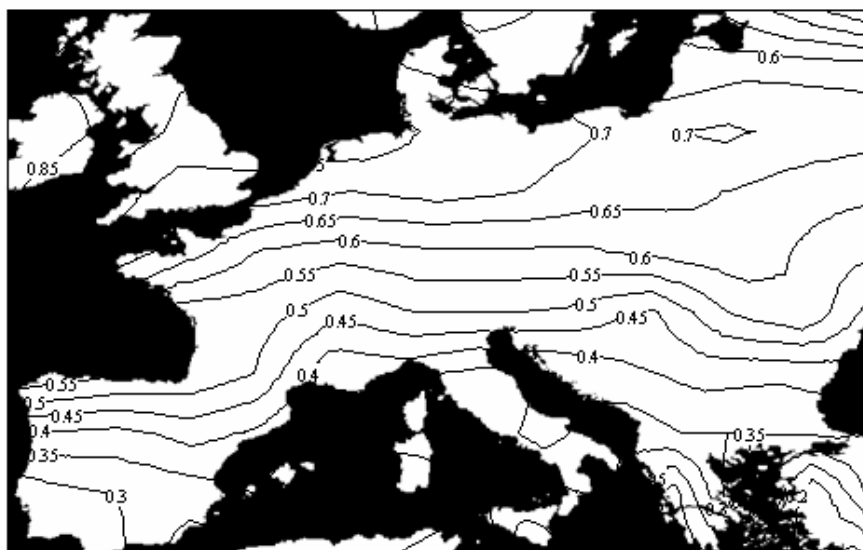


**б**

**Рисунок 1.8** - Интегральный среднесуточный (за месяц) поток в январе (а) и июле (б). Цифры на кривых соответствуют кВт-час/м<sup>2</sup> за световой день



**а**



**б**

**Рисунок 1.9 - Относительная облачность в январе (а) и июле (б)**

Если бы из указанного выше океана солнечной энергии, приходящейся на долю Беларуси, удалось преобразовать в электричество всего лишь 0.001 %, то общая выработка электроэнергии могла бы составить около  $3 \cdot 10^9$  кВт-час за год (это эквивалентно  $4 \cdot 10^5$  тонн условного топлива), что соответствует примерно 350 МВт установленной мощности. Для выработки такого количества электроэнергии общая площадь солнечных энергетических установок должна составлять порядка 23 км<sup>2</sup> при средней эффективности солнечных батарей 10%. Такого количества энергии хватило бы для полного энергообеспечения города с населением около 1.750.000 человек, если предполагать требуемую величину обеспечения электроэнергией на мировом уровне 5 кВт-час в сутки (0.2 кВт установленной мощности) в расчете на одного человека [13]. В качестве сравнения можно привести такую цифру: для обеспечения полной потребности США в электроэнергии (700.000 МВт) необходимо было бы покрыть солнечными батареями примерно 10 % территории штата Невада [14], размеры которого близки к размерам Беларуси.

Наконец, исходя из того, что, согласно прогнозам (см. ниже), к середине нынешнего столетия доля гелиоэлектрической энергии должна составлять около 10 % в мировом энергетическом балансе, общую площадь солнечных батарей, которые следовало бы установить в Беларуси в соответствии со среднемировым уровнем, можно оценить в 40 км<sup>2</sup>. Например, ее можно в значительной мере обеспечить, если расположить солнечные батареи вдоль магистральных автотрасс или железнодорожных магистралей. Длина железных дорог в Беларуси составляет около 5.5 тыс. км, а шоссейных дорог – около 40 тыс. км. При таком варианте облегчатся условия контроля и обслуживания. Кроме того, многие потенциальные потребители электроэнергии с развитием инфраструктуры имеют тенденцию располагаться преимущественно вдоль таких трасс. Это позволило бы сэкономить на силовых и прочих коммуникациях. Второй потенциально огромный резерв для размещения гелиоэлектрических установок – крыши зданий, как жилых, так и деловых, производственных и прочих.

Рассмотрим, как изменяется световой поток в течение суток и времени года. Глобальный поток солнечного излучения, которое поглощается и преобразуется солнечной батареей, включает прямое и диффузно-рассеянное излучение. Общий энергетический поток и спектральное распределение плотности мощности  $\Phi_{d\lambda}$  прямого светового потока, достигающего земной поверхности для площадки, распо-

ложенной перпендикулярно направлению на Солнце, определяется рядом факторов:

$$\Phi_{d\lambda} = \Phi_{0\lambda} \cdot D \cdot T_{r\lambda} \cdot T_{a\lambda} \cdot T_{w\lambda} \cdot T_{o\lambda} \cdot T_{u\lambda}, \quad (1.1)$$

где  $\Phi_{0\lambda}$  – спектральное распределение мощности излучения Солнца на входе в атмосферу;  $D$  – поправка на вариацию расстояния Земля – Солнце в течение года;  $T_{r\lambda}$ ,  $T_{a\lambda}$ ,  $T_{w\lambda}$ ,  $T_{o\lambda}$ ,  $T_{u\lambda}$  – коэффициенты пропускания атмосферы на длине волны  $\lambda$  для молекулярного (рэлеевского) рассеяния, поглощения аэрозолями, парами воды, озоновым слоем и однородно-распределенными примесями других газов, соответственно. Плотность потока, падающего на горизонтальную площадку, получается интегрированием (1.1) по длинам волн  $\lambda$  и умножением на  $\cos Z$ , где  $Z$  – зенитный угол Солнца. Интегральный (по всему эффективному спектральному интервалу от ИК до ближнего УФ) исходный поток солнечного излучения характеризуется солнечной постоянной ( $1369 \pm 14$ ) Вт/м<sup>2</sup>, которая варьируется на 0.1 - 0.2 % в течение солнечного цикла активности [15]. Поправка  $D$  на порядок величины больше и составляет [16]:

$$D = 1.00011 + 0.034221 \cdot \cos \varphi + 0.00128 \cdot \sin \varphi + \\ + 0.000719 \cdot \cos 2\varphi + 0.000077 \cdot \sin 2\varphi, \quad (1.2)$$

где:  $\varphi = 2\pi(d - 1)/365$ ,  $d$ -порядковый номер дня года.

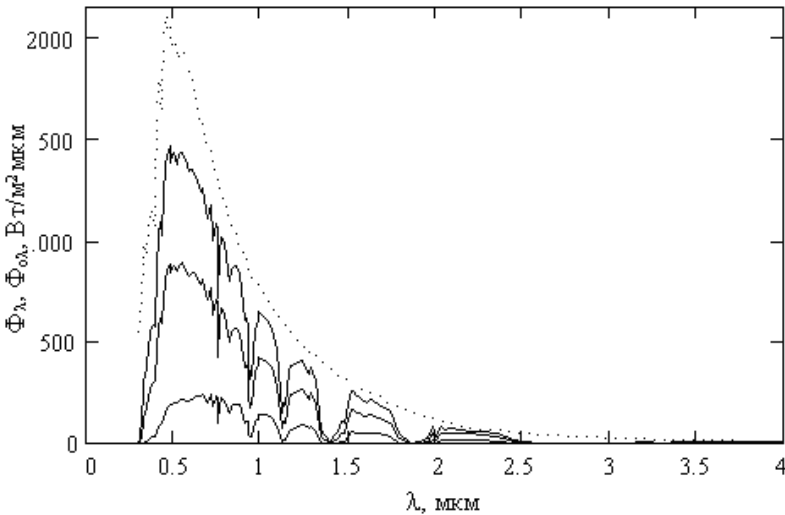
Каждая из компонент  $T_{r\lambda}$ ,  $T_{a\lambda}$ ,  $T_{w\lambda}$ ,  $T_{o\lambda}$ ,  $T_{u\lambda}$  характеризуется определенной зависимостью от длины волны излучения, времени года и суток, температуры, влажности воздуха, облачности и других характеристик атмосферы [17]. При численном моделировании спектральных характеристик как прямого, так и рассеянного солнечного излучения, достигающего земной поверхности, основным параметром служит показатель атмосферной массы  $AM$ , соответствующий относительной толщине слоя воздуха, сквозь который проходят солнечные лучи в каждый данный момент. Хорошим аналитическим приближением для  $AM$  является эмпирическая формула [18]:

$$AM = \left[ \cos Z + 0.50572 \cdot (96.07995 - Z)^{-1.6364} \right]^{-1}. \quad (1.3)$$

Для условий Беларуси минимальное суточное значение параметра  $AM$ , соответствующее местному астрономическому полудню, варьи-

руется в течение года от 1.16 летом до 4.6 зимой. Среднегодовое полуденное значение  $AM$  для Беларуси составляет 2.2. В качестве сравнения: для центральных земель Германии оно составляет 2.0, для южных регионов России – 1.6, для Калифорнии – 1.3.

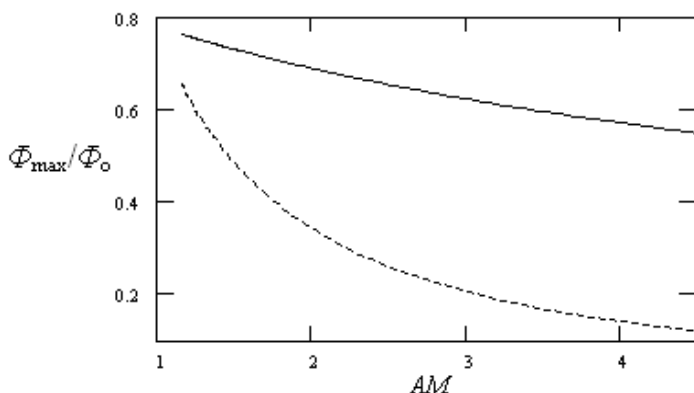
Соответственно видоизменяется спектральный состав и интегральный поток излучения в различное время года (рисунок 1.10, таблица 1.2). При этом зависимость между показателем  $AM$  и глобальным потоком нелинейна (рисунок 1.11). Отметим, что с увеличением показателя  $AM$  доля коротковолновой компоненты в спектре излучения уменьшается.



**Рисунок 1.10** - Расчетное спектральное распределение мощности солнечного излучения  $\Phi_\lambda$ , падающего на горизонтальную площадку в астрономический полдень в центральных районах Беларуси для дней зимнего солнцестояния, весеннего равноденствия и летнего солнцестояния (сплошные кривые снизу вверх, соответственно) в сравнении с исходным солнечным спектром  $\Phi_{0\lambda}$  для весеннего равноденствия (пунктирная кривая)

Таблица 1.2 - Расчетные значения интегральных параметров солнечного потока для центральных районов Беларуси

День года	Плотность максимального интегрального потока $\Phi_{\max}$ в полдень у поверхности Земли, Вт/м <sup>2</sup>	Отношение $\Phi_{\max}/\Phi_0$ для данного дня ( $\Phi_0$ – плотность интегрального потока на входе в атмосферу)	Показатель атмосферной массы $AM$	Плотность максимального интегрального потока, падающего в полдень на площадку, перпендикулярную направлению на Солнце, Вт/м <sup>2</sup>
Летнее солнцестояние	911	0.66	1.16	1058
Весеннее равноденствие	561	0.42	1.71	961
Зимнее солнцестояние	153	0.12	4.61	705
Среднее значение за год	408	0.31	2.20	898



**Рисунок 1.11** - Взаимосвязь между относительным интегральным потоком  $\Phi_{\max}/\Phi_0$  и показателем атмосферной массы  $AM$  в условиях центральных районов Беларуси. Пунктир – для горизонтальной площадки, сплошная линия – для площадки, перпендикулярной направлению на Солнце

Подобная трансформация спектра происходит в течение светового дня с изменением азимутального угла Солнца и, соответственно, показателя атмосферной массы  $AM$  [18].

Вторая компонента попадающего на солнечный элемент излучения – диффузно-рассеянное излучение  $\Phi_{s\lambda}$  – включает три основных регулярных составляющих: рэлеевское рассеяние  $\Phi_{r\lambda}$ , аэрозольное рассеяние  $\Phi_{a\lambda}$  и многократное отражение излучения между землей и воздухом  $\Phi_{g\lambda}$ :

$$\Phi_{s\lambda} = \Phi_{r\lambda} + \Phi_{a\lambda} + \Phi_{g\lambda}. \quad (1.4)$$

Кроме того, присутствует также иррегулярная компонента, обусловленная переотражением от облаков. Таким образом, строгий анализ диффузно-рассеянного излучения затруднен рядом иррегулярных факторов. Доля такого излучения в глобальном потоке, падающем на солнечный элемент, может достигать 10 – 15 % и более.

### 1.3 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ГЕЛИОЭНЕРГЕТИКИ

Вначале приведем общие цифры, характеризующие уровень развития альтернативных экологически безопасных источников энергии в мире. Согласно официальному мировому сценарию развития энергетики, составленному специалистами корпорации Shell, в 2050 году 50 % процентов энергии будет вырабатываться источниками, которые в настоящее время относят к разряду альтернативных, в том числе 10 % - фотовольтаическими батареями [19,20]. Лидером среди альтернативных источников электрической энергии (по установленной мощности) пока остается ветровая энергетика [21]. В 1998 году было установлено 1400 МВт общей стоимостью 1.5 млрд. долларов США. До 1997 года этот сектор альтернативной энергетики был наиболее быстрорастущим. Однако темпы ее роста неуклонно падают: если в 1995 году прирост установленных мощностей достигал 35 %, то в 1997 году – 22 %, а в 1999 году - около 18 % [22].

Темпы же роста фотоэлектрической энергетики, начиная с 1990 года, превысили 10 % и постоянно увеличиваются на протяжении последних лет. Уже в 1997 году фотоэлектрическая энергетика по темпам роста опередила ветровую. На конец 2000 года установленная мощность фотоэлектрических установок в мире оценивалась в



750 МВт [22] с годовым приростом 100 – 120 МВт. К 2010 году эта цифра должна вырасти до 14.0 ГВт, к 2020 году до 200 ГВт, и к 2030 году может достигнуть 1830 ГВт [6,7].

В последние годы серьезное внимание к солнечной энергетике стали проявлять ведущие мировые нефтедобывающие компании. Компания British Petroleum имеет свои отделения в США, Испании, Великобритании, Австралии и других странах, занимающиеся разработками и производством полупроводниковых солнечных элементов и батарей (BP Solar, Inc., USA, BP Solar Australia Pty Ltd, BP Solar Latino America, BP Solar East Africa Ltd. Kenya, BP Solar Germany, Tata BP Solar India Ltd. India, BP Solar Indonesia, BP Solar Japan, BP Solar Philippines, BP Solar Saudi Arabia, BP Solar South Africa, BP Solar Espana S.A., BP Solar Vietnam и др.). Крупнейшая нефтяная компания Shell открыла специальное отделение, занимающееся возобновляемыми источниками энергии. В течение последующих пяти лет в это отделение было инвестировано 500 миллионов долларов США. В частности, в 1998 году компания начала строительство в Гельзенкирхене (Германия) крупнейшего в мире завода по производству фотоэлектрических батарей [20]. Один из мировых лидеров в гелиоэнергетике, германо-американская компания ASE GmbH построила новую фабрику солнечных элементов в Германии с годовым объемом производства элементов суммарной мощностью 13 МВт. В итоге, начиная с 1999 года, эта компания производит кремниевые пластины и солнечные элементы на их основе с общегодовым объемом выпуска 18 МВт [4,23]. Благодаря строительству новых фабрик по производству солнечных батарей, производство фотоэлектрических модулей в Германии достигло 50 МВт в год [22].

В США, одном из ведущих мировых производителей солнечных фотоэлектрических установок, объем их поставок в 1997 году составил 175 млн. долл. [4,22]. Лидирующий поставщик – компания Spire Corp., увеличила свои доходы в 1998 году на 61 %. Общее производство фотоэлектрических установок выросло в США за 2005 год на 47 %. К 2010 году ожидается рост объема рынка фотоэлектрических установок и станций до 60 млрд. долларов США, как было отмечено Министерством энергетики США [6,24].

Производство фотоэлектрических модулей в Японии составило в 1997 году 42.5 МВт, более 78 % из которых – для продаж внутри страны. Правительство Японии субсидировало системы для объединенных в сети домашних солнечных установок общим количеством 16.000 за 1994-1998 годы [25]. Крупнейшая японская компания

KYOCERA после запуска нового завода в феврале 1996 года обеспечивает годовое производство свыше 13 МВт фотоэлектрических модулей [6,26].

Европейский Союз планирует установить один миллион малых солнечных фотоэлектрических установок к 2010 году (см. ниже). В итоге их установленная мощность возрастет до 3000 МВт.

По данным на период конца прошлого столетия, стоимость электроэнергии, вырабатываемой полупроводниковыми фотоэлектрическими установками в Германии, составляла около 0.7 – 0.8 долларов США за кВт-час [4,6]. В частности, стоимость предлагаемой компанией KYOCERA для продажи в Германии и полностью монтируемой солнечной батареи мощностью 2 кВт, в которой используются поликристаллические кремниевые элементы, составляет 14.000 – 16.000 долларов США. В более богатых на солнечную энергию районах Земли (Калифорния, например) цена на электроэнергию, производимую солнечными элементами, падает почти вдвое. Считается реальным снижение стоимости как минимум в два раза в течение 2006-2010 гг. вплоть до 20 центов за кВт-час. [6,27].

Со стоимостью фотоэлектрической энергии тесно связан другой параметр, характеризующий рентабельность энергетической установки, а именно – период ее работы, в течение которого она выработает то количество электроэнергии, которое суммарно было затрачено на ее изготовление, так называемая энергетическая окупаемость. Ученые из University of Utrecht (Голландия), INSEAD Institute (Франция) и AIST research society (Япония) провели совместное исследование на эту тему. Ими было показано, что время энергетической окупаемости фотоэлектрической установки мощностью 3 кВт, в которой используется аморфный кремний, составляет в настоящее время всего 1.1 года, при условии, что установки такого типа вводятся ежегодно с суммарной мощностью 100 МВт. При этом гарантийный срок их работы составляет 10 лет, а реальный – 20 лет и более. В итоге батареи подобного типа за полное время своей службы вырабатывают энергии в 20 раз больше, чем было затрачено при их изготовлении [4,6].

В ряде стран к настоящему времени инициированы широкомаштабные программы, предусматривающие разработку гелиоэнергетических установок различного типа, рассчитанных на их размещение на крышах зданий, что представляется наиболее оптимальным вариантом, требующим минимальных базовых затрат по установке, подключению к потребителям электроэнергии и текущей эксплуатации солнечных батарей [3,5,6,23-25]. Хорошим основанием для этого является

тот факт, что в Европе значительная доля электроэнергии потребляется внутри зданий. При этом, в частности, нет необходимости соблюдать технические требования, предъявляемые к качеству поставляемой в сеть электроэнергии, поскольку вся фотогенерированная энергия используется внутри здания. Синтез архитектуры и фотоэлектрических установок, по-видимому, превращается в мировую тенденцию. Генерирующие энергию фасады и крыши заменяют обычные строительные элементы и тем самым позволяют снизить эксплуатационные расходы зданий. Две крупные международные стекольных компании – Saint Gobain и Pilkington, а также ряд других, демонстрируют стремление усиленно продвигать такой вариант [4,6].

### ***Германская программа 100 тысяч крыш***

В 1999 году новое германское правительство объявило о начале работ по фотовольтаической программе "100 тысяч крыш". Новое коалиционное правительство, образованное после выборов в 1998 году из представителей Социал-демократической партии и Партии зеленых, поставило целью поддержку работ по изготовлению и размещению в Германии на крышах зданий 100.000 фотовольтаических систем в течение последующих шести лет. В течение 6 лет предполагалась нарастающая установка фотовольтаических систем, суммарная мощность которых к завершению программы должна была составить 300 МВт. В результате выполнения данной программы ожидалось десятикратное увеличение установленной мощности фотовольтаических систем в Германии [6,23].

Побудительные финансовые механизмы программы включают 10-летний беспроцентный заем для фотоэнергетических систем без выплаты налогов в течение первых двух лет, а также с отменой выплат через 10 лет в том случае, если система будет все еще работать в соответствии с техническими условиями. Все это субсидирует программу на 30 – 40%. Дополнительным преимуществом программы является то, что такая финансовая поддержка доступна в дополнение к другим региональным или государственным программам субсидирования или займов, так что снижение стоимости для заказчика может даже более зависеть от доступной региональной поддержки фотовольтаических программ.

Оценочная стоимость программы составляет около 500 млн. долларов США в течение шести лет. В дополнение к этому в Германии существуют земельные и муниципальные программы поддержки исследований и разработок в этом направлении. С учётом новых инве-

стиций ожидается, что в фотовольтаической индустрии вложения составят около 2 млн. долларов США в расчете на каждый мегаватт выходной мощности. Среди ведущих участников этой программы – одна из лидеров мировой гелиоэнергетики, компания Siemens Solar, которая разработала и продает энергетические модули пиковой мощностью 600 – 2400 Вт, предназначенные для установки на крышах частных домов. Другой пример – Solar-Fabrik GmbH в Фрэйбурге (Германия) производит, начиная с октября 1997 года, модули солнечных батарей по технологии компании AstroPower (США) на основе монокристаллического кремния мощностью от 75 до 340 Вт с годовым объемом 5 МВт, что соответствует общей площади 50000 квадратных метров. В конце прошлого столетия ее доля в производстве фотоэлектрических модулей в Германии достигала 25 % [6,23].

### ***Программа Миллион Солнечных Крыш в США и других странах***

В июне 1997 года президент Клинтон провозгласил инициативу "Миллион Солнечных Крыш", целью которой является установка одного миллиона солнечных энергетических систем на зданиях по всей территории США к 2010 году [28]. В рамках данной программы предполагается разработка как фотоэлектрических, так и фототермических установок для использования солнечной энергии. По состоянию на 2001 год в США уже было установлено более 100.000 крыш с солнечными энергетическими модулями. В частности, крупнейший производитель солнечных батарей на основе поликристаллического и аморфного кремния – компания Solarex (США) изготавливает и продает модули мощностью 1.6 – 2.6 кВт на базе аморфного кремния по цене 4.0 доллара США за Ватт для установки на крышах частных домов. Новая фабрика компании в Тоано, VA (США) производит солнечные модули мощностью 43 – 56 Вт в количестве около 200.000 штук в год с эквивалентной мощностью 10 МВт для размещения на зданиях, как частных, так и деловых [4,6].

Подобные программы осуществляются и в других странах: Голландия, Италия, Великобритания [29-31]. Энергетическая комиссия Европейского Союза предложила программу субсидирования 500.000 солнечных домов в Европе и еще 500.000 в развивающихся странах. Общие субсидии на эти цели составят около 50 млн. долларов США в год [6,22].

В Японии в результате проведения программы "70.000 крыш" рынок фотоэнергетических систем удвоился за 2 года. Японское прави-

тельство субсидирует около 11 млрд. иен в год, покрывая половину стоимости фотоэнергетических систем, устанавливаемых на крышах. Его цель – достичь суммарной установленной мощности фотоэлектрических установок в 5 ГВт, что составит 3 % потребляемой в стране электроэнергии [6,22].

В настоящее время в России, на Украине и в Киргизии существуют и развиваются программы развития нетрадиционной энергетики, включая гелиоэнергетику, реализуется ряд совместных проектов с иностранными фирмами, которые практически занимаются поставками кремниевого сырья и тиражированием зарубежной техники и технологии. Так, например, в России функционирует созданное совместно с американской фирмой ECD совместное предприятие “Совлак” по выпуску до 2 МВт солнечных панелей в год на базе аморфного кремния, в первую очередь для наземного применения. Особенностью продукции “Совлак” является использование впервые в мировой практике двухпереходной каскадной структуры солнечного элемента, позволяющего получать максимальный КПД и стабильность характеристик. В качестве проводящего электрода используются, как правило, структуры на основе окислов индия и олова, широко применяемые в производстве ЖК-индикаторов. Пленки аморфного кремния формируются путем плазмохимического осаждения из силаносодержащих смесей с добавками малых количеств диборана и фосфина. Тыльный алюминиевый электрод формируется магнетронным распылением соответствующих мишеней. Разделение названных структур на отдельные составляющие осуществляется лазерным методом с использованием лазеров на парах меди и ИК-лазеров.

Ряд зарубежных фирм освоили производство солнечных элементов на базе аморфного гидрогенизированного кремния. Так, например, фирма EUREKA (США) производит в год 180 тыс. м<sup>2</sup> солнечных панелей суммарной мощностью 10 МВт. Стоимость 1 Вт мощности составляет порядка 1.5 долларов США, что в 2 раза дешевле элементов на базе кристаллического кремния. В настоящее время в промышленно-развитых странах Западной Европы, США, Японии, Китае, Индии и др. ведутся интенсивные работы по гелиоэлектрической тематике. В США с 1987 по 1991 годы затраты на работы в области создания гелиоэлектрических технологий для наземного использования составляли 80 млн. долларов США в год. Решением Федерального правительства (сентябрь 1990 г.) проектам, связанным с использованием солнечной энергии, предоставляются льготные кредиты. Продажа на внешний рынок гелиоэлектрических систем составила: в 1987 г. – 6.85

тыс. кВт, а в 1990 г. – 13.8 тыс. кВт. В соответствии с программой «SOLAR 2000» объем продажи солнечных элементов в 2000 году составил 1.0 ГВт.

В Европейском Союзе с 1997 г. ежегодные затраты на создание гелиоэлектрических технологий оцениваются суммой в 100 млн. долларов США; наибольший вклад у Германии – около 40 млн. долларов США. Для координации исследований в области гелиоэнергетики создана специальная комиссия со штаб-квартирой в Брюсселе.

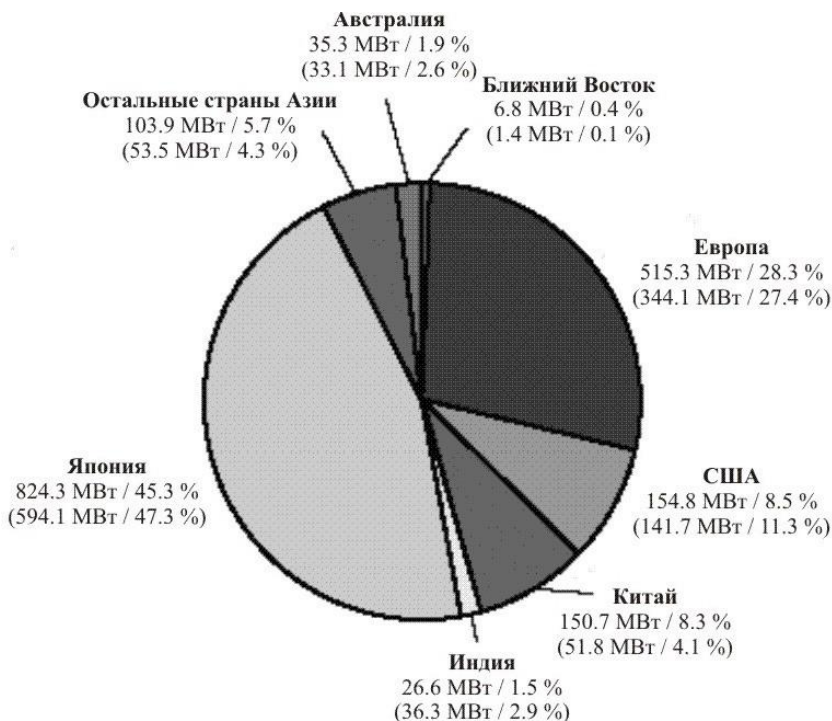
Ведутся работы в области создания гелиоэлектрических технологий и в Восточно-азиатском регионе (Япония, Китай). Так, например, в Японии суммарная мощность гелиоэлектрических станций – 150 тыс. кВт, а в 1990 г. Японией продано за рубеж гелиоэлектрических систем суммарной мощностью 12 тыс. кВт, годовое же производство оценивается в 30 тыс. кВт. К 2010 г. в Японии планируется использовать 4.6 ГВт гелиомощности. В Китае в настоящее время имеется три завода по производству гелиоэлектрических батарей мощностью 4.5 тыс. кВт в год.

Производственные мировые мощности по выпуску гелиоэлектрических систем в 1997 г. оценивались на уровне 130 МВт, причем 23 % мирового производства составляет продукция фирмы “Siemens Solar” (ФРГ), 11% фирмы “Solarex” США, 5 % фирмы “Kyocera” (Япония), 5 % фирмы “3R Solar” Великобритания), 5 % фирмы “Eurolare” (Голландия, Бельгия, ФРГ), 3 % фирмы “AstroVert” (Австралия), 1 % фирмы “Sharp” (Япония), 0.5 % фирмы “ASE” (Германия), 46.5 % – других производителей. Дефицит мирового рынка гелиоэлектрических систем в 1997 г. составил 64 МВт, по прогнозам в 2010 году он составит более 300 МВт. Состояние спроса характеризуется как неограниченное [4,6].

#### 1.4 СОВРЕМЕННЫЙ РЫНОК ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ

Рекордный рост производства модулей фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) в 2004 году вызвал опасение, что в 2005 году объемы производства может снизиться из-за отсутствия кремния. Однако производители запасли у себя на складах достаточное количество сырья для производства гелиоэлектрических батарей мощностью почти 2.0 ГВт [32].

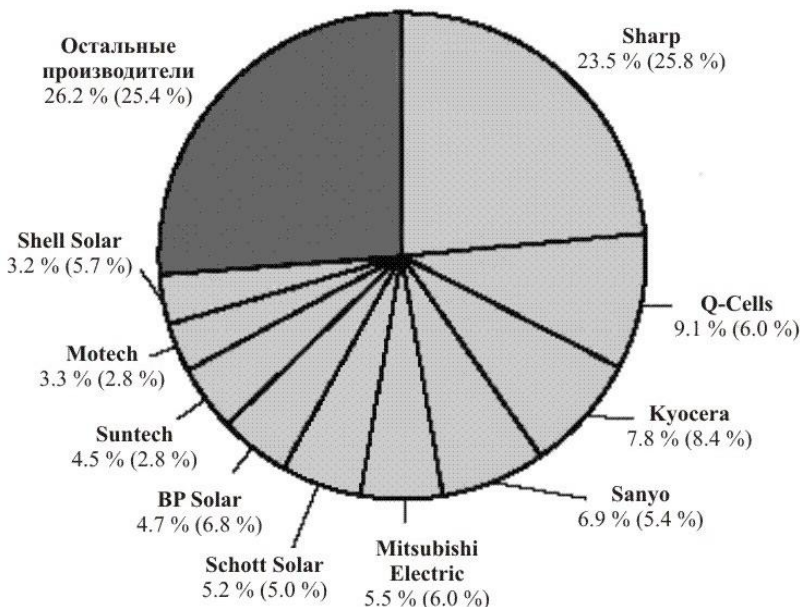
В 2005 году в мире было выпущено на 45 % больше солнечных элементов, чем в 2004 году (1256 МВт). Для сравнения – рынок вырос на 40 %, 34 % и 67 % соответственно в 2002, 2003 и 2004 годах. Рост производства ФЭП действительно впечатляет (рисунок 1.12).



**Рисунок 1.12** - Доли в производстве фотоэлектрических панелей крупнейшими странами-производителями в 2005 г. (по сравнению с 2004 г.)

В 2005 году в мире выпускалось более 500 наименований фотоэлектрических модулей с мощностью 40 Вт и более. Всего производится более 200 наименований фотоэлектрических модулей. Это значительно больше, чем в предыдущем году, и связано с вводом в действие новых мощностей по производству фотоэлектрических модулей (в основном в Азии) и с повышением цены на фотоэлектрические элементы – производители используют любые элементы, которые они могут купить. Спрос по-прежнему превышает предложение не только в Германии, но и в Италии, Испании, США и других странах. Намечилась тенденция в ограничении максимального размера фотоэлектрических модулей, чтобы модуль можно было легко установить одному человеку. Идеальная конфигурация – вес около 5 кг и размерами примерно 80×60 см. Каждый производитель старается иметь модуль такого размера в ассортименте своей продукции. На рисунке 1.13 приведены данные по доле рынка первой десятки производителей в мире [33].

Благодаря улучшению технологий производства ФЭП, мощность модулей такого размера постепенно повышается от 160 к 200 Вт. С другой стороны, вследствие дефицита кремния, сейчас можно найти модули, изготовленные из ФЭП невысокого качества. Такие ФЭП еще несколько лет назад были бы использованы только для садовых светильников. Также, вследствие недостатка кремния солнечного качества, в 2006 году новый толчок получили технологии тонкопленочных модулей [33,34].



**Рисунок 1.13** - Десять крупнейших компаний-производителей фотоэлектрических панелей в 2005 г (по сравнению с 2004 г.)

Ожидается, что тонкопленочные модули будут доминировать на новых рынках. На рынке Германии также ожидается крен в сторону тонкопленочных фотоэлектрических модулей вследствие постепенного снижения специальных закупочных тарифов на электроэнергию, производимую от фотоэлектрических станций, что ведет к стремлению уменьшить капитальные затраты. Основной производитель тонкопленочных модулей – американская фирма United Solar, которая произвела 22.0 МВт модулей из трехслойного аморфного кремния, к



концу 2006 года планирует увеличить объемы до 30.0 МВт. Следующий крупный производитель тонкопленочных модулей - японская компания Kaneka, планирующая произвести до 40.0 МВт гибридных модулей из аморфного и монокристаллического кремния.

Дефицит кремния начал сказываться и на производстве аморфных ФЭП. В 1999 году доля таких элементов на рынке составляла 12.3 %, но в 2004 упала до 4.34 %. Однако в 2005 году она поднялась до 4.7 % с общей мощностью произведенных аморфных модулей 86.0 МВт.

Основные типы фотоэлектрических модулей, производимых в настоящее время в мире [4,6,8]:

- **Модули для интеграции в крыши.** Такие модули обычно выпускаются без рамки и поставляются в комплекте с конструкцией для установки на крышах. Такие модули выпускаются, например, швейцарской компанией Solar Megaslate.
- **Модули с использованием ФЭП «Сатурн» производства ВР.** Уникальная технология ВР Laser Groove Buried Contact позволяет получать монокристаллические кремниевые элементы с микроскопической пирамидальной структурой, которая минимизирует потери на отражение и улучшает преобразование падающего под углом к поверхности элемента света. Дополнительно, металлические контакты расположены не на поверхности ФЭП, а в специальных желобках и намного тоньше, чем в обычных ФЭП. Этот метод используется более 5 лет и постоянно совершенствуется, что позволило достигнуть КПД ФЭП 18 %. В модулях ВР серии «Сатурн» КПД достигает 15.5 %.
- **Тонкопленочные модули типа CSG (crystalline silicon on Glass)** выглядят как модули из аморфного кремния, но на самом деле являются кристаллическими. Специальный технологический процесс позволяет наносить тонкий слой кристаллического кремния (около 2 мкм) прямо на стекло (толщина «обычного» ФЭП составляет 200 – 300 мкм). Контакты внедряются с использованием лазера и трафаретной печати. Первые фотоэлектрические модули, произведенные по такой технологии, имели КПД около 7 %. Первые серийные модули появились летом 2006 года.
- **Модули с поликристаллическими ленточными элементами.** При производстве ленточных ФЭП кристаллы кремния не нарезаются проволочными пилами, а плавятся специальными струнами (технология Evergreen Solar). Либо применяются специальные способы выращивания кристаллов (Edge defined film-fed growth

компании Schott Solar). КПД таких модулей ниже, чем обычных кристаллических модулей (не более 11.6 %).

- **Тонкоплёночные CdTe модули.** Две компании производят CdTe модули серийно. Это немецкая компания Antec Solar и First Solar LLC из США. Эта специальная тонкопленочная технология имеет большой потенциал для снижения стоимости фотоэлектрических модулей. КПД модулей достигает 9 %. Содержание кадмия в модуле меньше, чем в обычной пальчиковой батарее, и производители обещают принимать на переработку все произведенные ими «отработанные» модули. В 2005 году было произведено 29 МВт таких модулей, что составило 1.6 % от общего производства фотоэлектрических модулей в мире.
- **Поликристаллические кремниевые модули.** Это наиболее распространенная технология в мире. Такие модули отличаются на вид от остальных вследствие случайной структуры кристаллов элементов. Поликристаллические ФЭП имеют более низкий КПД, чем монокристаллический, а также менее стабильны во времени. Однако стоят дешевле и имеют КПД модулей ненамного меньше, чем у модулей из монокристаллического кремния.
- **Тонкопленочные модули из аморфного кремния.** Классический тонкопленочный модуль производится на базе аморфного кремния. В отличие от кристаллического материала, у аморфного кремния хуже полупроводниковые свойства и, следовательно, меньше КПД преобразования света. Однако для производства элементов необходимо гораздо меньше кремния и он может быть нанесен практически на любую поверхность – стекло, металл или другой материал. КПД элементов из аморфного кремния с одним слоем – около 6 %. Доля модулей из аморфного кремния на рынке незначительна.
- **НПТ элементы от Sanyo.** Hetero Junction with Intrinsic Thin Layer (гетеропереходы с внутренним тонким слоем) элементы от Sanyo имеют рекордную эффективность. КПД достигает 16.8 % в серийных модулях. *n*-Легированная монокристаллическая пластина покрыта тончайшим слоем нелегированного аморфного кремния с двух сторон (intrinsic layer). Снаружи элемент покрыт *p*-легированным слоем аморфного кремния, а с задней стороны – *n*-легированным слоем аморфного кремния. Максимальная мощность модулей НПТ составляет 270 Вт.
- **Стандартные монокристаллические модули.** Такие модули дороже, поэтому менее распространены по сравнению с поликри-

сталлическими модулями. Однако их КПД выше. Монокристаллические фотоэлектрические модули имеют важное преимущество – практически неограниченный срок службы (первые фотоэлектрические станции на монокристаллических модулях работают более 20 лет без существенного изменения параметров).

- **Модули с задней контактной сеткой.** Американский производитель солнечных элементов SunPower выпустил модули ФЭП из кремния. Эти модули имеют КПД до 17.7 % и являются одними из самых мощных. Солнечные элементы сделаны из монокристаллического кремния высочайшего качества; их поверхность, как и у элементов ВР «Сатурн», имеет пирамидальную структуру. Более того, все контакты находятся с задней стороны, поэтому вся поверхность элемента используется для преобразования энергии света. SunPower разработала очень продвинутую технологию, которая позволяет поместить как положительные, так и отрицательные контакты на задней стороне элемента. Этот элемент, который требует для изготовления сложного технологического процесса, также известен как Point Contact Cell (элемент с точечным контактом). Кроме SunPower, ФЭП немного другого дизайна с контактами на задней стороне производят Photovolttech и Q-Cells. Известно, что Sharp тоже работает над созданием такого типа элементов.
- **CIS модули.** Основные ингредиенты CIS модулей – медь, индий, селен, и иногда галлий (тогда элементы обозначаются как CIGS). CIS имеют наибольший КПД в группе тонкопленочных ФЭП (до 11 % в модуле). Несколько компаний уже заявили о готовящемся в этом или следующем году серийном выпуске CIS модулей с общей мощностью до 62 МВт. В 2005 году, однако, было выпущено 3.5 МВт таких модулей, что составляло 0.2 % от общего производства фотоэлектрических модулей.

Общая тенденция в производстве фотоэлектрических модулей – увеличение доли тонкопленочных модулей. Если до 2004 года модули из кристаллического кремния составляли 94.2 % от общего производства модулей, в 2005 году их доля начала уменьшаться и составила 93.5 %. Модули из монокристаллического кремния составляли 38.3 % рынка, а из поликристаллического – 52.3 %.

## ГЛАВА 2

### ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОГО СВЕТА

#### 2.1 ПРИРОДА И СПЕКТРАЛЬНЫЙ СОСТАВ СОЛНЕЧНОГО СВЕТА

Большинство возобновляемых видов энергии – гидроэнергия, механическая и тепловая энергия мирового океана, ветровая и геотермальная энергия – характеризуются либо ограниченным потенциалом, либо значительными трудностями широкого использования. Суммарный потенциал большинства ныне используемых возобновляемых источников энергии позволит увеличить потребление энергии с нынешнего уровня всего лишь на порядок. Но существует еще один источник энергии – Солнце. Солнце, звезда спектрального класса 2, желтый карлик, очень средняя звезда по всем своим основным параметрам: массе, радиусу, температуре и абсолютной величине. Но, эта звезда имеет одну уникальную особенность – это “наша звезда”, и человечество обязано всем своим существованием этой “средней” по астрономическим понятиям звезде. Наше светило поставляет Земле мощность около  $2 \cdot 10^{17}$  Вт – такова “сила солнечного зайчика” диаметром 12.7 тыс. км, который постоянно освещает обращенную к Солнцу сторону нашей планеты. Интенсивность солнечного света на уровне моря в южных широтах, когда Солнце в зените, составляет порядка  $1 \text{ кВт/м}^2$ . При разработке высокоэффективных методов преобразования солнечной энергии Солнце может обеспечить бурно растущие потребности в энергии в течение многих лет [2,3].

Внешне Солнце представляет собой газообразный шар радиуса 6955000 км с массой  $1.98 \cdot 10^{30}$  кг. Таким образом, плотность солнечного вещества составляет  $1.4 \text{ г/см}^3$ , что ненамного больше плотности воды. Самые распространённые элементы на Солнце: водород (около 70 % всей массы Солнца) и гелий (более 28 %), всего же спектральный анализ солнечного излучения установил наличие на Солнце более 70 различных химических элементов.

Источником энергии солнечного излучения служит термоядерная реакция [34,35]



которая возможна благодаря огромному давлению, под которым находится водород внутри Солнца. Каждую секунду примерно  $6 \cdot 10^{11}$  кг

H превращаются в He. Дефект массы  $4 \cdot 1.008 \text{ г (H)} = 4.003 \text{ г (He)} + 0.029 \text{ г}$  при этом составляет  $4 \cdot 10^9 \text{ кг}$ , что приводит в соответствии с соотношением Эйнштейна  $E=mc^2$  к выделению энергии, составляющей порядка  $3.8 \cdot 10^{26} \text{ Дж}$ :

$$\Delta E = (4m_{\text{H}}^1 - m_{\text{He}}^4) \cdot c^2, \quad (2.2)$$

где  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$  – скорость света.

Основная часть этой энергии испускается в виде электромагнитного излучения в диапазоне от ультрафиолетового до инфракрасного. 99 % энергии излучения Солнца приходится на интервал длин волн 100 – 4000 нм (рисунок 1.10). Полная масса Солнца в настоящее время составляет примерно  $2 \cdot 10^{30} \text{ кг}$ , что должно обеспечить его достаточно стабильное существование примерно с постоянным выделением энергии в течение свыше 10 млрд. лет.

Общая мощность  $Q$ , излучаемая Солнцем во всех диапазонах длин волн в окружающее пространство, составляет  $3.8 \cdot 10^{26} \text{ Вт}$ . Однако в окружающем пространстве лучистая энергия Солнца рассеивается обратно пропорционально квадрату расстояния до объекта  $L$ :

$$\Phi = \frac{Q}{4\pi L^2}. \quad (2.3)$$

Для Земли примерное расстояние до Солнца составляет 149500000 км ( $\approx 1.5 \cdot 10^{11} \text{ м}$ ), и средняя плотность лучистой энергии на земной орбите равняется  $1370 \text{ Вт/м}^2$ , эта величина называется **солнечной постоянной** ( $\Phi_0$ ) [36,37].

Солнечный спектр делят на три области: ультрафиолетовую ( $\lambda < 390 \text{ нм}$ ), на которую приходится 9 % от всей излучаемой энергии; видимую ( $390 \text{ нм} < \lambda < 760 \text{ нм}$ ) – 47 % всей энергии и инфракрасную ( $\lambda > 760 \text{ нм}$ ) – 44 %. При прохождении через атмосферу солнечный свет ослабляется в основном благодаря поглощению инфракрасного излучения парами воды, поглощению ультрафиолетового излучения озоном и рассеянию излучения находящимися в воздухе частицами пыли и аэрозолями. Показатель атмосферного влияния на интенсивность солнечного излучения, доходящего до земной поверхности, определяется “атмосферной массой” ( $AM$ ) [36]. “Атмосферная масса” для любого уровня земной поверхности в любой момент дня определяется по формуле

$$AM = \frac{y}{y_0 \sin \vartheta}, \quad (2.4)$$

где  $y$  – атмосферное давление,  $y_0$  – нормальное атмосферное давление (101.3 кПа),  $\vartheta$  – угол высоты Солнца над горизонтом земного шара (рисунок 2.1).

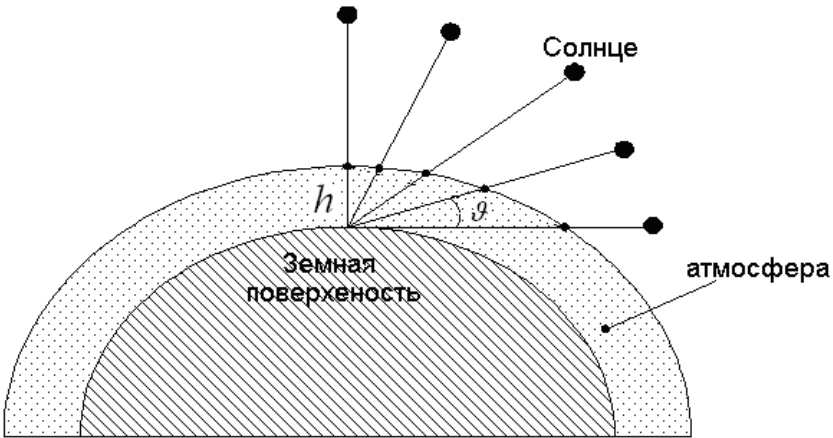
Плотность светового потока у поверхности Земли задается следующей формулой:

$$\Phi_0 = \int_0^\infty \Phi_{0\lambda} e^{-\tau_\lambda m} d\lambda = \int_0^\infty \Phi_{0\lambda} e^{-\frac{\tau_\lambda h}{\sin \vartheta}} d\lambda = \int_0^\infty \Phi_{0\lambda} P^{\frac{1}{\sin \vartheta}} d\lambda, \quad (2.5)$$

где  $\tau_\lambda$  – коэффициент поглощения в атмосфере, зависящий от длины волны,  $m$  – расстояние, проходимое солнечными лучами в атмосфере,  $h$  – высота атмосферы,  $P = \frac{\Phi_{h\lambda}}{\Phi_{0\lambda}} = e^{-\tau_\lambda h}$  – коэффициент прозрачности,

характеризующий атмосферное поглощение.

В средних широтах поток солнечной энергии на поверхности Земли варьируется в течение дня от восхода (заката) до полудня от 32.88 Вт/м<sup>2</sup> до 1233 Вт/м<sup>2</sup> в ясный день и от 19.2 мкВт/м<sup>2</sup> до 822 Вт/м<sup>2</sup> в пасмурный день [35].



**Рисунок 2.1** - Расстояние, проходимое в атмосфере солнечными лучами при различных положениях Солнца над горизонтом

Весьма важна выработка единого стандарта для измерения параметров СЭ. Дело в том, что спектр солнечного излучения претерпевает существенные изменения при прохождении атмосферы (рисунок 1.10). Спектральный состав и плотность потока солнечного излучения у поверхности Земли меняются в зависимости от длины оптического пути световых лучей в атмосфере. Длина этого пути характеризуется величиной, называемой оптической атмосферной массой  $m$ , которая связана с углом  $\vartheta$  (угол высоты Солнца над горизонтом) за-

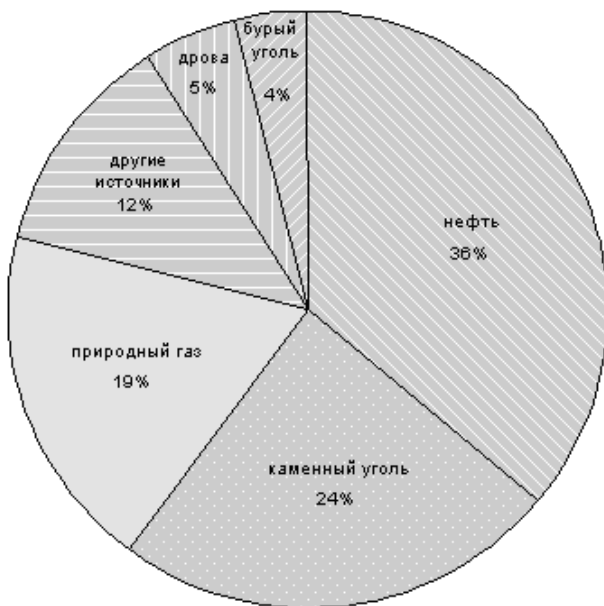
висимостью  $m = \frac{1}{\sin \vartheta}$ . Если Солнце находится в зените, то  $m = 1$  (ус-

ловие АМ 1), при его удалении от зенита оптическая атмосферная масса возрастает. Помимо общего ослабления интенсивности солнечного излучения наблюдаются дополнительные полосы поглощения, которые сильнее всего зависят от длины пути световых лучей в атмосфере и от состояния атмосферы (рисунок 1.10). В качестве единого стандарта для измерения параметров СЭ по рекомендации Комиссии Европейского сообщества и Международной электротехнической комиссии при ООН было принято условие использования значения атмосферной массы АМ 1.5 с  $\vartheta = 41.81^\circ$  (нормальное атмосферное давление) [36]. Для нее плотность потока солнечного излучения берется равной  $835 \text{ Вт/м}^2$ , что примерно совпадает со средней интенсивностью излучения на Земле. Впоследствии было принято дополнительное решение, позволяющее проводить измерения параметров СЭ при спектре излучения, соответствующего АМ 1.5 и интегральной плотности потока излучения  $1000 \text{ Вт/м}^2$  [38,39]. Спектр АМ 0 определяет работу солнечных батарей на космических аппаратах. Спектр АМ 1 соответствует солнечному излучению на поверхности Земли, когда Солнце стоит в зените; при этом полная мощность излучения составляет  $\sim 925 \text{ Вт/м}^2$ . Спектр АМ 2 реализуется при угле  $\vartheta = 30^\circ$  (нормальное атмосферное давление). В этом случае полная мощность излучения равна  $691 \text{ Вт/м}^2$  [40].

## 2.2 НЕПРЯМОЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОГО СВЕТА

Солнечная энергия, попадая на Землю, претерпевает различные преобразования. Часть её расходуется на разогрев земной поверхности, другая часть поглощается растениями, третья – мировым океаном, и так далее. Некоторая часть солнечной энергии участвует в реакциях

фотосинтеза, обеспечивая приток в атмосферу свободного кислорода и образование органических соединений из неорганических минералов. Образовавшиеся в результате фотосинтеза органические соединения претерпевают, впоследствии, дальнейшие химические преобразования, превращаясь, в конечном итоге, в ископаемые источники топлива: нефть (смесь углеводородов), уголь (органический углерод), природный газ (метан  $\text{CH}_4$ ).



**Рисунок 2.2** - Мировое потребление основных энергоресурсов

Можно смело утверждать, что практически вся земная энергетика ориентирована на использование солнечной энергии в ее различных проявлениях. Исключение составляют только атомные и геотермальные электростанции. Так, ветровая энергетика сориентирована на использование движущихся воздушных потоков, возникающих за счёт неравномерного прогрева атмосферы Солнцем. Гидроэлектростанции используют для своей работы круговорот воды в природе, невозможный без испарения, осуществляемого Солнцем. И даже энергия приливов может использоваться только при условии жидкого состояния гидросферы, что возможно только при определенном световом режиме нашего светила. Распределение по мировому потреблению основных энергоресурсов представлено на рисунке 2.2, откуда можно видеть, что



именно ископаемые топливные ресурсы составляют основу всей современной мировой энергетики [4,41].

Дальнейшие преобразования с целью получения электроэнергии сводятся: в случае ископаемого топлива – к сжиганию энергоресурсов, что приводит к освобождению аккумулированной в них энергии, при использовании ветровой, гидро- и приливной энергий – к преобразованию механической энергии потоков вещества, возникающих благодаря излучению Солнца. Очевидно, что при непрямых преобразованиях потери энергии, аккумулируемой от Солнца, гораздо выше. Сами же запасы этой энергии (в случае топливных ресурсов) в значительной мере ограничены, поэтому наиболее рентабельным должно оказаться именно прямое преобразование солнечной энергии солнечными элементами.

## 2.3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОТОВОЛЬТАИКИ (прямое энергетическое преобразование солнечного света)

### 2.3.1 Механизмы поглощения света в полупроводнике

Оптическое излучение при взаимодействии с кристаллом полупроводника частично поглощается, частично отражается от его поверхности, частично проходит через кристалл без поглощения. Доли проходящей, отраженной и поглощенной энергии оценивают для полупроводниковых материалов соответствующими коэффициентами. Различают [36] коэффициент пропускания

$$T = \frac{P_{np}}{P_{над}}, \quad (2.6)$$

коэффициент отражения

$$R = \frac{P_{отр}}{P_{над}}, \quad (2.7)$$

коэффициент поглощения

$$A = \frac{P_{погл}}{P_{над}}, \quad (2.8)$$

где  $P_{np}$  – мощность излучения, прошедшего через кристалл;  $P_{отр}$  – мощность излучения, отраженного от поверхности кристалла;  $P_{погл}$  –

мощность излучения, поглощенная кристаллом;  $P_{nao}$  – мощность излучения, падающего на кристалл.

Показатель поглощения [36]  $\alpha$  численно равен значению обратного расстояния от поверхности полупроводника, на котором первоначальная мощность падающего излучения ослабляется в  $e$  раз. На глубине  $x$ :

$$P(x) = P_{nao} e^{-\alpha x} \quad (2.9)$$

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \frac{P(x)}{P_{nao}}, \quad (2.10)$$

где  $P(x)$  – мощность излучения на глубине  $x$  от поверхности кристалла.

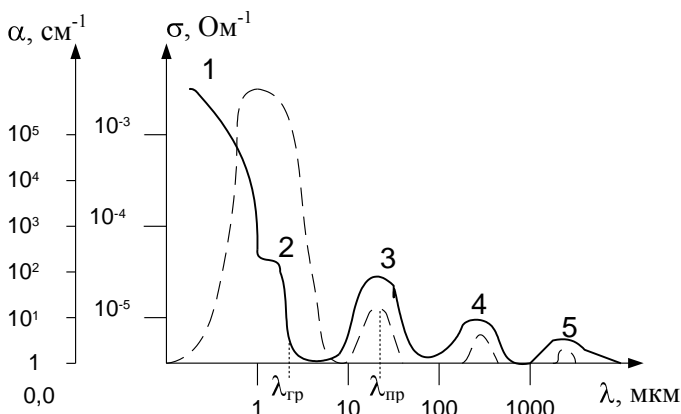
Зависимость коэффициента поглощения от длины волны падающего излучения  $\alpha \lambda$  называют спектром поглощения. Типовой спектр поглощения показан на рисунке 2.3 [42]. Участок 1 соответствует собственному поглощению. Поглощаемая на участке 1 энергия затрачивается на разрыв валентной связи и переход электрона из валентной зоны полупроводника в зону проводимости. Этот процесс обратен межзонной рекомбинации. Для перевода электрона в зону проводимости необходимо, чтобы энергия поглощенного фотона превышала ширину запрещенной зоны:

$$E_{ph} = h\nu \geq E_g, \quad (2.11)$$

где  $E_{ph}$  – энергия падающего фотона,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны полупроводника,  $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка,  $\nu$  – частота электромагнитных колебаний падающего света.

Поэтому спектр собственного поглощения имеет четко выраженную границу, называемую красной границей фотоэффекта:

$$\lambda_{ep} = \frac{ch}{E_g}. \quad (2.12)$$



**Рисунок 2.3** - Типовой спектр поглощения (сплошная кривая) и зависимость фотопроводимости (пунктирная кривая) от спектрального состава падающего света для полупроводника: 1 – собственное поглощение в полупроводнике; 2 – не прямые переходы с участием фононов и экситонов; 3, 4 – примесное поглощение; 5 – решеточное поглощение.

С уменьшением длины волны излучения в области  $\lambda_{zp}$  могут наблюдаться не прямые переходы, при которых в поглощении участвуют фононы и экситоны, которым для ионизации требуется меньшая энергия фотона (участок 2 на рисунке 2.3). На величину  $\lambda_{zp}$  могут влиять также температура, внешние поля и степень легированности полупроводника примесями. С повышением концентрации примесей  $\lambda_{zp}$  уменьшается, что обусловлено заполнением энергетических уровней вблизи потолка валентной зоны или дна зоны проводимости. С увеличением температуры  $\lambda_{zp}$  увеличивается, что обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны для большинства полупроводников с ростом температуры. В электрическом поле  $\lambda_{zp}$  смещается в длинноволновую область (эффект Келдыша-Франца); в магнитном поле – в коротковолновую область (расщепление Ландау).

Участки 3 и 4 на рисунке 2.3 соответствуют примесному поглощению, когда энергия фотона затрачивается на ионизацию атомов примеси. Так как энергия ионизации атомов примеси  $\delta E_{np} \ll E_g$ , то спектр примесного поглощения смещен в инфракрасную область. Электроны атомов примеси могут находиться в основном и возбуж-

денных состояниях, поэтому в спектре поглощения имеем несколько участков примесного поглощения (например, 3 и 4).

Экситонное поглощение соответствует такому поглощению энергии фотона, при котором электрон в валентной зоне не отрывается от атома, а переходит в возбужденное состояние, образуя с дыркой электрический диполь – экситон. Спектр экситонного поглощения состоит из узких линий в области  $\lambda_{2p}$  (на рисунке 2.3 он не показан). Участок 5 на рисунке 2.3 соответствует решеточному поглощению, при котором кванты света приводят к генерации фононов и увеличению тепловой энергии полупроводника. Возможно также поглощение излучения свободными носителями заряда, связанное с их переходами на другие энергетические уровни внутри зоны. Спектр поглощения при этом практически непрерывный из-за малого зазора между уровнями зоны.

Генерация новых носителей заряда при облучении полупроводника приводит к изменению его электропроводности – фоторезистивный эффект. Общая проводимость полупроводника в этом случае может быть задана формулой:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{ph}, \quad (2.13)$$

где  $\sigma_0 = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p)$  – собственная темновая проводимость полупроводника,  $\sigma_{ph}$  – фотопроводимость полупроводника,  $\mu_p$  и  $\mu_n$  – подвижности дырок и электронов,  $n_0$  и  $p_0$  – равновесные концентрации электронов и дырок,  $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл – элементарный электрический заряд.

Эффективность поглощения света оценивается квантовым выходом полупроводника  $\eta_{ph}$ , задаваемым соотношением:

$$\eta_{ph} = \frac{\Delta n + \Delta p}{N_{погл}}, \quad (2.14)$$

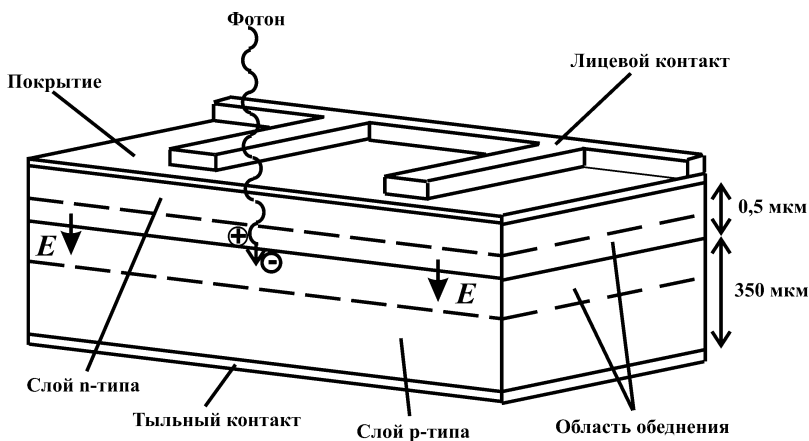
где  $\Delta n$  и  $\Delta p$  – количество избыточных носителей, возникающих в полупроводнике при поглощении света,  $N_{погл}$  – число поглощенных фотонов [36].

В идеальном случае  $\eta_{ph} \approx 1$ , то есть один поглощённый фотон генерирует одну электронно-дырочную пару.

### 2.3.2 Фотовольтаический эффект в $p$ - $n$ -переходе

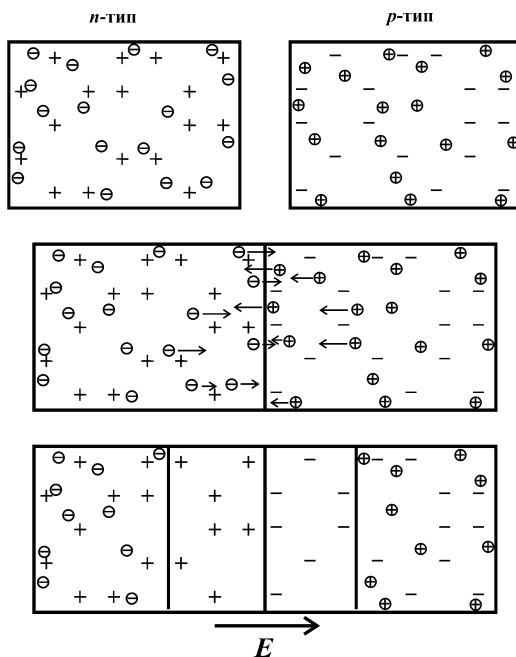
Солнечный элемент (СЭ) или фотоэлектропреобразователь (ФЭП) позволяет превращать энергию оптического излучения непосредственно в электроэнергию, минуя стадии тепловой и механической форм энергии. Работа СЭ основана на внутреннем фотоэффекте в полупроводниковой структуре с  $p$ - $n$ -переходом (гетеропереходом, барьером Шоттки). СЭ наиболее простой конструкции представляет собой кристалл, состоящий из двух слоев различных типов проводимости (электронной –  $n$  и дырочной –  $p$ ) (рисунок 2.4) [42].

Полупроводник  $n$ -типа содержит некоторое количество примесных атомов донорного типа, которые при комнатной температуре практически все ионизованы. Таким образом, в таком полупроводнике имеется  $n_0$  свободных равновесных электронов и такое же количество неподвижных положительно заряженных ионов. В дырочном полупроводнике (полупроводнике  $p$ -типа) реализуется схожая ситуация. В нем имеется  $p_0$  свободных дырок и столько же отрицательно заряженных ионов.



**Рисунок 2.4** - Схема кремниевого монокристаллического солнечного элемента

Принцип образования  $p$ - $n$ -перехода наглядно продемонстрирован на рисунке 2.5.



**Рисунок 2.5** - Образование  $p$ - $n$ -перехода

При контакте  $p$ - и  $n$ -областей в них, вследствие градиента концентраций электронов и дырок, возникает диффузионный поток электронов из полупроводника  $n$ -типа в полупроводник  $p$ -типа и, наоборот, поток дырок из  $p$ - в  $n$ -полупроводник. Электроны, перешедшие из  $n$ -области в  $p$ -область, рекомбинируют с дырками вблизи границы раздела. Аналогично рекомбинируют дырки, перейдя из  $p$ -области в  $n$ -область. В результате вблизи  $p$ - $n$ -перехода практически не остается свободных носителей заряда (электронов и дырок). Тем самым по обе стороны от  $p$ - $n$ -перехода образуется сформированный неподвижными ионами *двойной заряженный слой* (другие названия – *слой обеднения* или *область пространственного заряда* (ОПЗ)). Электрическое поле области пространственного заряда противодействует процессу диффузии основных носителей заряда из областей удаленных от  $p$ - $n$ -перехода в обедненную область. Такое состояние является равновесным и при отсутствии внешних возмущений может существовать сколь угодно долго.

Оптическое излучение, поглощаемое в полупроводниковой структуре с  $p$ - $n$ -переходом, создает пары “электрон-дырка” при условии, что энергия кванта превышает ширину запрещенной зоны. Про-

цессу разделения подвергаются носители, генерируемые в обедненной области перехода и прилегающих к ней областях, размеры которых примерно равны диффузионной длине для неосновных носителей. Только с расстояния, меньшего, чем диффузионная длина, неосновной носитель успевает в процессе движения достичь ОПЗ до своей рекомбинации. Неосновные носители, генерируемые в  $p$ - и  $n$ -областях на большем расстоянии от границы перехода, не попадают в обедненную область вследствие своей рекомбинации. Разделение зарядов, в данном случае встроенным электрическим полем  $p$ - $n$ -перехода, есть, по определению, электродвижущая сила (ЭДС). Таким образом, поглощение света полупроводниковой структурой с  $p$ - $n$ -переходом приводит к возникновению фото-ЭДС, а при существовании внешней цепи – току в этой цепи.

Возникающий фототок пропорционален количеству электронно-дырочных пар, синтезированных в результате поглощения излучения, которое в свою очередь пропорционально количеству квантов излучения, поглощенных в веществе. Рассмотрим гомогенный  $p$ - $n$ -переход, у которого толщины  $p$  и  $n$  областей составляют  $L_n$  (диффузионная длина электронов в  $p$ -области) и  $L_p$  (диффузионная длина дырок в  $n$ -области), соответственно, отсутствуют отражение от тыльного контакта и поверхностная рекомбинация. В этом случае большинство неосновных носителей, генерированных светом, разделяется полем перехода. Тогда количество поглощенных фотонов единичной поверхностью солнечного элемента в единицу времени можно выразить как

$$N_{ph} = \int_{\nu_{zp}}^{\infty} \frac{\eta_{ph} P_{ногл}(\nu)}{h\nu} d\nu, \quad (2.15)$$

где  $P_{ногл} = AP_{над} = P_{над} (1 - R (1 - e^{-\alpha(L_n + L_p)}))$  – мощность поглощаемого излучения.

В случае тонкоплёночных солнечных элементов с поглощающим слоем толщины  $l$  при условии  $l \ll L_n, L_p$  возникает необходимость учета отражения от тыльного контакта. Для таких СЭ мощность поглощаемого излучения задаётся формулой:

$$P_{ногл} = P_{над} (1 - R [1 - e^{-\alpha l} + R_{мк}(e^{-\alpha l} - e^{-2\alpha l})]) = AP_{над}, \quad (2.16)$$

где  $R_{мк}$  – коэффициент отражения от тыльного контакта СЭ.

Для удобства рассмотрения будем считать, что Солнце является абсолютно чёрным телом, спектральная плотность излучения которого подчиняется формуле Планка:

$$\varepsilon_{\nu,T} = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \cdot \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}, \quad (2.17)$$

где  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана,  $T$  – термодинамическая (абсолютная) температура. Тогда

$$N_{ph} = \frac{4\pi R_c^2 A}{4\pi R_\odot^2} \int_{\nu_{zр}}^{\infty} \frac{\eta_{ph}\varepsilon_{\nu,T}}{h\nu} d\nu = \frac{2\pi R_c^2 \eta_{ph} A}{R_\odot^2 c^2} \int_{\nu_{zр}}^{\infty} \frac{\nu^2}{e^{kT} - 1} d\nu, \quad (2.18)$$

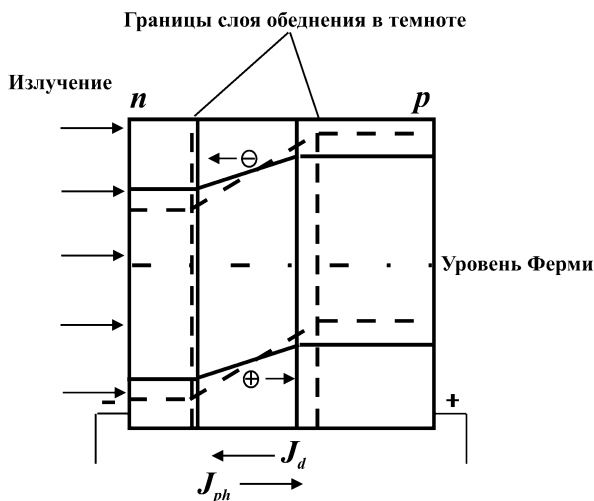
где  $R_\odot$  – расстояние от Земли до Солнца;  $R_c$  – радиус Солнца;  $\nu_{zр} = E_g/h$  – красная граница спектра поглощения;  $A$  – коэффициент поглощения в СЭ.

### 2.3.3 Эквивалентная схема и вольт-амперная характеристика солнечного элемента

Через переход протекает дрейфовый фототок неравновесных основных носителей заряда. Неравновесные основные носители не могут преодолеть потенциальный барьер перехода и остаются в области генерации. В результате разделения оптически генерируемых носителей концентрации дырок в  $p$ -области и электронов в  $n$ -области повышаются, что приводит к компенсации объёмного заряда неподвижных примесных ионов на границе перехода. Потенциальный барьер перехода уменьшается на величину фото-ЭДС, называемую напряжением холостого хода при разомкнутой внешней цепи. Снижение потенциального барьера увеличивает ток диффузии основных носителей через переход, который направлен навстречу фототоку. В стационарном состоянии при постоянстве светового потока плотность тока диффузии  $J_{dif}$  равна плотности дрейфового тока, состоящей из плотности фототока  $J_{ph}$  и плотности теплового тока перехода  $J_0$ , то есть выполняется условие динамического равновесия:

$$J_{dif} = J_{ph} + J_0. \quad (2.19)$$





**Рисунок 2.6** - Разделение электронов и дырок в  $p$ - $n$ -переходе (пунктиром указаны края энергетических зон в темноте)

Разность  $J_{dif} - J_0$  представляет собой плотность тока диода и обозначается как  $J_d$ . В идеальном  $p$ - $n$ -переходе плотность тока диффузии и плотность теплового тока связаны соотношением:

$$J_{dif} = J_0 e^{\frac{U_{OC}}{V_T}} \quad (2.20)$$

и тогда:

$$J_{ph} = J_d = J_0 \left( e^{\frac{U_{OC}}{V_T}} - 1 \right), \quad (2.21)$$

где  $U_{OC}$  – напряжение холостого хода;  $V_T = \frac{kT}{e}$  – тепловой потенциал.

Напряжение холостого хода может быть выражено через величину фототока:

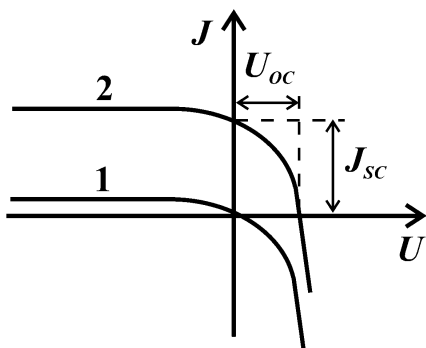
$$U_{OC} = V_T \ln \left( 1 + \frac{J_{ph}}{J_0} \right). \quad (2.22)$$

Однако напряжение холостого хода (при любом значении  $J_{ph}$ ) не может превышать контактной разности потенциалов  $p$ - $n$ -перехода. В противном случае, из-за полной компенсации электрического поля, разделение носителей, оптически генерируемых полем перехода, прекращается.

Если электроды СЭ замкнуты на внешнюю нагрузку, то напряжение между ними  $U$  будет меньше  $U_{OC}$ , и ток диода не будет компенсировать фототок. В приближении идеального диода для плотности тока через внешнюю нагрузку имеем

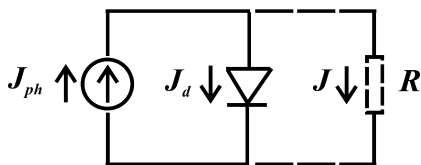
$$J = J_{ph} - J_d = J_{ph} - J_0 \left( \exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right). \quad (2.23)$$

Уравнение (2.23) описывает вольт-амперную характеристику (ВАХ) идеального СЭ (рисунок 2.7). При освещении все точки кривой 1 рисунка 2.7 сдвигаются на одну и ту же величину тока короткого замыкания  $J_{SC}$ . Для идеального СЭ ток короткого замыкания  $J_{SC} = J_{ph}$ .



**Рисунок 2.7** - Вольт-амперная характеристика идеального солнечного элемента (первый квадрант): 1 – в темноте; 2 – при освещении

С учетом сказанного выше, эквивалентная схема идеального СЭ представляет собой параллельно соединенные генератор тока и идеальный диод (рисунок 2.8).

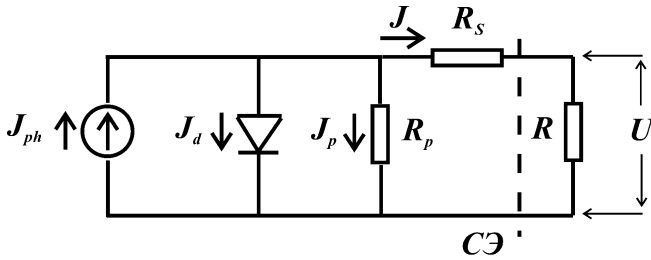


**Рисунок 2.8** - Эквивалентная схема идеального солнечного элемента:  $R$  – сопротивление нагрузки

При выводе формулы (2.23) было использовано уравнение для идеального диода, что не оправдывается экспериментальными результатами. Поэтому уравнение диода преобразуют введением в знаменатель экспоненты коэффициента  $A$ , учитывающего неидеальность ВАХ и определяемого экспериментально [35,37,42-44]. Тогда уравнение (2.23) переписывается следующим образом:

$$J = J_{ph} - J_0 \left( \exp \left( \frac{eU}{AkT} \right) - 1 \right). \quad (2.24)$$

Однако и это выражение еще не достаточно хорошо согласуется с экспериментом, поскольку СЭ – прибор силовой, т.е. предусмотрен для работы с достаточно высокими плотностями тока, что имеет следствием высокие падения разности потенциалов даже на малых сопротивлениях. Следовательно, возникает необходимость учета параллельного сопротивления СЭ  $R_p$  (сопротивления утечки, которое в идеальном СЭ предполагается бесконечно большим) и последовательного сопротивления СЭ  $R_s$  [35,42,43]. С учетом сделанных замечаний построена следующая эквивалентная схема СЭ (рисунок 2.9). Генератор тока моделирует возникающий при освещении фототок, параллельный ему диод учитывает инжекционный ток (ток диффузии и тепловой ток). Для реального солнечного элемента последовательное сопротивление  $R_s$  складывается из последовательно включенных сопротивлений контактных слоев, сопротивлений каждой из  $p$ - и  $n$ -областей элемента, переходных сопротивлений металл-полупроводник, параллельное сопротивление  $R_p$  отражает возможные каналы утечки тока, параллельные  $p$ - $n$ -переходу.



**Рисунок 2.9** - Эквивалентная схема солнечного элемента

Преобразуем выражение (2.24) согласно только что сделанных замечаний.

Воспользуемся первым законом Кирхгофа:

$$J_{ph} = J_d + J_p + J \quad (2.25)$$

Согласно закону Ома:

$$J_p R_p = U_p \quad (2.26)$$

Согласно второму закону Кирхгофа:

$$-U_p + J R_s + U = 0 \quad (2.27)$$

$$-J_p R_p + J R_s + U = 0 \quad (2.28)$$

$$J_p = \frac{J R_s + U}{R_p} \quad (2.29)$$

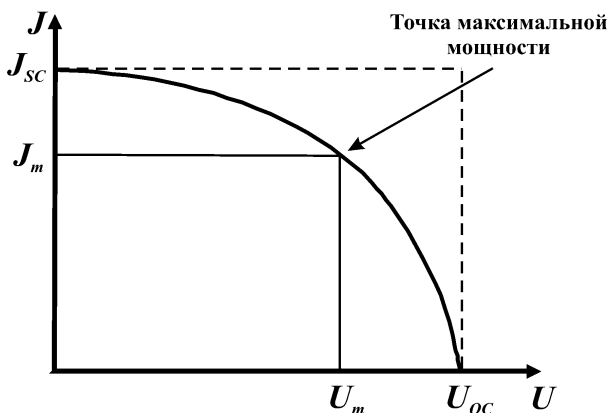
Так как разность потенциалов на диодном переходе составляет  $U_p$ , то

$$J_d = J_0 \left( \exp \left( \frac{e U + J R_s}{A k T} \right) - 1 \right) \quad (2.30)$$

Получаем следующее уравнение, достаточно хорошо описывающее ВАХ СЭ [35,42]:

$$J = J_{ph} - J_0 \left( \exp \left( \frac{e U + J R_s}{A k T} \right) - 1 \right) - \frac{J R_s + U}{R_p} \quad (2.31)$$

На рисунке 2.10 представлен общепринятый способ изображения ВАХ СЭ [36,45]. Обратим внимание – рисунок 2.10 являет собою первый квадрант рисунка 2.7.



**Рисунок 2.10** - Вольт-амперная характеристика солнечного элемента.

### 2.3.4 Эффективность преобразования (КПД) солнечного элемента

Важнейшая характеристика СЭ – КПД – определяет эффективность преобразования энергии солнечного излучения в электрическую энергию [36,37]:

$$\eta = \frac{P_M}{P} = \frac{ff \cdot J_{sc} U_{oc}}{P}, \quad (2.32)$$

где  $P$  – мощность падающего на СЭ солнечного излучения, приходящаяся на единицу поверхности СЭ,  $P_M$  – максимальная выходная мощность СЭ, отнесенная к площади его поверхности,  $ff$  – коэффициент (фактор) заполнения или коэффициент формы ВАХ.

$$ff = \frac{J_M U_M}{J_{sc} U_{oc}}, \quad (2.33)$$

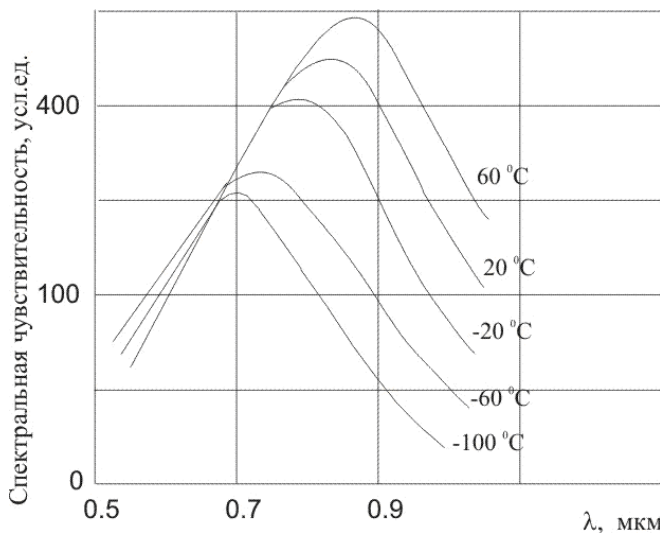
где  $J_M$  и  $U_M$  – плотность тока и напряжение, соответствующие точке наибольшей мощности  $P_M$  (рисунок 2.10).

Кроме того, в выражение (2.31), описывающее ВАХ СЭ, входит ряд параметров. Эти параметры определяют вид вольт-амперной характеристики СЭ и, следовательно, КПД преобразования энергии. Исходя из практической важности параметров СЭ, влияющих на его ВАХ, возникает необходимость оптимизации этих параметров для эффективной работы СЭ.

Особо следует отметить важность параметров, характеризующих эффективность сбора носителей заряда, сгенерированных излучением в объеме СЭ. Так, на эффективность работы СЭ существенное влияние оказывают диффузионные и рекомбинационные характеристики конкретного прибора.

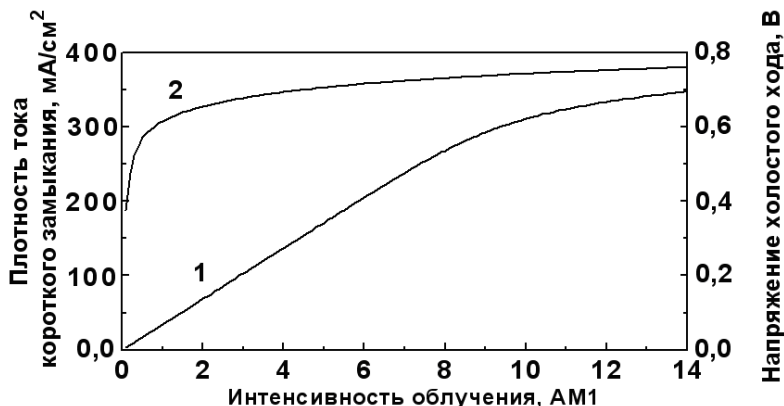
### 2.3.5 Влияние на КПД температуры и уровня освещённости

ВАХ СЭ и отдаваемая ими мощность сильно зависят от рабочей температуры. Соответствующее изменение КПД представляет большой интерес, поскольку рабочая температура может меняться в широком интервале значений, особенно при эксплуатации СЭ в космосе. Например, к заметному уменьшению спектральной чувствительности кремниевых СЭ в длинноволновой области спектра (и некоторому росту в коротковолновой) приводит понижение их температуры (см. рисунок 2.11).



**Рисунок 2.11** - Температурная зависимость спектральной чувствительности кремниевого солнечного элемента [35]

Важное теоретическое и практическое значение имеют также зависимости от уровня освещенности. Широкое использование концентраторов излучения и необходимость поиска для них наиболее экономически выгодной конструкции инициируют научные исследования в этом направлении. Если обратиться к уравнению (2.31), описывающему ВАХ СЭ, то можно в первом приближении представить зависимости тока короткого замыкания и напряжения холостого хода от уровня освещенности (см. рисунок 2.12).



**Рисунок 2.12** - Зависимости плотности тока короткого замыкания (1) и напряжения холостого хода (2) СЭ от интенсивности облучения



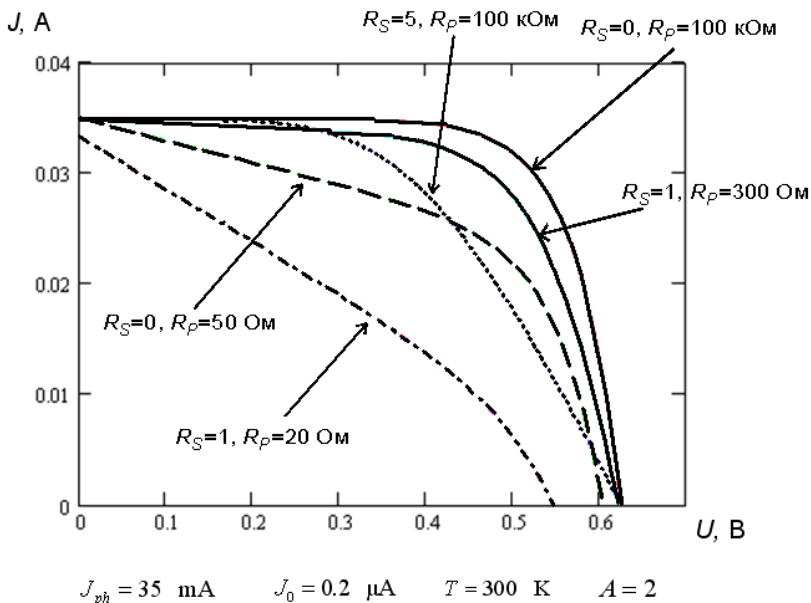
**Рисунок 2.13** - Зависимость КПД СЭ от интенсивности облучения

Параметры  $A$ ,  $R_S$ ,  $R_P$ ,  $J_0$ , входящие в уравнение (2.31), предполагались константами. Наблюдаемые зависимости получены с использованием предположения о пропорциональности фототока уровню освещенности. Непосредственно зависимость эффективности СЭ от уровня освещенности представлена на рисунке 2.13. При расчёте кривой, представленной на рисунке 2.13, предполагалось, что фактор заполнения  $ff$  не зависит от уровня освещенности (см. выражения (2.32) и (2.33)).

Несмотря на то, что в ряде случаев сделанные допущения могут нарушаться, полученные зависимости достаточно корректны и в полной мере отражают общую динамику рассматриваемых характеристик с изменением уровня освещенности.

### 2.3.6 Влияние на КПД последовательного и параллельного сопротивлений

Последовательное и параллельное сопротивления оказывают непосредственное влияние на эффективность преобразования СЭ.



**Рисунок 2.14** - Влияние последовательного и параллельного сопротивлений на вольт-амперную характеристику солнечного элемента



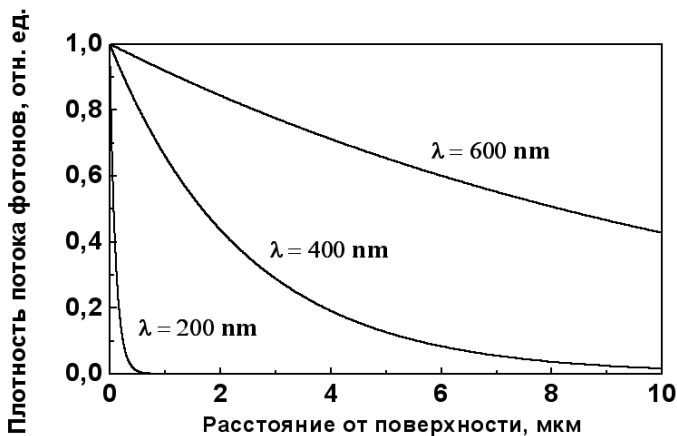
Действительно, параметры  $R_S$  (последовательное сопротивление) и  $R_P$  (параллельное сопротивление), наряду с параметрами  $J_0$ ,  $T$ ,  $A$ ,  $J_{ph}$ , входят в выражение (2.31) для ВАХ СЭ. КПД же напрямую связан с формой ВАХ (см. выражения (2.32) и (2.33)). На рисунке 2.14 представлено несколько ВАХ с различными значениями параметров  $R_S$  и  $R_P$ .

Остальные параметры ( $J_{ph}$ ,  $J_0$ ,  $T$ ,  $A$ ) имеют фиксированные значения. Как видно из рисунка 2.15, важной практической задачей для получения высокоэффективных СЭ является снижение величины последовательного сопротивления и повышение значения параллельного сопротивления. С этой точки необходимым представляется развитие методов определения параметров СЭ, входящих в уравнение ВАХ.

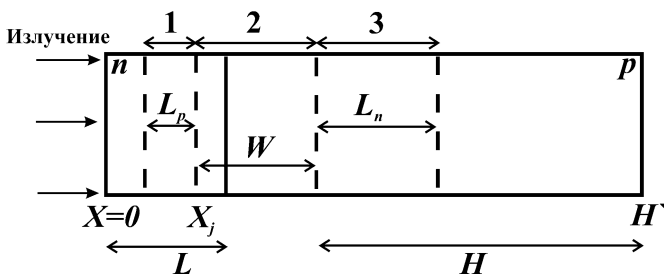
### 2.3.7 Спектральная чувствительность солнечного элемента

СЭ предназначен для преобразования энергии оптического излучения с конкретным спектральным составом – спектральным составом солнечного излучения – в электроэнергию. В связи с этим важной характеристикой СЭ является его спектральная чувствительность. Под спектральной чувствительностью СЭ понимается зависимость тока короткого замыкания (фототока, напряжения холостого хода) от длины волны падающего монохроматического излучения, нормированная на единицу энергии падающего излучения данной длины волны.

Для понимания причин спектральной селективности СЭ рассмотрим генерацию фототока в СЭ. Оптические излучения различных длин волн проникают на разную глубину (рисунок 2.15) и создают свое распределение рожденных светом пар электрон-дырка. Поэтому величина фототока определяется спектральным составом падающего излучения и пространственным расположением области обеднения – как было отмечено выше, электрическое поле  $p$ - $n$ -перехода разделяет электроны и дырки, сгенерированные как в слое обеднения, так и находящиеся не далее диффузионной длины от области пространственного заряда. Действительно, неосновные носители заряда, генерируемые в пределах диффузионной длины от области пространственного заряда (ОПЗ), могут диффундировать в эту область и разделяться электрическим полем.



**Рисунок 2.15** - Проникновение оптического излучения различных длин волн в кремнии



**Рисунок 2.16** - Одномерная модель простейшего солнечного элемента [36]:

$W$  – ширина области пространственного заряда (ОПЗ);

$L_n$  – диффузионная длина электронов в  $p$ -области;

$L_p$  – диффузионная длина дырок в  $n$ -области;

$x_j$  – граница области пространственного заряда в  $n$ -области;

$L$  – глубина залегания  $p$ - $n$ -перехода;

$H$  – толщина квазинейтральной области  $p$ -базы;

$H'$  – полная толщина элемента.

Как показано на рисунке 2.16, в СЭ можно выделить три области, ответственные за генерацию фототока. Тогда плотность фототока

$$J_{ph} = J_p + J_n + J_{SCR}, \quad (2.34)$$

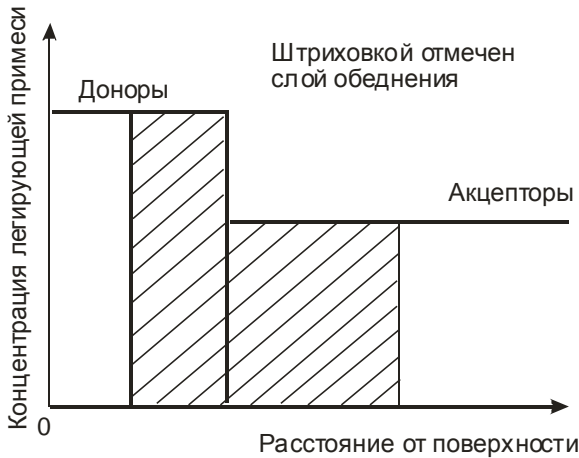
возникшего вследствие генерации носителей в СЭ, состоит из трех слагаемых:

1. плотность тока дырок, рожденных в области 1 и достигших ОПЗ  $J_p$ ;
2. плотность тока электронов, рожденных в области 3 и достигших ОПЗ  $J_n$ ;
3. плотность тока носителей, рожденных внутри обедненного слоя, т.е. в области 2  $J_{SCR}$ .

Считая, что СЭ имеет резкий  $p-n$ -переход, найдём выражения для  $J_p$ ,  $J_n$  и  $J_{SCR}$ .  $p-n$ -Переход считается резким, если он имеет профиль легирования, представленный на рисунке 2.17.

$$J_{SCR} = eF (1 - r) \exp(-\alpha x_j) [1 - \exp(-\alpha W)], \quad (2.35)$$

где  $F = F(\lambda)$  – плотность потока падающих фотонов в единичном спектральном интервале,  $r = r(\lambda)$  – доля фотонов, отражающихся от поверхности в единичном спектральном интервале,  $\alpha = \alpha(\lambda)$  – показатель поглощения.



**Рисунок 2.17** - Профиль легирования резкого  $p-n$ -перехода [36]: штриховкой обозначена область обеднения

Найдем выражение для  $J_n$ . При низком уровне возбуждения (данное условие позволяет считать скорость рекомбинации неравновесных носителей  $\propto n_p - n_{p0}$  в  $p$ -типе) одномерное стационарное уравнение непрерывности имеет вид

$$g_n - \frac{D_n}{L_n^2} n_p - n_{p0} + \frac{1}{e} \frac{dJ_n}{dx} = 0 \quad (2.36)$$

для электронов (в  $p$ -типе), где  $n$  – концентрация свободных электронов,  $n_0$  – равновесная концентрация свободных электронов,  $D_n$  – коэффициент диффузии электронов,  $g_n$  – скорость генерации электронов на единицу облучаемой поверхности.

Плотность тока электронов определяется выражением

$$J_n = e\mu_n n_p E + eD_n \frac{dn_p}{dx}, \quad (2.37)$$

где  $\mu_n$  – подвижность электронов,  $E$  – напряженность электростатического поля.

Подставим последнее выражение в уравнение непрерывности и положим  $E = 0$ . Это действительно для резкого  $p$ - $n$ -перехода. Получим следующее:

$$D_n \frac{d^2 n_p}{dx^2} - \frac{D_n}{L_n^2} n_p - n_{p0} + \alpha F (1 - r) \exp(-\alpha x) = 0. \quad (2.38)$$

$$J_n = eF (1 - r) D_n \left( \frac{dn_p}{dx} \right)_{x_j+W}. \quad (2.39)$$

Согласно литературным источникам [36,43], при граничных условиях

$$n_p = n_{p0} \Big|_{x=x_j+W}, \quad (2.40)$$

$$S_n (n_p - n_{p0}) = -D_n \frac{dn_p}{dx} \Big|_{x=H'}, \quad (2.41)$$

где  $S_n$  – скорость поверхностной рекомбинации электронов, имеем:

$$J_n = e \frac{F}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \exp(-\alpha x_j + W) \times \left[ \frac{\left( \frac{S_n}{D_n} L_n \right) \left( ch \frac{H'}{L_n} - \exp(-\alpha H') \right) + sh \frac{H'}{L_n} + \alpha L_n \exp(-\alpha H')}{\left( \frac{S_n}{D_n} L_n \right) sh \frac{H'}{L_n} + ch \frac{H'}{L_n}} \right]. \quad (2.42)$$

Выражение для плотности тока дырок из  $n$ -слоя в модели резкого  $p$ - $n$ -перехода может быть получено аналогично выражению (2.42) [36]:

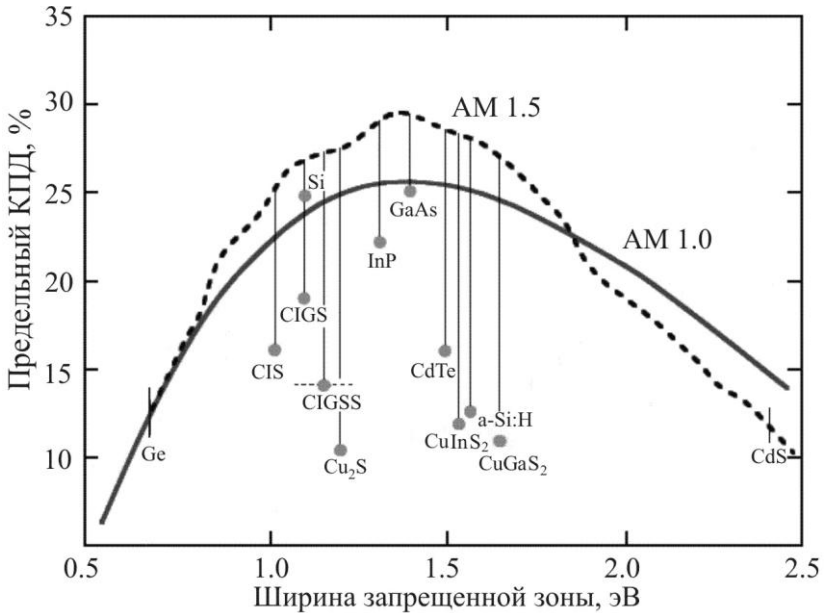
$$J_p = \frac{eF}{\alpha^2 L_p^2 - 1} \exp(-\alpha x_j + W) \times \left[ \frac{\left( \frac{S_p}{D_p} L_p + \alpha L_p \right) \exp(-\alpha x_j) \left( \frac{S_p}{D_p} L_p ch \frac{x_j}{L_p} + sh \frac{x_j}{L_p} \right)}{\left( \frac{S_p}{D_p} L_p \right) sh \frac{x_j}{L_p} + ch \frac{x_j}{L_p}} - \alpha L_p \exp(-\alpha x_j) \right], \quad (2.43)$$

где  $D_p$  и  $S_p$  – коэффициент диффузии и скорость поверхностной рекомбинации дырок.

### 2.3.8 Материалы для формирования фотопреобразователей

Прежде чем начать перечисление материалов, используемых для производства СЭ, хочется отметить противоречивость основного критерия выбора светопоглощающего материала для СЭ. Этим критерием является ширина запрещенной зоны материала  $E_g$  [8,47,48]. Действительно, с одной стороны уменьшение  $E_g$  позволяет полезно использовать большую часть спектра излучения, т.е. повышается величина фототока, следовательно, и тока короткого замыкания, что приводит к

увеличению КПД (см. выражение (2.32)). С другой стороны, уменьшение  $E_g$  напрямую ведет к снижению напряжения холостого хода, от величины которого также зависит КПД преобразования (см. выражение (2.32)). Зависимость теоретически достижимого КПД однородного СЭ от ширины запрещенной зоны поглощающего материала представлена на рисунке 2.19.



**Рисунок 2.18** - Зависимость максимального коэффициента полезного действия солнечного элемента от ширины запрещенной зоны материала ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) [8]: CIS –  $\text{CuInSe}_2$ , CIGS –  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ , CIGSS –  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$

Классическим материалом фотовольтаики является монокристаллический кремний [49], однако производство структур на его основе – процесс технологически сложный и дорогостоящий. Поэтому в последнее время всё больше внимания уделяется таким материалам, как аморфный кремний (a-Si:H), арсенид галлия и поликристаллические полупроводники [4,7,8,50-60].

**Аморфный кремний** выступает в качестве более дешёвой альтернативы монокристаллическому. Первые СЭ на его основе были созданы в 1975 году. Поглощение оптического излучения в аморфном кремнии в два десятка раз более эффективно, чем в кристаллическом.

Поэтому для существенного поглощения видимого света достаточно пленки a-Si:H толщиной 0.5 – 1.0 мкм вместо дорогостоящих кремниевых 300-мкм подложек. Кроме того, благодаря существующим технологиям получения тонких пленок аморфного кремния большой площади не требуется операций резки, шлифовки и полировки, необходимых для СЭ на основе монокристаллического кремния. По сравнению с поликристаллическими кремниевыми элементами, изделия на основе a-Si:H производят при более низких температурах (300 °С) – можно использовать дешевые стеклянные подложки, что сокращает расход кремния в 20 раз. Пока максимальный КПД экспериментальных элементов на основе a-Si:H – 12% – несколько ниже КПД кристаллических кремниевых СЭ (~15%). Однако не исключено, что с развитием технологии КПД элементов на основе a-Si:H достигнет теоретического потолка – 16 %.

**Арсенид галлия** – один из наиболее перспективных материалов для создания высокоэффективных солнечных батарей. Это объясняется следующими его особенностями:

- почти идеальная для однопереходных солнечных элементов ширина запрещенной зоны 1.43 эВ;
- повышенная способность к поглощению солнечного излучения – требуется слой толщиной всего в несколько микрон;
- высокая радиационная стойкость, что, совместно с высокой эффективностью, делает этот материал чрезвычайно привлекательным для использования в космических аппаратах;
- относительная нечувствительность СЭ на основе GaAs к нагреву;
- характеристики сплавов GaAs с алюминием, мышьяком, фосфором или индием дополняют характеристики GaAs, что расширяет возможности при проектировании солнечных элементов.

Главное достоинство арсенида галлия и сплавов на его основе – широкий диапазон возможностей для дизайна СЭ. Фотоэлемент на основе GaAs может состоять из нескольких слоев различного состава. Это позволяет разработчику с большой точностью управлять генерацией носителей заряда, что в кремниевых солнечных элементах ограничено допустимым уровнем легирования. Типичный солнечный элемент на основе GaAs включает очень тонкий слой AlGaAs в качестве окна. Основной недостаток арсенида галлия – высокая стоимость. Для удешевления производства предлагается формировать СЭ на более

дешевых подложках, выращивать слои GaAs на удаляемых подложках или подложках многократного использования.

**Поликристаллические тонкие плёнки** также весьма перспективны для солнечной энергетики. Чрезвычайно высока способность к поглощению солнечного излучения у диселенида меди и индия ( $\text{CuInSe}_2$ ) – 99 % света поглощается в первом микроне этого материала (ширина запрещенной зоны – 1.0 эВ). Наиболее распространенным материалом для изготовления окна солнечной батареи на основе  $\text{CuInSe}_2$  является CdS. Иногда для улучшения прозрачности окна в сульфид кадмия добавляют цинк. В последние годы исследователям и производителям СЭ удалось расширить свойства  $\text{CuInSe}_2$  путем создания пятерного соединения  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ , в котором атомы индия частично замещены атомами галлия, а атомы селена – атомами серы. Если обратиться к рисунку 2.18, то можно видеть, что, варьируя соотношения In/Ga и S/Se можно получать материалы в широком диапазоне значений ширины запрещенной зоны. Тем самым есть возможность получения материала с идеальной шириной запрещенной зоны (рисунок 2.18). Кроме того, путем варьирования соотношений In/Ga и S/Se по глубине поглощающего слоя возможно создание так называемых «тянущих полей», повышающих эффективность СЭ.

**Теллурид кадмия** ( $\text{CdTe}$ ) – еще один перспективный материал для фотовольтаики. У него почти идеальная ширина запрещенной зоны и очень высокая способность к поглощению излучения. Плёнки CdTe достаточно дешёвы в изготовлении. Кроме того, технологически несложно получать разнообразные сплавы CdTe с Zn, Hg и другими элементами для создания слоев с заданными свойствами. Подобно  $\text{CuInSe}_2$ , наилучшие элементы на основе CdTe включают гетеропереход с CdS в качестве оконного слоя. Оксид олова используется как прозрачный контакт и просветляющее покрытие. Серьезная проблема на пути применения CdTe – высокое сопротивление слоя  $p\text{-CdTe}$ , что приводит к большим внутренним потерям. Но она решена в  $p\text{-i-n}$ -структуре с гетеропереходом CdTe/ZnTe. Пленки CdTe обладают высокой подвижностью носителей заряда, а солнечные элементы на их основе – высокими значениями КПД (от 10 до 16 %).

Среди солнечных элементов особое место занимают батареи, использующие **органические материалы**. Коэффициент полезного действия солнечных элементов на основе диоксида титана, покрытого органическим красителем, весьма высок – ~11 %. Основа солнечных элементов данного типа – широкозонный полупроводник, обычно  $\text{TiO}_2$ , покрытый монослоем органического красителя. Принцип работы



элемента основан на фотовозбуждении красителя и быстрой инжекции электрона в зону проводимости  $TiO_2$ . При этом молекула красителя окисляется, через элемент идет электрический ток и на платиновом электроде происходит восстановление трииодида до иодида. Затем иодид проходит через электролит к фотоэлектроду, где восстанавливает окисленный краситель.

### **2.3.9 Некоторые аспекты метрологии солнечных элементов**

Базируясь на анализе световой ВАХ и спектральной характеристики напряжения холостого хода СЭ, данный раздел посвящен теоретическому рассмотрению проблемы определения некоторых параметров СЭ, имеющих большое влияние на эффективность преобразования энергии солнечного излучения.

#### ***Расчет параметров солнечных элементов из световой вольт-амперной характеристики при фиксированных интенсивности облучения и температуре***

Отметим, что параметры СЭ достаточно сильно зависят как от уровня облученности, так и от рабочей температуры [35,40]. При этом отличительной чертой некоторых распространенных методик определения параметров СЭ является то, что, они основаны на использовании нескольких ВАХ, полученных при различных интенсивностях облучения [61-63]. Кроме того, иногда при экспериментальном определении параметров СЭ используются большие положительные и отрицательные электрические смещения, что находится вне рабочей области СЭ, либо расчет производится в приближении бесконечного шунтирующего сопротивления; и то и другое является недостатком ввиду токовой зависимости параметров СЭ [63]. В связи с чем более предпочтительна методика определения параметров фотопреобразователей из единственной ВАХ.

Существуют методики [42,61,64,65] определения параметров СЭ из единственной ВАХ, основанные на интерполяции экспериментальных точек кривой, описываемой формулой (2.31) или схожей с ней. Однако одни из них не могут считаться удовлетворительными в силу того, что при расчете параметров СЭ с их помощью результаты могут получаться неоднозначными. Связано это с алгоритмом, в котором используется более одного подгоночного параметра. Другие не позволяют рассчитывать всех параметров экстраполяционной кривой. Тре-

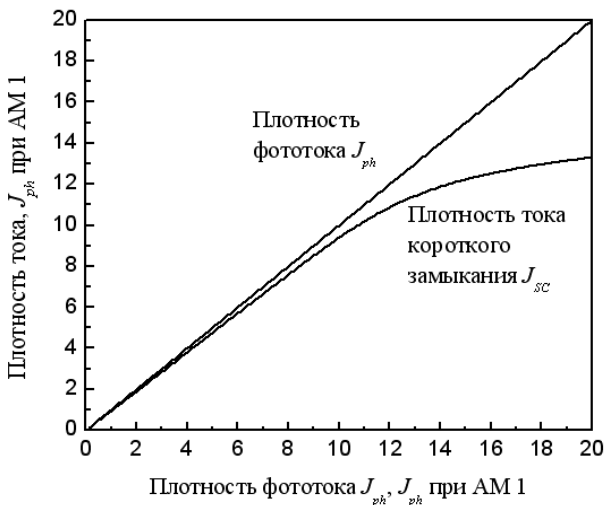
ты не являются конвергентными при произвольных значениях начальных параметров, используемых при расчетах.

Рассмотрим возможность достаточно простого определения параметров солнечного элемента из результатов измерения световой ВАХ при фиксированных интенсивности облучения и температуре (единственной световой ВАХ) [66].

Итак: уравнение, описывающее ВАХ СЭ, с учетом последовательного и параллельного сопротивлений и варьируемого диодного коэффициента имеет вид (2.31):

$$J = J_{SC} - J_0 \left( \exp \left( \frac{e U + J R_S}{A k T} \right) - 1 \right) - \frac{J R_S + U}{R_P}. \quad (2.44)$$

Здесь плотность тока короткого замыкания принята равной плотности фототока, т.е.  $J_{SC} \approx J_{ph}$ . Действительно, моделирование в «MathCAD» дало погрешность такого приближения для наиболее типичного СЭ порядка 4 % при условии облучения AM 1 и 6.5 % при величине фототока, десятикратно превышающей значение фототока данного СЭ в условиях стандарта AM 1. Наглядно это утверждение представлено на рисунке 2.19.



**Рисунок 2.19** - Зависимость плотности тока короткого замыкания от плотности фототока

Запишем уравнение ВАХ СЭ в точках ( $U=0, J=J_{SC}$ ) и ( $U=U_{OC}, J=0$ ). Также запишем продифференцированное по напряжению уравнение ВАХ СЭ в этих точках. Зададим варьируемому параметру  $A$  некоторое значение. Получим следующую систему уравнений:

$$0 = -J_0 \left( \exp \left( \frac{e J_{SC} R_S}{AkT} \right) - 1 \right) - \frac{J_{SC} R_S}{R_P}, \quad (2.45)$$

$$0 = J_{SC} - J_0 \left( \exp \left( \frac{e U_{OC}}{AkT} \right) - 1 \right) - \frac{U_{OC}}{R_P}, \quad (2.46)$$

$$J'_U \Big|_{U=0}^{-1} \equiv a = \frac{AkT/e}{-J_0 + \frac{J_{SC} R_S}{R_P} - \frac{AkT/e}{R_P}} - R_S, \quad (2.47)$$

$$J'_U \Big|_{J=0}^{-1} \equiv b = \frac{AkT/e}{-J_0 - J_{SC} + \frac{U_{OC}}{R_P} - \frac{AkT/e}{R_P}} - R_S. \quad (2.48)$$

Решив эту систему уравнений (приложение), получаем следующие выражения для нахождения параметров СЭ:

$$R_S = -\frac{1}{2} \left[ \left( a - b^2 + \frac{2q}{J_{SC}} a - b + \left( \frac{U_{OC}}{J_{SC}} \right)^2 \right)^{1/2} + a + b + \frac{U_{OC}}{J_{SC}} \right], \quad (2.49)$$

$$R_P = \frac{U_{OC}}{\frac{AkT/e}{b + R_S} - \frac{AkT/e}{a + R_S} + J_{SC}}, \quad (2.50)$$

$$J_0 = \frac{J_{SC}}{\gamma} - \frac{U_{OC}}{\gamma R_P}, \quad (2.51)$$

где введены следующие обозначения:

$$q = U_{OC} \frac{\gamma + 2}{\gamma} - 2AkT/e, \quad (2.52)$$

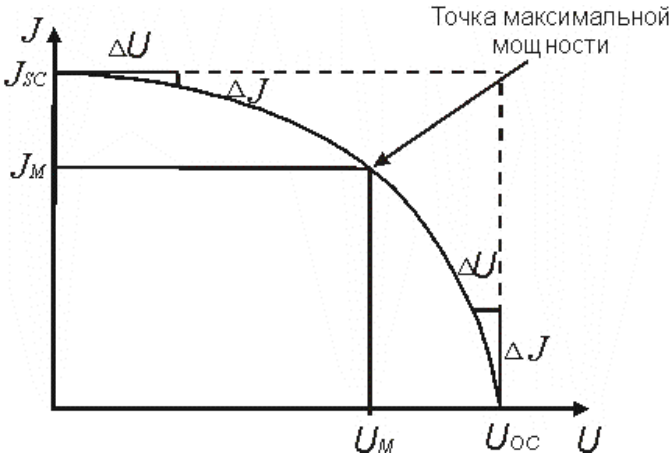
$$\gamma = \exp \frac{eU_{OC}}{AkT} - 1. \quad (2.53)$$

При этом предполагается, что

$$1 + \frac{R_S}{R_P} \approx 1. \quad (2.54)$$

Такое приближение с хорошей точностью выполнимо для промышленных СЭ.

$a$  и  $b$  – котангенсы углов наклона ВАХ к оси напряжения в точках  $(U = 0, J = J_{SC})$  и  $(U = U_{OC}, J = 0)$ , соответственно (рисунок 2.20). Величины  $U_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $T$  определяются экспериментально.



**Рисунок 2.20** - Определение параметров солнечного элемента из вольт-амперной характеристики

Значение параметра  $A$  определяется из условия экстремума функции  $J \cdot U$ :

$$A = \frac{e}{kT} \frac{U_M - J_M R_S \left( J_{SC} + J_0 - J_M - \frac{U_M}{R_P} \right)}{J_M - \frac{U_M}{R_P}}. \quad (2.55)$$

Пользуясь (2.55), уточняем заданное значение параметра  $A$ , затем снова по формулам (2.49 – 2.51) рассчитываем все параметры СЭ. Данный алгоритм выполняется циклически вплоть до определения параметра  $A$  с заданной точностью. Используя выражения (2.33) и (2.32), определяются фактор заполнения нагрузочной характеристики и КПД фотопреобразователя.

Отметим возможность возникновения экспериментальных трудностей при исследовании ВАХ высокоэффективных СЭ с определением значения параметра  $a = (J'_U)^{-1} \Big|_{U=0}$ . У высокоэффективных СЭ кривая ВАХ вблизи точки тока короткого замыкания близка к прямой, параллельной оси напряжений. Потому зачастую экспериментально практически невозможно определить угол наклона ВАХ к оси напряжений вблизи точки тока короткого замыкания, т.е.  $a \rightarrow -\infty$ . Это обстоятельство создает определенные затруднения с использованием выражения (2.49) и, как следствие, выражений (2.50) и (2.51). Упростим выражение (2.49) согласно условию  $a \rightarrow -\infty$ :

$$\begin{aligned}
 R_S &= -\frac{1}{2} \left[ \left( a - b^2 + \frac{2q}{J_{SC}} a - b + \left( \frac{U_{OC}}{J_{SC}} \right)^2 \right)^{1/2} + a + b + \frac{U_{OC}}{J_{SC}} \right] = \\
 &= -\frac{1}{2} \left[ |a - b| \left( 1 + \frac{2q}{J_{SC} a - b} + \left( \frac{U_{OC}}{J_{SC}} \right)^2 \frac{1}{a - b^2} \right)^{1/2} + a + b + \frac{U_{OC}}{J_{SC}} \right] \approx \\
 &\approx \left| \frac{1}{|a - b|} \ll 1 \right| \approx -\frac{1}{2} \left[ |a - b| \left( 1 + \frac{2q}{J_{SC} a - b} \right)^{1/2} + a + b + \frac{U_{OC}}{J_{SC}} \right] \approx \\
 &\approx \left| \begin{array}{l} 1 + x^{1/2} \approx 1 + \frac{1}{2}x, \quad x < 1 \\ |a| = -a, \quad |b| = -b \end{array} \right| \approx -\frac{1}{2} \left[ |a| - |b| - \frac{q}{J_{SC}} - |a| - |b| + \frac{U_{OC}}{J_{SC}} \right]. \\
 R_S &= -\frac{1}{2} \left[ -2|b| - \frac{q}{J_{SC}} + \frac{U_{OC}}{J_{SC}} \right]. \tag{2.56}
 \end{aligned}$$

Согласно (2.52) и (2.53)

$$q = U_{OC} \frac{\exp \frac{eU_{OC}}{kT} + 1}{\exp \frac{eU_{OC}}{kT} - 1} - 2AkT / e . \quad (2.57)$$

В обычных условиях измерений ВАХ величина  $U_{OC}$  в несколько раз превышает величину  $\frac{AkT}{e}$ . Потому последнее выражение преобразуется к виду

$$q = U_{OC} - 2AkT / e . \quad (2.58)$$

Итого, при  $a \rightarrow -\infty$  выражения (2.49 – 2.51) приобретают следующий вид

$$R_S = |b| - \frac{AkT / e}{J_{SC}} , \quad R_p \rightarrow \infty , \quad J_0 = \frac{J_{SC}}{\gamma} .$$

Таким образом, проведенный теоретический анализ световой ВАХ СЭ показывает возможность определения параметров (последовательного и параллельного сопротивлений СЭ, плотности тока диода и диодного коэффициента), фактора заполнения и КПД СЭ. Ограничением данного метода является его непригодность при исследовании СЭ, имеющих низкие значения сопротивления утечки, а также в случае высокой интенсивности облучения.

***О возможности замены измерений фототока (тока короткого замыкания) и плотности потока фотонов измерениями фотоЭДС (напряжения холостого хода) и интенсивности излучения***

Зачастую непосредственное экспериментальное определение таких физических величин, как фототок и плотность потока фотонов может быть затруднено. Это связано с отсутствием высокочувствительных селективных микроамперметров, имеющих низкое проходное сопротивление, и отсутствием доступных приборов, позволяющих регистрировать поток фотонов. В то же время имеется возможность проводить непосредственные измерения фотоЭДС и интенсивности

излучения. Данный пункт работы призван разрешить возможное затруднение такого рода.

Согласно (2.23), в предположении идеальности СЭ справедливо выражение

$$\exp\left(\frac{U_{OC}}{V_T}\right) = 1 + \frac{J_{ph}}{J_0}. \quad (2.59)$$

При  $T = 300 \text{ K}$   $V_T \approx 26 \text{ мВ}$ . При низком уровне возбуждения ( $U_{OC} < 26 \text{ мВ}$  – такое условие легко выполнимо при проведении спектральных измерений) имеет смысл разложение экспоненты выражения

(2.59) в ряд:  $\exp\left(\frac{U_{OC}}{V_T}\right) = 1 + \frac{U_{OC}}{V_T} + \frac{U_{OC}^2}{2 \cdot V_T^2} + \frac{U_{OC}^3}{3! \cdot V_T^3} + \dots$  Удержим в раз-

ложении первые два члена. Тогда выражение (2.59) примет вид

$$U_{OC} = \frac{V_T}{J_0} J_{ph}. \quad (2.60)$$

Согласно (2.60), регистрация фототока (тока короткого замыкания) эквивалентна регистрации напряжения холостого хода.

По определению интенсивность излучения в единичном спектральном интервале

$$I = I_\lambda = F \cdot hv = \frac{Fhc}{\lambda}, \quad (2.61)$$

где  $F = F_\lambda$  – плотность потока падающих фотонов в единичном спектральном интервале.

Согласно (2.61), регистрация плотности потока фотонов эквивалентна регистрации интенсивности излучения.

Из (2.60) и (2.61) отношение плотности фототока к спектральной плотности потока фотонов и модулю заряда электрона

$$\frac{J_{ph}}{eF} = \frac{1}{K} \frac{U_{OC}}{I\lambda}, \quad (2.62)$$

где  $K = \frac{eV_T}{hcJ_0}$  – константа.

Тем самым показана возможность замены измерений фототока (тока короткого замыкания) и плотности потока фотонов измерениями фото-ЭДС (напряжения холостого хода) и интенсивности излучения при проведении спектральных исследований.

**Величина области пространственного заряда  $p$ - $n$ -перехода солнечного элемента**

Выберем координату  $p$ - $n$ -перехода за начало координат и воспользуемся уравнением Пуассона:

$$0 \leq x \leq x_p : \frac{dE}{dx} = -\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{eN_A^{ef} x}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (2.63)$$

$$-x_n \leq x \leq 0 : \frac{dE}{dx} = -\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{eN_D^{ef} x}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (2.64)$$

где  $E$  – напряженность электростатического поля,  $\Psi$  – электростатический потенциал,  $x_n$  и  $x_p$  – границы области пространственного заряда (ОПЗ) в  $n$ - и  $p$ -областях соответственно,  $N_D^{ef} x$  и  $N_A^{ef} x$  – распределения некомпенсированных доноров и акцепторов соответственно,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала. Интегрируя с учетом закона сохранения электрического заряда

$$\int_0^{-x_n} \frac{eN_D^{ef} x}{\varepsilon\varepsilon_0} dx = -\int_0^{x_p} \frac{eN_A^{ef} x}{\varepsilon\varepsilon_0} dx, \quad (2.65)$$

получены следующие выражения для величины ОПЗ в  $n$ - и  $p$ -областях соответственно (при этом полагая  $N_D^{ef} x = const$  и  $N_A^{ef} x = const$ ):

$$x_p = \left( \frac{V_0}{\frac{e}{2\varepsilon\varepsilon_0} \left[ N_A^{ef} + \frac{N_A^{ef} 2}{N_D^{ef}} \right]} \right)^{1/2}, \quad (2.66)$$



$$x_n = \left( \frac{V_0}{\frac{e}{2\epsilon\epsilon_0} \left[ N_D^{ef} + \frac{N_D^{ef} 2}{N_A^{ef}} \right]} \right)^{1/2}, \quad (2.67)$$

где  $V_0 = \Psi_n(x_n) - \Psi_p(x_p)$  – контактная разность потенциалов.

Итого, выражение для ширины обедненного слоя имеет вид

$$W = zV_0^{1/2}, \quad (2.68)$$

где  $z$  – константа, определяемая уровнями легирования  $p$ - и  $n$ -областей.

При наличии внешнего напряжения смещения “в обратном направлении”  $U_{par}$  на  $p$ - $n$ -переходе выражение (2.68) преобразуется к виду [36]

$$W = z (V_0 + U_{par})^{1/2}. \quad (2.69)$$

### ***Глубина залегания $p$ - $n$ -перехода***

Проблема диагностики глубины залегания  $p$ - $n$ -перехода СЭ возникла одновременно с созданием СЭ. Определение этого параметра позволяет контролировать качество технологии изготовления приборов, прогнозировать результаты и указывать пути увеличения эффективности работы СЭ. Контроль соответствия реальной величины глубины залегания  $p$ - $n$ -перехода с расчетной ведется несколькими методами, однако одни из них являются разрушающими, другие мало применимы к СЭ в силу их конструкционных особенностей.

В процессе рассмотрения проблемы определения глубины залегания  $p$ - $n$ -перехода было проанализировано несколько известных методик, касающихся данного вопроса [67-72]. Удовлетворение каким требованиям желательно для таких методик? Во-первых, должны быть учтены конструкционные особенности серийно выпускаемых СЭ (малая глубина залегания  $p$ - $n$ -перехода, наличие сплошной тыльной металлизации, высокий уровень легирования фронтального слоя  $n$ -типа проводимости и т.д.). Во-вторых, контроль параметров исследуемых

элементов должен носить неразрушающий характер. В-третьих, исследуемый элемент должен предполагаться неким “черным ящиком”, т.е. априори мы не знаем никаких параметров, характеризующих его особенности.

Остановимся кратко на методиках определения глубины залегания *p-n*-перехода, получивших наибольшее распространение:

- методы косого и сферического шлифа [67]. Носят разрушающий характер, трудно применимы при малых глубинах залегания *p-n*-перехода;
- расчет глубины залегания плавного *p-n*-перехода по известному распределению легирующих примесей [68]. Позволяет именно рассчитывать глубину залегания плавного *p-n*-перехода по распределению легирующих примесей, но не экспериментально определять искомое при наличии “неизвестного образца”;
- определение глубины залегания *p-n*-перехода в GaAs-элементах по максимуму спектральной чувствительности. В данной методике использовано предположение равенства диффузионных длин неосновных носителей заряда по обе стороны от *p-n*-перехода [69]. Однако подавляющее большинство СЭ производится с сильно легированным фронтальным слоем. Поэтому высказанное предположение не может быть применимо к стандартным серийным СЭ;
- для нахождения глубины залегания *p-n*-перехода возможно использование методики определения рекомбинационных параметров по исследованию спектральной зависимости токов короткого замыкания СЭ при освещении с фронтальной и тыльной сторон [70]. Однако в данной методике используются элементы с однотипной по геометрии сеткой металлизации на фронтальной и тыльной сторонах, что не соответствует стандартной конструкции СЭ (рисунок 2.4);
- методика вычисления глубины залегания *p-n*-перехода по спектральным характеристикам [71,72]. Не требуется знание каких-либо параметров исследуемых элементов априори. Отражены основные особенности стандартных СЭ. Но выдвигается требование возможности вариации скорости поверхностной рекомбинации, что необходимо для расчета глубины залегания *p-n*-перехода. В связи с последним обстоятельством такого рода методика не удовлетворяет требованию неразрушающего контроля параметров СЭ. К тому

же промышленно выпускаемые солнечные элементы имеют защитное покрытие.

Как следует из краткого анализа, ни одна из широко известных методик не удовлетворяет полностью высказанным пожеланиям. В связи с этим данный пункт посвящен рассмотрению проблемы неразрушающего контроля глубины залегания  $p$ - $n$ -перехода серийно выпускаемых стандартных СЭ.

Предположим, что уровень легирования в  $n$ -области много больше, чем в  $p$ -области. Тогда согласно предыдущему пункту имеем:

$$(x_j)_{W'} = 0 \rightarrow J_p' = 0 \quad (2.70)$$

$$L = x_j \quad (2.71)$$

Наложим следующие ограничения:

$$\alpha H' \gg 1 \Rightarrow \exp -\alpha H' \approx 0, \quad (2.72)$$

$$\exp\left(\frac{H'}{L_n}\right) \gg \exp\left(-\frac{H'}{L_n}\right). \quad (2.73)$$

Условия (2.72, 2.73) говорят о том, что данная методика применима для “толстых” элементов. “Толстым” элемент можно считать в том случае, если при освещении светом с длиной волны, соответствующей красной границе фундаментального поглощения, падающие фотоны поглощаются в материале, не достигая тыльного контакта. Тогда выражение для плотности тока электронов, рожденных в  $p$ -области и достигших ОПЗ, имеет вид:

$$J_n = e \frac{F(1-r)\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \left[ \frac{\alpha L_n - \left(\frac{S_n}{D_n} L_n\right) \exp\left(\frac{H'}{L_n}\right) + \exp\left(\frac{H'}{L_n}\right)}{\left(\frac{S_n}{D_n} L_n\right) \exp\left(\frac{H'}{L_n}\right) + \exp\left(\frac{H'}{L_n}\right)} \right] \times$$

$$\times \exp -\alpha x_j + W = e \frac{F(1-r)\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \exp -\alpha x_j + W = (2.74)$$

$$= e \frac{F(1-r)\alpha L_n}{\alpha L_n + 1} \exp -\alpha x_j + W .$$

Учитывая (2.34, 2.35, 2.70) и (2.74), запишем выражения для плотности фототока при двух различных значениях ширины ОПЗ:

$$J_{ph} W_1 = J_p + e \frac{F(1-r)\alpha L_n}{\alpha L_n + 1} \exp(-\alpha x_j + W_1) + eF(1-r) \exp(-\alpha x_j) [1 - \exp(-\alpha W_1)] \quad (2.75)$$

$$J_{ph} W_2 = J_p + e \frac{F(1-r)\alpha L_n}{\alpha L_n + 1} \exp(-\alpha x_j + W_2) + eF(1-r) \exp(-\alpha x_j) [1 - \exp(-\alpha W_2)] \quad (2.76)$$

$$\begin{aligned} J_{ph} W_1 - J_{ph} W_2 &= e \frac{F(1-r)\alpha L_n}{\alpha L_n + 1} \exp(-\alpha x_j) [\exp(-\alpha W_1) - \exp(-\alpha W_2)] + \\ &+ eF(1-r) \exp(-\alpha x_j) [-\exp(-\alpha W_1) + \exp(-\alpha W_2)] = \\ &= eF(1-r) \exp(-\alpha x_j) [\exp(-\alpha W_2) - \exp(-\alpha W_1)] \left[1 - \frac{\alpha L_n}{\alpha L_n + 1}\right] = \\ &= \frac{eF(1-r)}{\alpha L_n + 1} \exp(-\alpha x_j) [\exp(-\alpha W_2) - \exp(-\alpha W_1)]. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\exp(\alpha x_j) = \frac{eF(1-r)}{\alpha L_n + 1} \cdot \frac{\exp(-\alpha W_2) - \exp(-\alpha W_1)}{J_{ph} W_1 - J_{ph} W_2} \quad (2.77)$$

Воспользуемся выражением (2.69) и условием  $L = x_j$ :

$$\begin{aligned} \exp(\alpha L) &= \frac{eF(1-r)}{\alpha L_n + 1} \times \\ &\times \frac{\exp(-\alpha z V_0 + U_{2par})^{1/2} - \exp(-\alpha z V_0 + U_{1par})^{1/2}}{J_{ph} U_{1par} - J_{ph} U_{2par}} \quad (2.78) \end{aligned}$$

Последнее выражение позволяет определять глубину залегания  $p$ - $n$ -перехода: Величина  $z$ , задаваемая (2.66 – 2.67), может быть численно рассчитана из выражения

$$\frac{J_{ph} U_{2par} - J_{ph} U_{3par}}{J_{ph} U_{1par} - J_{ph} U_{2par}} - \frac{\exp -\alpha z V_0 + U_{2par}^{1/2} - \exp -\alpha z V_0 + U_{3par}^{1/2}}{\exp -\alpha z V_0 + U_{1par}^{1/2} - \exp -\alpha z V_0 + U_{2par}^{1/2}} = 0 \quad (2.79)$$

Метод определения  $L_n$  дан ниже.

### ***Диффузионная длина неосновных носителей электрического заряда в базовой области***

Диффузионную длину неосновных носителей в базе можно определить из спектральной зависимости тока короткого замыкания в длинноволновой области спектра [73]. В этом случае основной вклад в фототок вносит диффузия неосновных носителей заряда из квазинейтральной области базы, вклад же от остальных областей (1 и 2 на рисунке 2.16) выбором спектральной области, в которой проводится эксперимент, можно сделать пренебрежимо малым. Действительно, выбирая спектральный диапазон, в котором

$$\frac{1}{\alpha} \gg x_j + W, \quad (2.80)$$

получаем

$$J_{SCR} \approx 0, \quad (2.81)$$

$$J_n = e \frac{F (1-r) \alpha L_n}{\alpha L_n + 1}. \quad (2.82)$$

$$J_p \approx 0. \quad (2.83)$$

Следовательно, выражение для фототока примет вид:

$$J_{ph} = e \frac{F (1-r) \alpha L_n}{\alpha L_n + 1}. \quad (2.84)$$

С помощью выражения (2.62) переходим от величин  $F$ ,  $J_{ph}$  к величинам  $I$ ,  $U_{OC}$ :

$$\frac{U_{OC}}{KI\lambda (1-r)} = \frac{\alpha L_n}{\alpha L_n + 1}. \quad (2.85)$$

Полученное выражение позволяет определять диффузионную длину электронов в базовой области из спектральной зависимости напряжения холостого хода в длинноволновой области спектра.

## ГЛАВА 3

# ОБЗОР ОСНОВНЫХ ТИПОВ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 3.1 КЛАССИФИКАЦИЯ

Солнечные элементы – это электронные приборы, осуществляющие прямое преобразование солнечного света в электрическую энергию. Несколько фотопреобразователей, соединенных в определенной последовательности на одной подложке, образуют так называемый солнечный модуль (СМ).

СЭ можно классифицировать по интенсивности собирания света, по химическому составу, толщине и кристаллической структуре слоёв, количеству совмещенных на одной подложке элементов и т. д.

По интенсивности собирания света солнечные элементы разделяются на единичные и концентраторные. Единичные СЭ не имеют специальных устройств для собирания света и поглощают только то количество светового потока, которое падает на занимаемую ими площадь поверхности. Концентраторные солнечные элементы имеют специальные концентрирующие световые устройства (линзы или зеркала), которые позволяют увеличивать плотность светового потока на поверхности элементов в несколько раз. Как правило, концентраторные элементы изготавливаются из дорогих светопоглощающих материалов с наилучшими показателями фотовольтаического преобразования света. В обозначении таких солнечных элементов обязательно указывается коэффициент собирания света, измеряемый в солнцах (suns). Коэффициент собирания показывает, во сколько раз увеличится плотность потока падающего на СЭ излучения после его оптического собирания концентрирующими системами.

По кристаллическому составу поглощающего материала СЭ подразделяются на монокристаллические, мульткристаллические, поликристаллические, микрокристаллические, нанокристаллические. Монокристаллические солнечные элементы представляют собой солнечные элементы с поглотителем в виде цельного кристалла полупроводникового вещества. Мульти-, поли-, микро- и нанокристаллические СЭ имеют в качестве поглощающего вещества смесь полупроводниковых кристаллитов с различной ориентацией, структурой и формой, размер которых и определяет тип солнечного элемента: при размерах кристаллитов от 1 до 100 мм вещество называют мульткристалличе-

ским, от 1 до 1000 мкм – поликристаллическим, менее 1 мкм – микрокристаллическим, менее 1 нм – нанокристаллическим [8,26,33,74-76].

В зависимости от толщины светопоглощающего материала солнечные элементы подразделяются на тонкоплёночные и толстоплёночные. Тонкоплёночные солнечные элементы имеют толщину в несколько мкм, толстоплёночные – в десятки или сотни мкм.

В зависимости от состава поглощающего материала солнечные элементы подразделяются на кремниевые, на основе  $A^{III}B^V$  полупроводников, на основе  $A^{II}B^{VI}$  (в основном CdTe), на основе  $A^IVB^{III}C^{VI}_2$  полупроводников и смешанные. Как правило, для удобства конструкции и повышения КПД СЭ стремятся добиться поглощения света в одном из его слоёв. Этот слой называют поглощающим (**поглотителем**). Второй полупроводник служит лишь для создания потенциального барьера и собирания генерированных светом носителей заряда. Классификация солнечных элементов по материалу поглощающего слоя является наиболее распространённой и наиболее полно охватывает физико-химические аспекты их получения, поэтому целесообразно выбрать её в качестве базовой для дальнейшего обзора солнечных элементов.

### 3.2 ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И МОДУЛЕЙ

Для описания солнечных элементов применяется набор специальных параметров и характеристик, позволяющий производить сравнительную оценку солнечных элементов различного типа. К специальным характеристикам солнечного элемента относятся вольтамперная (ВАХ) и спектральная. К специальным параметрам солнечного элемента относятся КПД (эффективность),  $ff$  (фактор заполнения),  $U_{OC}$  (напряжение холостого хода),  $I_{SC}$  (ток короткого замыкания) или  $J_{SC}$  (плотность тока короткого замыкания).

Вольтамперная характеристика солнечного элемента показывает зависимость выходного тока солнечного элемента от напряжения на его выводах (рисунок 2.11). При изменении величины светового потока, падающего на солнечный элемент, его ВАХ изменяется. Поэтому для получения достоверных значений стремятся во всех измерениях поддерживать  $\Phi_0 = 10^3 \text{ Вт/м}^2$  при заданном спектральном составе падающего света [35], то есть стремятся добиться стандартных условий



измерения, при которых каждый из тестируемых образцов находился бы в одинаковом состоянии.

Спектральная характеристика (спектральный отклик) представляет собой зависимость величины квантовой эффективности (значения эффективности солнечного элемента при облучении его монохроматическим светом на определенной длине волны) от длины волны падающего излучения. При измерении спектрального отклика также необходимо придерживаться определенных стандартных условий измерения (подробнее см. [35,42,75]).

Эффективность (КПД) СЭ показывает, какую часть (в процентном отношении) солнечной энергии падающего на него света он может превратить в электричество. Различают КПД по активной площади поверхности ( $\eta_{акт}$ ) и КПД по общей площади поверхности ( $\eta_{общ}$ ):

$$\eta_{акт} = \frac{P_{эл}}{S_{акт} \Phi_0}, \quad (3.1)$$

$$\eta_{общ} = \frac{P_{эл}}{S_{общ} \Phi_0}, \quad (3.2)$$

где  $P_{эл}$  – электрическая мощность, вырабатываемая солнечным элементом при облучении;  $\Phi_0$  – плотность потока падающего на солнечный элемент света;  $S_{акт}$  и  $S_{общ}$  – площади активной (доступной свету) и общей (включающей как поверхность, доступную свету, так и участки поверхности, затенённые электродной сеткой или скрайбированные от поглощающего слоя) поверхности солнечного элемента.

Если не указан тип КПД солнечного элемента, то, как правило, речь идёт об КПД по общей поверхности.

Напряжение холостого хода ( $U_{OC}$ ) – это максимальное напряжение, возникающее на разомкнутых выводах солнечного элемента при его облучении солнечным светом. Измеряется в В [вольт] или мВ [милливольт]. Может быть найдено как при прямом измерении, так и определено из вольтамперной характеристики (рисунок 2.10).

Ток короткого замыкания ( $I_{SC}$ ) – это максимальный ток, протекающий через выводы солнечного элемента при их коротком замыкании. Измеряется в мА [миллиамперы]. Плотность тока короткого замыкания определяется как отношение тока короткого замыкания к площади поверхности солнечного элемента:

$$J_{SC} = \frac{I_{SC}}{S_{акт}}, \quad (3.3)$$

однако в силу сложности определения  $S_{акт}$  чаще используют  $S_{общ}$  (общую плотность поверхности солнечного элемента).

Фактор заполнения ( $ff$ ) показывает, какая часть мощности, вырабатываемой солнечным элементом, используется в нагрузке. Значение фактора заполнения определяется выбором режима работы солнечного элемента, то есть значениями  $I_W$  и  $U_W$ . Значение  $ff$  может быть найдено как отношение мощности на нагрузке, подключенной к выводам солнечного элемента, к полной электрической мощности, вырабатываемой солнечным элементом:

$$ff = \frac{I_W U_W}{\int_0^{U_{OC}} I(U) dU}, \quad (3.4)$$

где  $I_W$  – ток, протекающий через нагрузку в рабочем режиме;  $U_W$  – рабочее напряжение солнечного элемента;  $I(U)$  – вольтамперная характеристика солнечного элемента.

Фактор заполнения измеряется в % и варьируется от 50 до 85 % для различных типов солнечных элементов.

Как правило, в обзорах указывается также площадь поверхности солнечного элемента. Общая площадь иногда задается в виде  $S=a \times b$ , где  $a$  – длина;  $b$  – ширина солнечного элемента или в  $\text{см}^2$ . Для концентраторных элементов в обязательном порядке задается коэффициент сбора света (от нескольких до 100 и более солнц).

Модули характеризуются тем же набором параметров и характеристик, что и солнечные элементы. Однако у них, как правило,  $U_{OC}$  и  $I_{SC}$  на порядок больше, чем для солнечных элементов, и задаются соответственно в В [вольтах] и А [амперах]. Площадь солнечных модулей составляет от 50 до 10000  $\text{см}^2$  (у элементов в большинстве случаев  $S \approx 1 \text{ см}^2$ ). Для солнечных модулей часто указывается номинальная выходная мощность в Вт [ваттах] и число элементов в модуле.

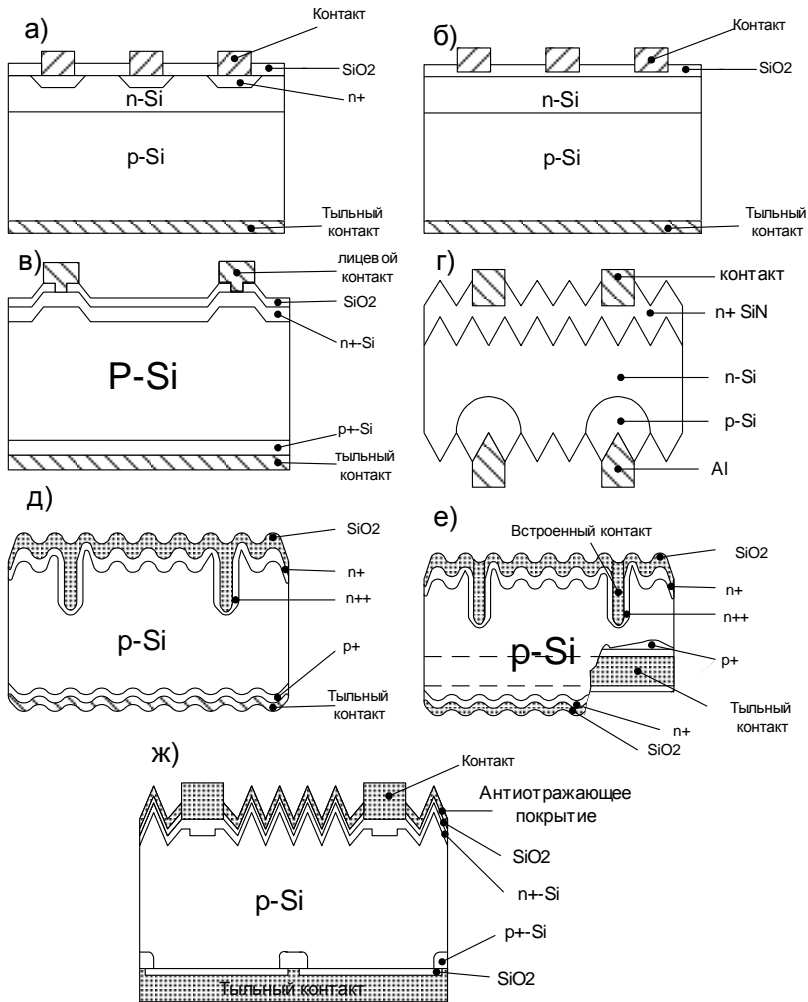
## 3.3 ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

### 3.3.1 Кристаллический кремний

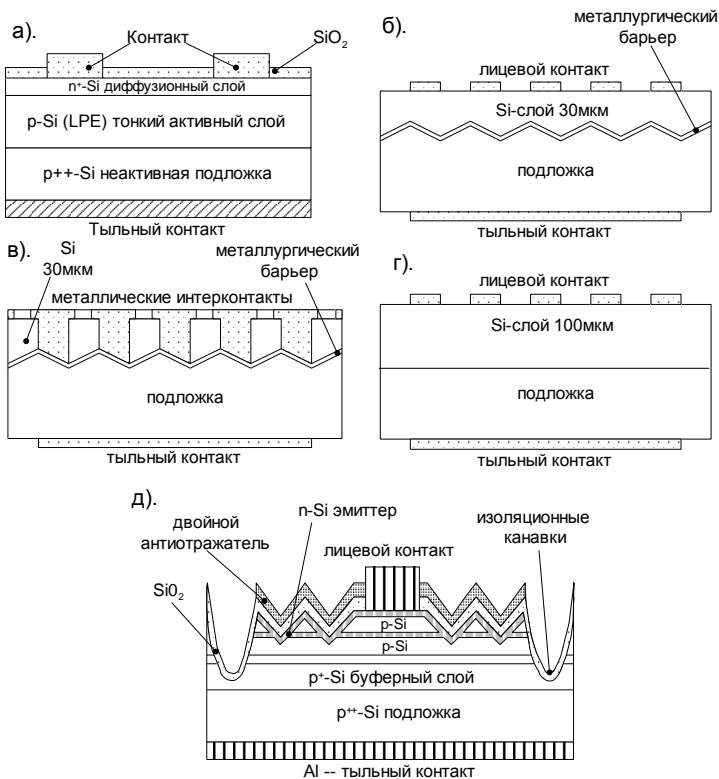
Монокристаллические кремниевые солнечные элементы (с-Si СЭ) изготавливаются из кремниевых пластин 0.3 мм (300 мкм) толщины путём их легирования соответственно донорными и акцепторными примесями, создания омических контактов (сплошного тыльного и решёточного лицевого) и текстурирования (направленного химического травления поверхности) для придания антиотражающих свойств. Существуют несколько типов конструкции монокристаллических и тонкоплёночных СЭ, отличающиеся способом формирования, структурой и расположением контактов (рисунки 3.1, 3.2) [57,74].

По состоянию на 2006 год выпуском солнечных элементов на основе монокристаллического кремния занимался ряд фирм, среди которых: Siemens Solar, Astropower, Solec, BP Solarex, Sharp – с общей мощностью производства 60 МВт при средней эффективности элементов до 22 % (рекордная эффективность составляет 24.7 %) и модулей в 10 – 15 % [77-80].

Основной недостаток монокристаллических кремниевых солнечных элементов – большой расход сравнительно дорогого высокочистого кремния, большая часть которого играет роль пассивной подложки. Следует отметить, что технология производства солнечных элементов на кристаллическом кремнии находится в почти идеальном состоянии и достаточно сложно найти пути улучшения уже существующих технологических процессов, отработанных в течении многих лет в рамках производства микроэлектронных устройств. Кроме того, достаточно хорошо разработана теория фотогальванических преобразований в монокристалле и на её основе созданы компьютерные программы оптимизации параметров монокристаллических солнечных элементов на основе кремния [57]. Единственный путь оптимизации с-Si СЭ – это удешевление исходного сырья. Для уменьшения себестоимости кремниевых солнечных элементов исследуется возможность использования в качестве поглотителя **поли- и мультикристаллического** кремния. Мультикристаллический кремний отрезается от слитков кремния невысокой степени очистки с блочной кристаллической структурой, поэтому он более дешёв, однако солнечные элементы на его основе менее эффективны по сравнению с монокристаллическим материалом.



**Рисунок 3.1** - Различные типы солнечных элементов на основе моно-кристаллического кремния: а) простой *p-n*-переход; б) металл-изолятор-*n-p*-структура (MINP); в) солнечный элемент с пассивированным эмиттером (PESC); г) двухлицевой солнечный элемент; д) структура с односторонним встроенным контактом (SSBS); е) структура с двухсторонним встроенным контактом (DSBS); ж) структура с пассивированным эмиттером и локально-диффузионным тыльным контактом (PERL)



**Рисунок 3.2** - Структура основных типов кремниевых тонкоплёночных элементов: а) солнечный элемент с пассивированным эмиттером и микроканавками; б) СЭ на плёночном ТМ кремнии; в) межконтактный солнечный элемент на плёночном ТМ кремнии; г) СЭ на тонкоплёночном ТМ кремнии; д) тонкоплёночный многослойный солнечный элемент с опрокинуто пирамидальной поверхностью и пассивированным эмиттером

Среди основных подходов для производства поглощающего слоя таких кремниевых элементов можно выделить: направленное затвердевание, метод горячего обмена (HEM), плёночный рост при краевом питании (EFG), вытягивание при поддержке с краёв (ESP), лента на ленте (RTR), лента напротив капли (RAD), низкоугольный кремниевый лист (LASS) и другие [57,75].

Ленточный кремний почти монокристаллического качества выращивается из кремниевого расплава через графитовый пуансон, либо в виде мембраны между двумя параллельно растущими ограничи-

вающими кристаллическими дендритами, либо вырезается лазерным лучом из октагональной трубы, вытягиваемой из расплава кремния. Для уменьшения влияния активных дефектов в поликристаллических материалах используются добавки H, Li, Al, As, P.

Производство СЭ на основе мультикристаллического и поликристаллического кремния осуществляется рядом известных фирм: Kyocera, BP Solarex, Photowatt, Ase Americas, Evergreen Solar – с суммарной мощностью производства в 70 МВт в год и средней эффективностью солнечных элементов до 18 % и модулей в 9 - 12 % [77-80].

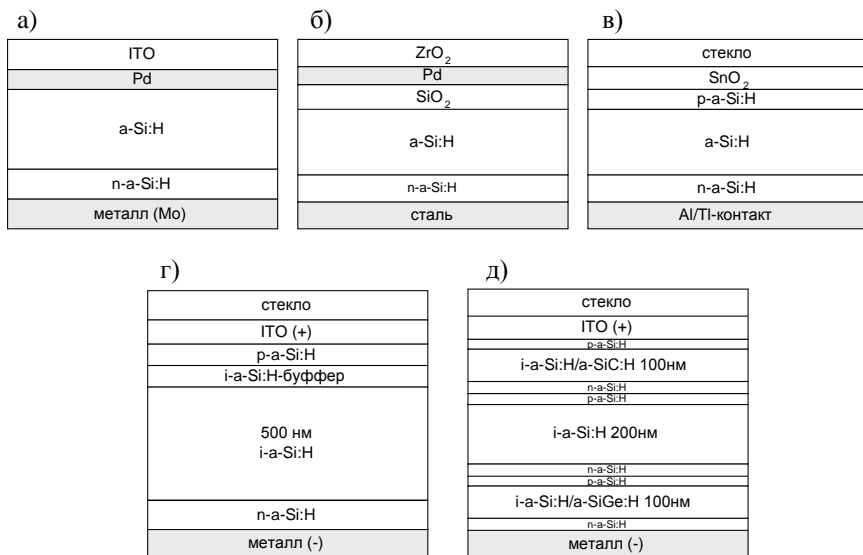
С целью лучшего использования материала широко разрабатываются солнечные элементы с поглотителем на основе тонкоплёночного кремния (tf-Si СЭ), наносимого CVD (осаждение из химических паров) методом на подложки различных типов (кремний, сталь, SiO<sub>2</sub> и другие). Однако в силу малого коэффициента поглощения Si, выращиваемые пленки должны иметь значительную толщину (до 47 мкм, что только на порядок ниже, чем у монокристаллических элементов). При этом уменьшение толщины поглощающей пленки отражается на КПД солнечного элемента [57,59]. Существует несколько типов конструкции для солнечных элементов на основе тонкоплёночного кремния, основные из них представлены на рисунке 3.2.

По состоянию на 2004 год мощность производства тонкоплёночных кремниевых солнечных элементов составила более 1.8 МВт при средней эффективности элементов до 17 % и солнечных модулей до 8 %. Сравнительная характеристика некоторых кремниевых солнечных элементов представлена в таблице 3.1 [77-80].

### **3.3.2 Тонкоплёночные солнечные элементы на основе аморфного кремния**

Аморфные солнечные элементы используют в качестве поглощающего слоя аморфные вещества, обладающие только ближней упорядоченностью структуры. Идеальным аморфным материалом для использования в качестве поглотителя является a-Si (аморфный кремний). Значение его запрещенной зона может быть изменено путем введения примеси водорода (гидрогенизации). Аморфный кремний, легированный водородом (a-Si:H), является основой аморфных солнечных элементов. Иногда помимо водорода в поглощающем аморфном слое используются также добавки германия (a-SiGe:H).

В качестве рабочего перехода для а-Si СЭ могут использоваться: барьер Шоттки, МОП-структура, *p-i-n*-структура. На рисунке 3.3 показаны различные варианты конструкции таких солнечных элементов.



**Рисунок 3.3** - СЭ на основе аморфного кремния: а) барьер Шоттки; б) МДП (MUS) – структура; в) *p-i-n*-структура; г) *p-i-n*-структура с буферным слоем (однопереходный элемент); д) трехпереходный элемент (3 *p-i-n*-структуры с последовательным соединением)

Аморфные кремниевые солнечные элементы с *p-i-n*-структурой сейчас применяются в самых различных областях благодаря возможности их изготовления на металлической фольге, например из нержавеющей стали, и полимерных плёнках, снабжённых металлическим покрытием. Использование таких подложек совместимо с технологией массового производства гибких солнечных элементов. Поэтому элементы данного типа относятся к наиболее перспективным преобразователям солнечной энергии ближайшего будущего [59].

Основной проблемой, связанной с а-Si солнечными элементами, является их сильная деградация при облучении солнечным светом, что обусловлено эффектом Стейблера-Вронского [75]. Данный эффект заключается в возникновении метастабильных дефектов в аморфном кремнии при воздействии на него солнечным светом, что обусловлено

Таблица 3.1 - Солнечные элементы на основе кремния [77-80]

Материал, Структура	$S$ , см <sup>2</sup>	$U_{oc}$ , мВ	$J_{sc}$ , мА/см <sup>2</sup>	$ff$ , %	КПД, %	Дата	Организация
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	Sanyc
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.
ITO/a-Si:H/- Si:H/a-SiGe	0.27	2541	6.96	70	12.4	2/88	ECD
a-Si:H/a-Si:H/ a-SiGe:H	1.00	2289	7.9	68.5	12.4	12/92	Sharp
a-Si/CuInSe <sub>2</sub>		871 432	16.4 17.4	72.0 68.0	10.3 5.3	9/94	ARCO
a-Si/mc-Si		917 575	10.4 30.2	76.0 79.2	7.25 13.75	9/94	Osaka Univ.



трансформацией электронных состояний вблизи валентной зоны и формированием соответствующих “колебательных связей (dangling bonds)”, на что аккумулируется некоторая часть энергии поглощенного света. Поэтому при рассмотрении *a-Si* солнечных элементов обычно оперируют не начальными, а стабилизированными характеристиками, измеряемыми после выдержки солнечного элемента под воздействием солнечного излучения в течении не менее чем  $10^3$  часов.

Производство *a-Si* солнечных элементов находится уже на достаточно высоком технологическом уровне. В качестве основного технологического процесса используется тонкоплёночная технология плазменно-поддерживаемого осаждения химических паров из кремний и германий содержащих смесей ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{GeH}_4$ ).

По состоянию на 2005 год годовое производство *a-Si* солнечных элементов и модулей составило более 19 МВт, основная часть которого приходится на фирмы USSC, BP Solarex, Cannon, Sanyo, Energy PV. При средней эффективности солнечных элементов до 13 % и модулей до 10 % [77-80]. Основные характеристики некоторых солнечных элементов на основе кремния (монокристаллического *c-Si*, микрокристаллического *mc-Si*, тонкоплёночного *tf-Si* и аморфного *a-Si*) представлены в таблице 3.1.

В целом *a-Si* является достаточно перспективным материалом для солнечных элементов с относительно высоким КПД, низкой себестоимостью и малым расходом материала за счёт значительно меньшей толщины поглощающего слоя, чем у остальных солнечных элементов на основе кремния.

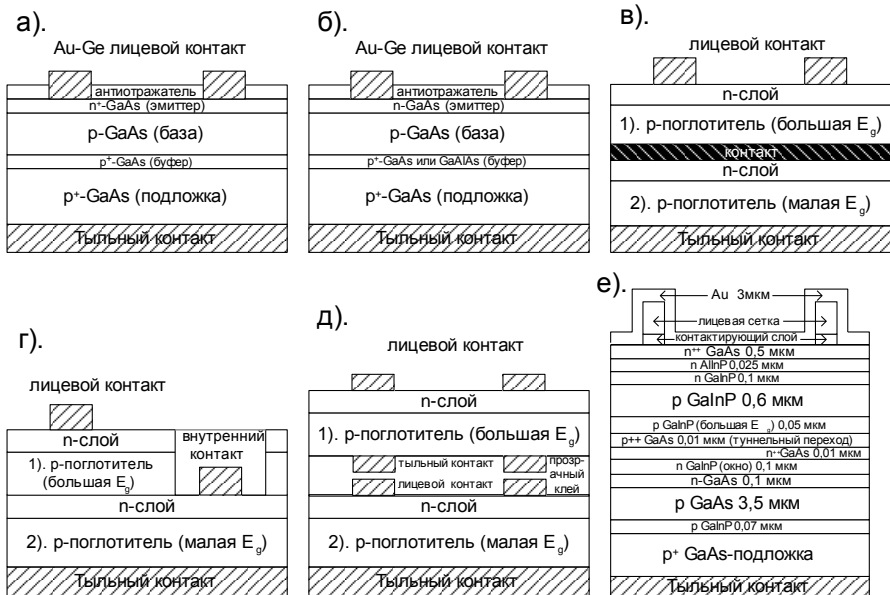
Единственная и, пожалуй, главная проблема: деградация *a-Si* в процессе эксплуатации, что в значительной степени снижает КПД СЭ и не позволяет применять их при наличии сильных ионизирующих излучений (например, в космосе). Кроме того, отработанность технологических процессов нанесения *a-Si* оставляет открытым для рационализации исключительно конструктивные особенности аморфных солнечных элементов (введение новых слоёв и переходов, легирование и т. п.). При этом повышение КПД сказывается на себестоимости элемента за счёт введения дополнительных технологических операций для нанесения новых слоёв.

### 3.4 ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^V$

$A^{III}B^V$  полупроводниковые соединения такие, как GaAs, GaAlAs, GaInAsP, InAs, InSb, InP обладают почти идеальными характеристиками для фотовольтаического преобразования солнечного света. Единственным ограничением для их широкомасштабного применения в качестве поглощающих материалов в солнечных элементах является высокая себестоимость. На основе этого класса материалов формируются как однопереходные, так и многопереходные солнечные элементы (рисунок 3.4).

Поглощающие слои  $A^{III}B^V$  полупроводников обычно выращиваются осаждением металлоорганических паров (MOCVD). Данный процесс обеспечивает хорошую управляемость и воспроизводимость для производства высокоэффективных элементов большой площади. Предпринимаются попытки нанесения  $A^{III}B^V$  полупроводников методом эпитаксии молекулярных пучков (МВЕ) и раскола от боковой эпитаксиальной пленочной технологии (CLEEFT) [74,75]. Как правило, наращивание идёт на GaAs подложку. Для оптимизации параметров солнечных элементов используется широкий спектр  $A^{III}B^V$  полупроводниковых соединений в различных комбинациях, но наиболее часто используются GaAs и InP. В нанесённые плёнки возможно введение примесей других III-валентных металлов.

Солнечные элементы на основе  $A^{III}B^V$  полупроводников имеют толщину до 210 мкм, что существенно увеличивает расход материала по сравнению с тонкоплёночными солнечными элементами. Для компенсации повышенной себестоимости стремятся максимально увеличить КПД этих солнечных элементов за счёт создания многопереходных устройств, где комбинируются поглотители с большими и малыми значениями ширины запрещенной зоны, и применения концентраторных систем из линз или зеркал. Тем не менее, несмотря на достаточно высокий КПД,  $A^{III}B^V$  солнечные элементы не нашли широкого применения в наземных условиях, так как они не выдерживают конкуренции с кристаллическими и аморфными кремниевыми солнечными элементами из-за высокой цены.



**Рисунок 3.4** - Типы конструкций солнечных элементов на основе  $A^{III}B^V$  полупроводников: а) с гомогенным  $p-n$ -переходом; б) с гетерогенным  $p-n$ -переходом; в) двухпереходный с двумя выводами; г) двухпереходный с тремя выводами; д) двухпереходный с четырьмя выводами; е) гетерогенный с GaAs/GaInP переходом

Сведения о некоторых  $A^{III}B^V$  солнечных элементах приведены в таблице 3.2 [77-80].

В производстве  $A^{III}B^V$  солнечных элементов участвуют фирмы PVI, Amonix, Entech, Spectrolat, Sunpower. Их космические солнечные элементы демонстрируют среднюю эффективность в 30 %, а модули до 17 %, что является наилучшим показателем среди всех фотогальванических полупроводниковых преобразователей света [74]. В силу хорошей изученности  $A^{III}B^V$  полупроводников и методов их получения вряд ли можно ожидать ощутимого прорыва в технологии производства  $A^{III}B^V$  СЭ. Для повышения КПД  $A^{III}B^V$  солнечных элементов и, соответственно, понижения себестоимости электрической энергии необходимы изменения в конструкции (введение новых слоёв), что неизбежно приводит к усложнению технологии производства и повышению производственных затрат.

Таблица 3.2 - Солнечные элементы на основе А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> полупроводников

Материал, Структура	$S$ , см <sup>2</sup>	$U_{OC}$ , мВ	$J_{SC}$ , мА/см <sup>2</sup>	$ff$ , %	КПД, %	Дата	Организация	Комментарии
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.	MBE
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	
GaAlAs/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 ВВВ.
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	180 с.
GaAs/Si	0.250	1065	5911	80.2	21.3	5/91	Spire	237 с.
InP	0.0746	959	1059	87.3	24.3	1/91	NREL	52 с.
GaInAsP 1.15 эВ	0.0746	899	6343	82.5	27.5	2/91	NREL	100 с.
GaInP/GaAs	0.103	2663	2320	86.9	30.2	12/94	NREL	100 с.
GaAs	0.0511	1096	990.3	83.5	23.7	10/90	NREL	39.5
GaInAsP	0.0534	626	556.7	80.7	7.1	0		СОЛНЦ
InP	0.0634	973	1414	83.8	22.9	8/90	NREL	50
GaInAs 0.75 эВ	0.0662	445	1312	75.7	8.9			СОЛНЦ

### 3.5 ТОНКОПЛЁНОЧНЫЕ CdTe СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Исследование CdTe с позиций его дальнейшего использования в фотовольтаике началось с 60-х годов XX-го века. Обладая шириной запрещённой зоны в 1.5 эВ и достаточно высоким коэффициентом поглощения, CdTe может быть использован в виде тонких плёнок, достаточных для интенсивного поглощения света [51,53,74,75]. Среди различных типов солнечных элементов на основе CdTe исследовались приборы с гомогенным переходом, барьером Шоттки, а также гетеропереходы в сочетании с  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , CdS и ITO (прозрачным проводящим оксидом – смесь оксидов индия и олова). Наилучшими с точки зрения дальнейшего использования и усовершенствования оказались  $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$  солнечные элементы (рисунок 3.5) [75].



**Рисунок 3.5** - Структура тонкопленочных CdTe солнечных элементов с гетеропереходом CdS/CdTe.

CdS и CdTe могут наноситься в ходе различного рода технологических процессов, что открывает широкие возможности для оптимизации и удешевления солнечных элементов. Среди разнообразных методов нанесения CdTe наиболее обещающими являются вакуумная сублимация (CSS), методы химического осаждения (CD), напыление (sputtering), электроосаждение (ED). CdS может наноситься осаждением в химической ванне (CBD), RF-напылением и вакуумной сублимацией (CSS). Наилучшие характеристики на данный момент времени показывают CdS/CdTe солнечные элементы, изготовленные по CBD/CSS технологии. С целью упорядочения нанесённых тонких плёнок и повышения тем самым КПД солнечного элемента, CdS и CdTe тонкие плёнки после нанесения подвергаются высокотемпературному отжигу при 400 – 500 °С для образования Cd(S,Te) контактного гетероперехода [51,74].

На настоящий момент времени CdTe СЭ находятся в стадии разработки и создания пилотных линий, производственные мощности которых по состоянию на 2004 год составили более 1.2 МВт при участии фирм Matsushita, First Solar, BP Solarex и прочих. При этом средняя эффективность солнечных элементов на основе CdTe составляет 16 %, а модулей – до 9 % (таблица 3.3).

Таблица 3.3 - Солнечные элементы на основе CdTe [77-80]

Материал, структура	S, см <sup>2</sup>	U <sub>oc</sub> , мВ	J <sub>sc</sub> , мА/см <sup>2</sup>	FF, %	КПД, %	Организация
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

CdTe СЭ являются достаточно перспективными с широкими возможностями для усовершенствования и оптимизации технологии производства и, следовательно, для снижения себестоимости [81-83]. Это выгодно отличает их от солнечных элементов на основе *a*-Si, *c*-Si и A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> полупроводников. Однако в производстве CdTe СЭ задействованы Cd и Te, являющиеся редкоземельными элементами с сильными токсичными свойствами, что до некоторой степени задерживает широкое внедрение CdTe солнечных элементов. В недалеком будущем мировое сообщество планирует вообще отказаться от использования Cd в промышленном производстве в силу его высокой токсичности и проблем с утилизацией Cd и его соединений. Поэтому при выборе CdTe в качестве поглощающего материала для фотовольтаического преобразования света сразу возникает проблема дальнейшей утилиза-

ции солнечных элементов, отработавших свой срок. Последнее приводит к увеличению себестоимости CdTe солнечных элементов и ограничению их широкого использования для преобразования света [83].

### 3.6 СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ МНОГОПОНЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ХАЛЬКОПИРИТА

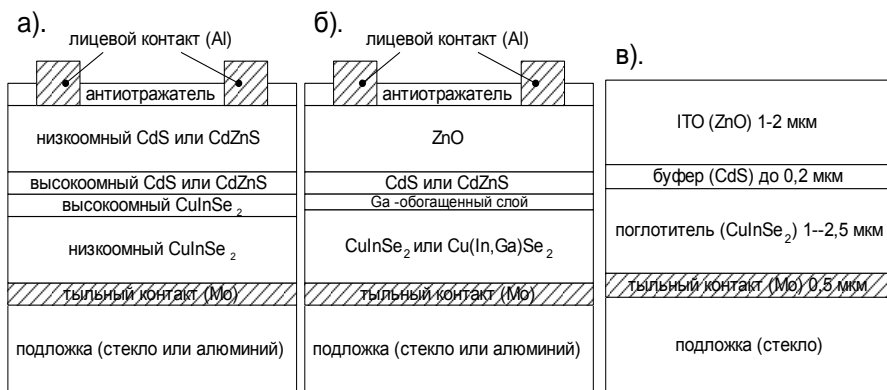
Многокомпонентные полупроводниковые соединения со структурой халькопирита (в особенности  $\text{CuInSe}_2$ ) вызывают особый интерес исследователей с точки зрения их использования в качестве поглощающего слоя в солнечных элементах [3,11,48,54,55,58,74,75,84-96]. Это обусловлено следующими причинами:

- 1) Ширина запрещенной зоны твердых растворов  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  изменяется в диапазоне 1.0 – 2.4 эВ [97,98] и может быть идеально согласована с оптимальным значением для фотопреобразователей солнечной энергии (1.2 – 1.6 эВ).
- 2) Чрезвычайно высокие значения показателя поглощения света ( $3 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) при сопоставлении со всеми известными полупроводниками, поэтому толщина формируемых структур может составлять 3 – 5 мкм [86,87].
- 3) Плёнки  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  могут быть получены различными методами на промышленном технологическом оборудовании, при этом сравнительно просто могут быть сформированы СЭ с КПД 14 – 17 % [77-80].
- 4) Высокая стабильность характеристик. После непрерывной работы в течение  $7 \cdot 10^4$  часов при освещении имитатором солнечного излучения и температуре 60 °С ни один из параметров негерметизированных элементов не ухудшился. Кроме того, радиационная стойкость приборов на основе  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  в 50 раз выше по сравнению с монокристаллическим кремнием и GaAs [86-87].
- 5) Низкая себестоимость. Так, на производство батареи мощностью 1.0 кВт требуется ~80 г соединения  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . При крупносерийном производстве (~60 МВт/год) ожидается себестоимость модуля 0.65 – 0.8 долл. США/Вт [91].

Конструкции некоторых типов  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  солнечных элементов представлены на рисунке 3.6 [75,87].

Существует множество различных методов нанесения  $\text{CuInSe}_2$  поглощающих плёнок для солнечных элементов, каждый из которых

имеет свои преимущества и свои недостатки. Среди них: соиспарение из нескольких источников, селенизация Cu-In пленок, электроосаждение, осаждение из физических и химических паров. Наилучшие результаты показывают солнечные элементы с поглотителями, полученными соиспарением составных элементов соединения и селенизацией предварительно нанесенных Cu-In плёнок. Ключевой проблемой синтеза  $\text{CuInSe}_2$  плёнок является контроль соотношения Cu/In в соединении, так как даже незначительное отклонение состава от стехиометрического может привести к значительному изменению параметров и характеристик солнечного элемента.



**Рисунок 3.6** - Структура солнечных элементов на основе трехкомпонентных соединений меди: а) с CdS оптическим окном и антиотражателем ; б) с ZnO оптическим окном и антиотражателем; в) с прозрачным лицевым электродом

В силу этого, а также из-за отсутствия интереса к  $\text{CuInSe}_2$  со стороны твёрдотельной электроники, пока не существует единого технологического процесса для синтеза  $\text{CuInSe}_2$  плёнок, пригодного для промышленного внедрения.

По состоянию на 2005 год разработки в области  $\text{CuInSe}_2$  солнечных элементов вели фирмы Siemens Solar, Energy PV, Global Solar/ITN, Unysolar и другие. Средняя эффективность экспериментальных СЭ составила 17 % для  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (при рекордной эффективности в 19.2 %) и солнечных модулей 12 % [77-80]. Следует отметить, что рекордная эффективность достигается исключительно на солнечных элементах малой площади (менее  $1.0 \text{ см}^2$ ).



Основные характеристики некоторых солнечных элементов на основе тройных соединений меди  $\text{CuInSe}_2$  и родственных полупроводников представлены в таблице 3.4 [77-80].

Анализируя ситуацию с  $\text{CuInSe}_2$  солнечными элементами, необходимо отметить, что они обладают наибольшим потенциалом для дальнейшего усовершенствования, как со стороны введения добавок галлия, серы, натрия и кислорода, так и с точки зрения усовершенствования используемых технологических операций, так как в силу недостаточной изученности соединения оптимальная технология синтеза  $\text{CuInSe}_2$  пока не найдена. Это выгодно отличает  $\text{CuInSe}_2$  и родственные ему соединения меди со структурой халькопирита от других светопоглощающих материалов, так как дальнейшая работа по усовершенствованию  $\text{CuInSe}_2$  СЭ неизбежно должна привести к улучшению их характеристик по сравнению с остальными солнечными элементами, которые уже достигли (или почти достигли) оптимальной технологии производства и оптимальной конструкции.

Таблица 3.4 - Солнечные элементы на основе  $\text{CuInSe}_2$  и родственных полупроводников

Материал, Структура	$S$ , $\text{см}^2$	$U_{OC}$ , мВ	$J_{SC}$ , $\text{мА/см}^2$	$ff$ , %	КПД, %	Органи- зация
1	2	3	4	5	6	9
$\text{ZnO/CdS/CuInSe}_2$	0.192	539	33.7	73.6	13.4	Siemens Solar
$\text{ZnO/(Cd,Zn)S/ /CuInSe}_2/\text{Mo}$	1.003	604	34.3	67.9	14.1	Boeing
$\text{ZnO/(Cd,Zn)S/ /CuInSe}_2/\text{Mo}$	0.99	483	35.6	66.7	11.5	ISET
$\text{MgF}_2/\text{ZnO/CdS/ /Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo}$	0.41	674	34.0	77.3	17.7	NREL
$\text{MgF}_2/\text{ZnO/CdS/ /Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo}$	1.03	678	32.0	75.8	16.4	NREL
$\text{Cu(In,Ga)Se}_2$	0.48	655	-	-	17.6	Matsushita
$\text{CuGaSe}_2$	0.38	870	-	-	9.3	IPE
$\text{ZnO/(Cd,Zn)S/ /CuInSe}_2$	69	690	-	68.0	12.7	Siemens Solar
$\text{MgF}_2/\text{ZnO/CdS/ /CuInSe}_2/\text{Mo/ss}$	0.35	519	41.2	75	16.1	RIT/IM/ /IPE (KTH)
$\text{MgF}_2/\text{ZnO/CdS/ /Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo}$	0.40	660	31.5	78.7	16.4	NREL
$\text{MgF}_2/\text{ZnO/CdS/ /Cu(In,Ga)Se}_2/\text{Mo}$	-	558	41.0	71	16.2	Siemens Solar

MgF <sub>2</sub> /ZnO/CdS/ /Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /Mo	0.25	715	23.7	71	12.0	IPE
CuInSe <sub>2</sub> /CuGaSe <sub>2</sub>	-	573	32.8	70.8	13.3	NREL
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	0.164	600	33.8	73.3	14.9	DEEE
MgF <sub>2</sub> /ZnO/CdS/ /CuInSe <sub>2</sub> /Mo/ss	-	515	41.2	73	15.4	IPE/KTH
MgF <sub>2</sub> /ZnO/CdS/ /Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /Mo	0.33	641	35.8	73	16.9	IPE/KTH
MgF <sub>2</sub> /ZnO/CdS/ /Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /Mo	0.25	641	31.1	76	15.4	IPE
ZnO/(Zn,Cd)S/ /CuGaSe <sub>2</sub>	-	756	13.7	60	6.2	IPE
ZnO/CdS/CuInSe <sub>2</sub>	-	493	38.7	72	13.7	IPE
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	-	589	35.6	75	15.8	IPE
CuInS <sub>2</sub>	-	705	23.3	72	11.8	IPE
CuInSe <sub>2</sub>	-	613	33.6	72.5	14.9	KTH
CdS/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> / /Mo/ss	-	575	32.3	75	13.9	KTH
CdS/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> / /Mo/Al+NaF	-	582	32.7	75	14.3	KTH
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CdS/ /CuIn(S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub>	0.485	560	30.0	48.5	8.15	DEEE
MgF <sub>2</sub> /CdS/ /Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>		620	32.5	77	15.5	IPE
Cu(In,Ga)(S,Se) <sub>2</sub>		688	29.8	74.1	15.2	IPE
Cu(In <sub>0.76</sub> Ga <sub>0.24</sub> ) (S <sub>0.29</sub> Se <sub>0.71</sub> ) <sub>2</sub>		701	27.4	73	14.0	IPE
Cu(In <sub>0.7</sub> Ga <sub>0.3</sub> )Se <sub>2</sub>		688	29.8	74.1	15.2	IPE
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	0.125	679	35.07	77.7	19.2	NREL
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /CdS		620	32.5	77	15.5	IPE
Cu(In <sub>0.75</sub> Ga <sub>0.25</sub> )Se <sub>2</sub>		645	29.8	74.1	14.3	IPE
CuGaSe <sub>2</sub>		780	14.2	54	5.5	IPE

## ГЛАВА 4

### СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ $\text{CuInSe}_2$ И РОДСТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

#### 4.1 ПОДЛОЖКА

Подложка необходима, чтобы поддерживать структуру солнечного элемента. Лучшие СЭ получаются на подложках из натрийсодержащего стекла; хорошие характеристики имеют также СЭ, синтезированные на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -подложках и на подложках из боросиликатного стекла (например, марки 7059) [87]. Основные параметры некоторых подложек приведены в таблицах 4.1 и 4.2, где КТР – коэффициент термического расширения,  $\rho$  – плотность,  $n$  – коэффициент преломления;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  $r_0$  – удельное электрическое сопротивление.

Таблица 4.1 - Состав и свойства некоторых стеклянных подложек

Тип стекла	Типовой состав вещество/(вес %)	Фирма	$T_{max}$ , $^{\circ}\text{C}$	КТР, $10^{-6}$	$\rho$ , $\text{г/см}^3$	$n$	$\varepsilon$	$r_0$ , $\text{Ом см}$
Натрий- кальциевое 0080 R6	$\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}:\text{CaO}:$ $:\text{BaO}:\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3/$ $/67.7:15.6:0.6:5.6:2.0:$ $:4.0:2.8:1.5$	American Saint Gobain; Corning; Kimble	696	9.2	2.47	1.51	6.5	$10^{5.6}$
Щелочно- цинковое- боро- силикатное	$\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:$ $:\text{B}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{ZnO}/64.4:$ $:6.2:6.9:4.1:10.3:3.1:5.4$	Corning 0211	696	7.2	2.51	1.53	6.7	$10^{7.9}$
боро- силикатное	$\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:$ $:\text{B}_2\text{O}_3/80.5:4.1:0.5:2.5:$ $:12.8$	Corning; Kimble 7740KG23	720	3.25	2.23	1.47	6.7	$10^{7.2}$
Алюмо- силикатное	$\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{MgO}:$ $:\text{Al}_2\text{O}_3/61.5:0.1:11.4:8.2:18.7$ $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{MgO}:$ $:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{B}_2\text{O}_3/57.0:1.0:$ $:5.5:12.0:20.5:4$	Kimble EE-2 Corning 1723	910	4.6	2.63	1.47	6.7	$10^{13.8}$

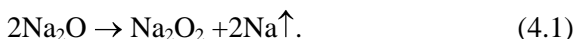
Плавильный кварц 7940	SiO <sub>2</sub> /99.5	Corning; General electric	158 0	0.56	2.2	1.46	3.9	10 <sup>11.2</sup>
Свинцово- щелочно- боро- силикатное	SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O:CaO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : :B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :PbO/40-50:1-2: :1-2:8-15:10:6-10:20 SiO <sub>2</sub> :Na <sub>2</sub> O:CaO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : :B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :PbO:As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :BiO <sub>2</sub> : :TiO <sub>2</sub> /40:2.0:5.0:5.0:8.0: :10:18:0.5:10:2.0	обычная эмаль Bell's Telefon Laboratory 4B19T	725	5.5- 6.1		1.58	8.9	10 <sup>12</sup>
Алюмо- боро- силикатное	SiO <sub>2</sub> :BaO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : :As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /50.2:25.1:10.7: :13:0.4 SiO <sub>2</sub> :CaO:BaO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : :B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /49.2:4.3:25.1: :10.3:10.5	Corning;  Intellux 7059	820	4.5	2.76	1.53	5.8	10 <sup>12.4</sup>

Таблица 4.2 - Свойства некоторых подложечных материалов

Название	$\rho$ , г/см <sup>2</sup>	КТР, 10 <sup>-6</sup> /град	$E_{np}$ , кВ/см	$r_0$ , Ом·см	$\epsilon$	$T_{max}$ , °C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80-90 %)	3.3-3.6	6.5-8	71-100	10 <sup>10-12</sup>	7.5-9	1400-1500
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (90-96 %)	3.5-3.8	6.5-8	71-134	10 <sup>10-13</sup>	8.5-9.5	1500-1700
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (>90%)	3.7-3.9	7-10	87-134	10 <sup>13-16</sup>	9-10	1600-1725
Be <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (98 %)	2.8	6.5	138	10 <sup>14</sup>	6.5	1500
Be <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99,5 %)	2.85-2.88	8.0	138	10 <sup>14</sup>	6.7	1500
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\alpha$ )	3.98	8.0	470		11.5	2040 (T <sub>пл</sub> )
MgO (куб)	3.58	13.8			9.65	2080 (T <sub>пл</sub> )
TiO <sub>2</sub> (куб)	4.25	9.2	470		165	1825 (T <sub>пл</sub> )
SiO <sub>2</sub> (куб)	2.65	12			4.5	1425 (T <sub>пл</sub> )
MgF <sub>2</sub>	3.18	18.8			4.87	1255 (T <sub>пл</sub> )
Si (куб)	2.33	2.5-3.5			12	1420 (T <sub>пл</sub> )
Ge (куб)	5.36	5.5-6.4			15.7	936 (T <sub>пл</sub> )

Слюда $\text{KH}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3$	2.76-3.00	11	1280-2450		6.9-5	
GaAs	5.3	5.93			12.5	1238 ( $T_{\text{пл}}$ )
Фостерит $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$	2.8-3.1	6.8-10	95	$10^{13}$	6.2	1000
Стеатит $\text{MgSiO}_2$	2.4-2.8	6-11.1	83-91	$10^{8-11}$	5.9-6.3	1000
Стекло-слюда	3.1-3.8	10.8-14.4	126-138	$10^{16}$	6.5-7.5	1200
Стеклокерамика	2.5-2.6	4-6		$10^{8-10}$	5.5-5.9	500
Щелочноземель- ный фарфор	2.6			$10^8$	4.5-6.3	1050
Титановая керамика	3.5-5.5	7-10	19.7-118	$10^{8-11}$	15000	1200

Основное влияние на КПД солнечного элемента со стороны подложки оказывают примеси щелочных металлов, содержащихся в стекле. Упрощённая химическая формула обычного стекла может быть записана в виде:  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ . При термической обработке стекла в процессе изготовления или при нанесении слоев солнечного элемента возможен его нагрев до температур свыше  $400^\circ\text{C}$ , когда становится возможным термическое разложение оксида натрия:



Выделяющийся в результате разложения натрия остается в аморфной структуре стекла и впоследствии, уже при синтезе солнечного элемента или при его последующих обработках, диффундирует в область тыльного контакта или в приконтактную светопоглощающую плёнку, изменяя их структуру и свойства.

Точный контроль содержания Na в стекле, а тем более его диффузии при различных технологических операциях, практически неосуществим, поэтому, как правило, трудно добиться хорошей воспроизводимости солнечных элементов на стеклянной подложке. Тем не менее, установлено [99,100], что примеси Na в определённых концентрациях повышают общий КПД солнечного элемента.

Следует отметить, что стекло является далеко не идеальным материалом для подложки промышленных образцов солнечных элементов, что обусловлено рядом причин:

- а) Стекло – достаточно хрупкий материал, что особенно сильно проявляется при синтезе солнечных модулей большой площади;
- б) Толщина стеклянной подложки составляет не менее 1 мм, что существенно увеличивает вес солнечного элемента (суммарная толщина поглотителя, буфера и оптического окна составляет всего несколько микрон);
- в) Точный контроль щелочных примесей в стеклянной подложке практически неосуществим, что ухудшает воспроизводимость технологических процессов;
- г) Стекло – аморфное вещество, что в значительной мере ухудшает его адгезию к металлическим пленкам, используемым в качестве тыльного контакта.

С другой стороны, стекло идеально подходит как подложка для изготовления лабораторных образцов солнечных элементов, так как:

- а) В силу своей аморфности стекло не влияет на результаты рентгеновских исследований слоёв солнечного элемента;
- б) Благодаря прозрачности стекла в видимой области спектра возможно проведение различного рода оптических измерений (например, определение спектра пропускания).

Вместо стекла в качестве подложки солнечных элементов возможно применение ряда других материалов. Идеальной заменой стеклянных подложек может служить металлическая фольга с изолирующим покрытием (например, анодированный алюминий). Металлическая подложка, являясь достаточно прочным и пластичным материалом, обладает малой толщиной (весом), состоит из химически однородного материала, не содержащего неконтролируемых примесей щелочных металлов. Кроме того, возможно направленное введение примесей щелочных металлов при нанесении как тыльного контакта, так и поглощающего слоя для подбора их оптимальной концентрации и повышения КПД солнечного элемента (см. таблицу 4.3).

Ключевой проблемой подготовки подложек является их предварительная очистка и сохранение до нанесения слоёв солнечного элемента. Любое загрязнение на поверхности подложки приводит к плохой адгезии наносимых на неё слоев, что сказывается на качестве синтезируемого солнечного элемента. В качестве технологических операций очистки возможны:

- а) Химическая обработка жирорасщепляющими веществами и стравливание загрязнённой поверхности слабыми травителями с последующим обмыванием в чистой дистиллированной воде;
- б) Ультразвуковая обработка;
- в) Плазменное стравливание верхней загрязненной поверхности (производится перед ионно-плазменным напылением).

Таблица 4.3 - Эффективность для некоторых солнечных элементов на различных подложечных материалах [100]

	Al	Al на Na-сод. стекле	SiO <sub>2</sub> на Na-сод. стекле	Al+30 A <sup>0</sup> NaF	Al+200 A <sup>0</sup> NaF	Al+400A <sup>0</sup> NaF	Na-сод. стекло	Na-сод. стекло +30 A <sup>0</sup> NaF
КПД (%)	10.3	9.2	10.9	12.5	15.5	15.2	14.7	14.5

Для защиты очищенных подложек от последующего загрязнения целесообразно применение покрытий, которые, застывая, образуют защитную плёнку, легко удаляемую впоследствии термической обработкой перед нанесением слоёв солнечного элемента.

## 4.2 ТЫЛЬНЫЙ КОНТАКТ

Тыльный контакт для солнечных элементов на основе поглощающего слоя CuInSe<sub>2</sub> или родственных материалов традиционно представляет собой тонкий (0.5 мкм) слой молибдена, нанесенного ионно-плазменным напылением. Обычно молибден наносится в два слоя: нижний слой толщиной около 0.1 мкм с повышенным удельным сопротивлением ( $\approx 60$  мкОм/см) и хорошей адгезию к стеклу и верхний слой с низким удельным сопротивлением ( $\approx 10$  мкОм/см) [86] при хорошей отработке технологических режимов. Поэтому значительное улучшение параметров солнечных элементов со стороны тыльного контакта может быть достигнуто только за счёт включения в орбиту исследования новых материалов с хорошим омическим контактом к поглощающему слою.

Подбор металла для тыльного контакта осуществляется в соответствии со следующими требованиями:

- а) Возможность омического контакта с поглощающим слоем *p*-типа проводимости, для чего необходимо выполнение условия [101] :

$$A_{мет} > A_{погл.слой} , \quad (4.2)$$

где  $A_{\text{погл.слой}}$  - работа выхода для поглощающего слоя;  $A_{\text{мет}}$  - работа выхода для металла (см. таблицу 4.4 и рисунок 4.1);

- б) Низкое удельное сопротивление;
- в) Достаточно высокая температура плавления с тем, чтобы избежать смешивания с поглотителем в периоды термической обработки солнечного элемента;
- г) Химическая устойчивость к наносимым веществам (особенно к селену и сере).

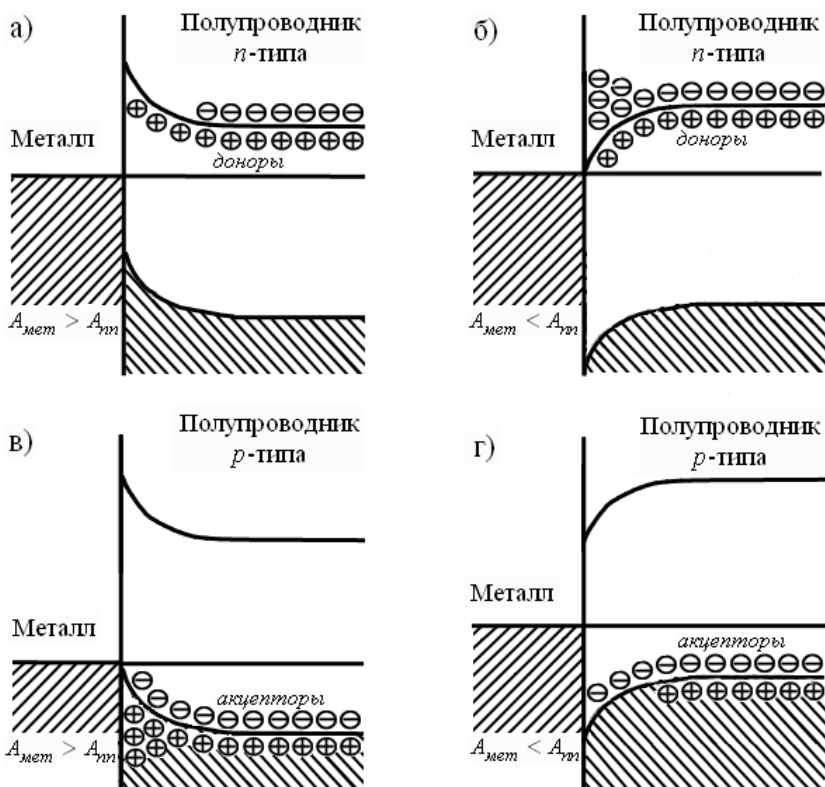
В настоящее время в качестве омического контакта применяется преимущественно молибден, что обусловлено его хорошей адгезией к стеклянным подложкам и приемлемыми электрическими свойствами. Однако последние опыты по использованию в качестве тыльного контакта Ni и Ni-Mo [103] показали целесообразность дальнейших исследований по усовершенствованию тыльного контакта с целью повышения КПД солнечных элементов за счёт замены молибдена одним из предложенных выше материалов. Установлено [104], что никель и золото имеют меньшее контактное сопротивление, чем молибден ( $0.6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  против  $5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ), а их отжиг в атмосфере  $\text{H}_2$  позволяет снизить эту величину до  $0.02 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  [104]. Хорошие омические контакты с  $\text{CuInSe}_2$  согласно [105] образуют также Ag и Al. Также отмечается [104] улучшение омического контакта при его обработке перед нанесением поглощающего слоя в различных средах ( $\text{KCN}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Br}_2/\text{CH}_3(\text{OH})$ ,  $\text{KCN}/\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2/\text{CH}_3(\text{OH})$ ) и его ухудшение после термического отжига на воздухе.

Таблица 4.4 - Физико-химические свойства ряда химических элементов [102]

Сим-вол	Название	Содержание, %	Хим. группа	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	$M_r, \text{г}/\text{моль}$	$r_0, 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$A_{\text{мет}}, \text{эВ}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Li	литий	$3.2 \cdot 10^{-3}$	IA	180.5	1327	0.539	6.9	9.3	2.38
Na	натрий	2.5	IA	97.5	892	0.973	23	4.74	2.35
K	калий	2.5	IA	63.4	760	0.863	39.1	8	2.22
Rb	рубидий	$1.5 \cdot 10^{-2}$	IA	38.7	703	1.534	85.5	12.7	2.16
Be	бериллий	$6 \cdot 10^{-4}$	IIA	1284	2450	1.846	9	6.6	3.92
Mg	магний	2.4	IIA	650	1107	1.74	24.3	4.0	3.64
Ca	кальций	2.96	IIA	851	1482	1.54	40.1	3.8	2.8
Ba	барий	$5 \cdot 10^{-2}$	IIA	710	1640	3.76	137.3	60	2.49
Ra	радий	$10^{-10}$	IIA	960	1140	5.0	226		3.2



B	бор	$3 \cdot 10^{-4}$	IIIА	2300	3700	2.34	10.8	$10^{12}$	4.25
Al	алюминий	8.8	IIIА	660	2327	2.7	27	2.62	4.3
Ga	галлий	$1.5 \cdot 10^{-3}$	IIIА	29.8	2237	5.9	69.7	26	3.96
In	индий	$10^{-5}$	IIIА	156.6	2075	7.31	114.8	8.45	3.8
Tl	таллий	$3 \cdot 10^{-4}$	IIIА	303	1460	11.9	204.3	15	3.7
C	углерод	0.14	IVA	3800 <sup>a</sup>	3700	2.22	12	1300	4.7
Si	кремний	27.6	IVA	1423	2680	2.3	28.1	$10^3 \cdot 10^6$	4.8
Ge	германий	$10^{-4}$	IVA	937.2	2852	5.32	72.6	$6.5 \cdot 10^7$	4.76
Sn	олово	$4 \cdot 10^{-3}$	IVA	231.9	2290	7.3	118.7	11.3	4.38
Pb	свинец	$10^{-4}$	IVA	327.4	1740	11.34	207.2	19.0	4.0
As	мышьяк	$1.7 \cdot 10^{-4}$	VA	817 <sup>b</sup>	615	5.72	74.9	33.3	5.11
Sb	сурьма	$5 \cdot 10^{-5}$	VA	630.5	1635	6.69	121.8	39	4.08
Bi	висмут	$2 \cdot 10^{-5}$	VA	271.3	1560	9.8	209	109	4.4
Se	селен	$8 \cdot 10^{-5}$	VIA	219	685	4.81	79	$8 \cdot 10^6$	4.72
Te	теллур	$10^{-7}$	VIA	449.5	990	6.24	127.6	$1.5 \cdot 10^5$	4.73
I	йод	$10^{-4}$	VIIА	112.9	183	4.93	126.9	$1.3 \cdot 10^{21}$	2.8
Sc	скандий	$6 \cdot 10^{-4}$	IIIB	1539	2700	3.02	45	64	3.3
Y	иттрий	$2.8 \cdot 10^{-3}$	IIIB	1526	3340	4.47	88.9	65	3.3
La	лантан	$1.8 \cdot 10^{-3}$	IIIB	920	3470	6.16	138.9	56.5	3.3
Ti	титан	0.63	IVB	1668	3260	4.51	47.9	58	4.0
Zr	цирконий	$1.7 \cdot 10^{-2}$	IVB	1855	4330	6.51	91.2	46	3.9
Hf	гафний	$3.2 \cdot 10^{-4}$	IVB	2222	5400	13.31	178.5	41	3.53
V	ванадий	0.015	VB	1950	3309	6.11	50.9	22	4.12
Nb	ниобий	$10^{-3}$	VB	2468	5127	8.57	92.9	15	3.99
Ta	тантал	$2 \cdot 10^{-4}$	VB	2996	5300	16.65	180.9	15	4.12
Cr	хром	$3.5 \cdot 10^{-2}$	VIB	1875	2430	7.19	52	15	4.58
Mo	молибден	$1.1 \cdot 10^{-4}$	VIB	2620	4830	10.22	95.4	5.0	4.5
W	вольфрам	$10^{-4}$	VIB	3395	5900	19.35	183.9	5.6	4.54
Mn	марганец	$9 \cdot 10^{-2}$	VIIB	1244	2120	7.4	54.9	258	3.83
Tc	технеций	-	VIIB	2200	4600	11.5	58.9	6.5	4.41
Re	рений	$8.5 \cdot 10^{-9}$	VIIB	3180	5640	21.0	186.2	19	5
Fe	железо	4.65	VIIIB Fe	1536	2880	7.91	55.8	10	4.35
Co	кобальт	$3 \cdot 10^{-3}$	Fe	1495	3100	8.9	58.9	6.5	4.41
Ni	никель	$8 \cdot 10^{-3}$	Fe	1453	3185	8.9	58.7	7.5	4.5
Ru	рутений	$5 \cdot 10^{-7}$	Pt	2607	4900	12.6	101.1	7.5	4.6
Rh	родий	$10^{-7}$	Pt	1966	4500	12.4	102.9	5.1	4.75
Pd	палладий	$10^{-6}$	Pt	1557	4000	12.0	106.4	13	4.8
Os	осмий	$5 \cdot 10^{-6}$	Pt	3050	5500	22.5	190.2	8.2	4.7
Ir	иридий	$10^{-7}$	Pt	2454	5300	22.7	192.2	5.2	4.7
Pt	платина	$5 \cdot 10^{-7}$	Pt	1769	4530	21.4	195.1	11	5.32
Cu	медь	$4.7 \cdot 10^{-3}$	IB	1083	2360	8.94	63.5	1.7	4.4
Ag	серебро	$10^{-5}$	IB	960.8	2184	10.5	107.9	1.62	4.3
Au	золото	$5 \cdot 10^{-8}$	IB	1063	2677	19.32	197	2.3	4.3
Zn	цинк	$2 \cdot 10^{-2}$	IIВ	419.5	906	7.13	65.4	6.1	4.24
Cd	кадмий	$1.3 \cdot 10^{-5}$	IIВ	321	767	8.65	112.4	7.57	4.1



**Рисунок 4.1** - Энергетические диаграммы контакта металла с полупроводником: а) выпрямляющий контакт металл – полупроводник *n*-типа; б) омический контакт металл – полупроводник *n*-типа; в) омический контакт металл – полупроводник *p*-типа; г) выпрямляющий контакт металл – полупроводник *p*-типа

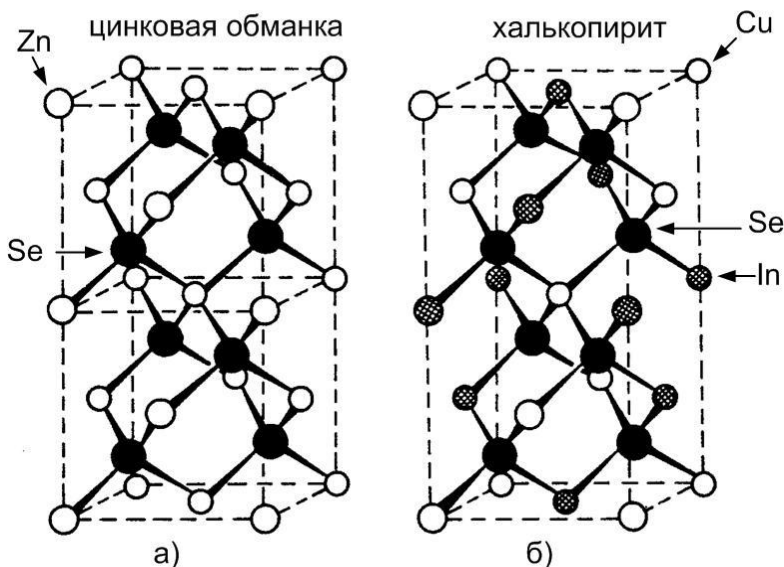
### 4.3 ПОГЛОЩАЮЩИЙ СЛОЙ

#### 4.3.1. Особенности кристаллической и зонной структур полупроводниковых соединений $A^I B^III C^{VI}_2$

Полупроводники  $A^I B^III C^{VI}_2$  относятся к полновалентным четырёх-электронным химическим соединениям и являются ближайшими электронными и кристаллографическими аналогами полупроводниковых материалов типа  $A^{II} B^{VI}$  [106-108]. Эти соединения с химической формулой, отвечающей природному минералу  $CuFeS_2$  (структура

халькопирита), известны уже более 80 лет. Однако особый интерес эти материалы, как полупроводники, привлекли внимание исследователей в 50-е годы [108].

Полупроводниковые соединения  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  кристаллизуются в структуре халькопирита, элементарную ячейку которого можно представить как удвоенную по высоте элементарную ячейку сфалерита (цинковая обманка) [98,100]. Элементарная ячейка халькопирита содержит восемь атомов, т.е. две формульные единицы. Как и в решетке сфалерита, атомы металлов (2 атома I группы и 2 атома III группы) образуют правильный тетраэдр, в центре которого находится атом халькогена (рисунок 4.2).



**Рисунок 4.2** - Структура сфалерита (а) и халькопирита (б)

Кристаллическая структура халькопирита относится к пространственной группе  $D_{2d}^{12}(\bar{14}2d)$  и является сверхрешеткой структуры сфалерита. Разупорядочение атомов I и III групп в катионных подрешетках тройных полупроводников приводит к изменению симметрии с тетрагональной на кубическую и, соответственно, к повышению категории симметрии со средней на высшую. Соединения  $A^I B^{III} C^{VI}_2$ , по сравнению с соединениями  $A^{II} B^{VI}$ , обладают тремя структурными особенностями:

- 1) Структура халькопирита содержит две катионные подрешетки, что приводит к различным длинам химических связей между атомами металлов (А и В) с одной стороны и атомами халькогена с другой, т.е.  $l_{AC} - l_{BC}$ .
- 2) В идеальной тетрагональной ячейке халькопирита осевое отношение  $c/a = 2.0$ . Однако из-за различия размеров двух типов катионов в кристалле возникают два типа анионных тетраэдров, центрированных катионами большего и меньшего размеров. В результате кристаллическая решетка приобретает тетрагональное искажение, определяемое параметром  $\delta = (1 - c/2a) \times 100 \%$ .
- 3) Атомы анионов (VI группа) в решетке халькопирита смещаются из симметричного положения в тетраэдре  $(1/4, 1/4, 1/8)$ , характерного для решетки сфалерита вдоль осей  $x$  и  $y$  на величину  $\sigma_x = (4x - 1) \times 100 \%$ . Позиционный параметр ( $\sigma_x$ ) для неискаженной решетки (сфалерит) принимает значения 0.25. Смещение анионов является основным аспектом некубического положения атомов элементарной ячейки.

В решетке халькопирита атомы элементов размещены в следующих позициях:

A:  $(0, 0, 0), (0, a/2, c/4)$ ;

B:  $(0, 0, c/2), (0, a/2, 3c/4)$ ;

C:  $(x, a/4, c/8), (x, 3a/4, c/8), (3a/4, x, 7c/8), (a/4, x, 7c/8)$ .

Эквивалентными являются положения  $(0, 0, 0)$  и  $(a/2, a/2, c/2)$ . Добавив координаты эквивалентных положений к координатам указанных положений атомов, получим 16 атомов в ячейке. Значение координаты  $x$  близко к  $1/4$  и меняется в пределах этого класса от соединения к соединению. В элементарной ячейке халькопирита каждый атом I и III групп окружен четырьмя атомами VI группы, в то время как ближайшими соседями атома VI группы являются по два атома I и III групп. Тетраэдрические связи в такой структуре деформированы. Различие длин связей I – VI и III – VI делает невозможным равенство всех валентных углов идеальному для тетраэдрической связи ( $109^{\circ}28'$ ), что приводит к тетрагональному искажению решетки  $\delta = (-0.79) - (+10.7) \%$  и смещению аниона III группы в ячейке по направлению к атому VI группы,  $\sigma_x = (-24.0) - (+20.0) \%$  [106].

В виду того, что атомы III группы имеют искажённое тетраэдрическое окружение анионов, предполагая идеальность тетраэдров  $III-VI_2$ , позиция аниона  $x$  однозначно определяется параметрами решетки « $a$ » и « $c$ » и может быть рассчитана по формуле:

$$x = 1/2 - (c^2/32a^2 - 1/16)^{1/2}. \quad (4.3)$$

Расчет величины  $x$  для кристаллов соединений  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  обнаруживает расхождение с экспериментальными данными [109,110], которое объясняется участием  $d$ -электронов атома I группы в образовании химической связи.

Основная особенность кристаллографического строения соединений  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  состоит в том, что кристаллы обладают в большинстве случаев сжатой вдоль оси четвертого порядка кристаллической решёткой. Среди более 30 соединений этого класса имеются лишь три представителя с деформацией элементарной ячейки халькопирита противоположного знака, т.е. с естественным тетрагональным растяжением. К этим соединениям относятся медно-индиевые халькогениды  $CuInC^{VI}_2$ , где  $C^{VI} - S, Se, Te$ . По-видимому, природа катионов  $Cu$  и  $In$ , а также особенности тетраэдрического окружения этих атомов в структуре халькопирита оказывают первостепенное влияние на тетрагональное искажение. Силы межатомного взаимодействия определяют кристаллографическое строение полупроводников  $A^I B^{III} C^{VI}_2$ , механизм роста, огранку и гибитус монокристаллов. В случае свободного роста кристаллов наиболее развитой оказывается плоскость (112), имеющая наименьшую поверхностную энергию.

Особенности кристаллического строения обуславливают усложнение энергетической зонной структуры тройных соединений при переходе от структуры сфалерита к структуре халькопирита. Теоретические расчеты, проведенные на основе теории групп [111,112], показывают, что понижение симметрии кристаллической решетки приводит к следующим изменениям зонной структуры полупроводников  $A^I B^{III} C^{VI}_2$ :

- 1) зона Бриллюэна халькопирита, помещенная в пространство волновых векторов сфалерита, оказывается в 4 раза меньше зоны Бриллюэна сфалерита;
- 2) количество энергетических ветвей (уровней) в халькопирите становится в 4 раза больше, чем в сфалерите;
- 3) некоторые уровни, вырожденные в сфалерите, расщепляются в результате разложения неприводимых представлений пространствен-

ной группы  $F43m$  по неприводимым представлениям группы халькопирита  $I42d$ ;

- 4) законы дисперсии энергетических зон изменяются в окрестности критических точек зоны Бриллюэна халькопирита.

В случае соединений  $A^I B^{III} C^{VI}_2$ , на верхнюю валентную зону сильно влияют близко расположенные в  $k$ -пространстве  $d$ -уровни благородных металлов. В результате возникает гибридизация  $p$ -уровней аниона и  $d$ -уровней благородного металла, а энергетическая зонная структура кристаллов с решёткой халькопирита претерпевает существенную трансформацию. С использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было доказано существование сильной  $p$ - $d$ -гибридизации валентных связей, причем сильный эффект по сравнению с Ag-содержащими соединениями  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  был обнаружен в Cu-содержащих соединениях.

Согласно теоретическим моделям расчёта зонной структуры [111-120], учитывающим  $p$ - $d$ -гибридизацию, спин-орбитальное  $\Delta_{SO}$  и кристаллическое расщепление  $\Delta_{CF}$  валентной зоны может быть представлено линейной суммой вкладов  $p$ - и  $d$ -уровней:

$$\Delta_{CF} = 1/2(E_1 + E_2) - 1/2[(E_1 + E_2)^2 - 6E_1 E_2]^{1/2}, \quad (4.4)$$

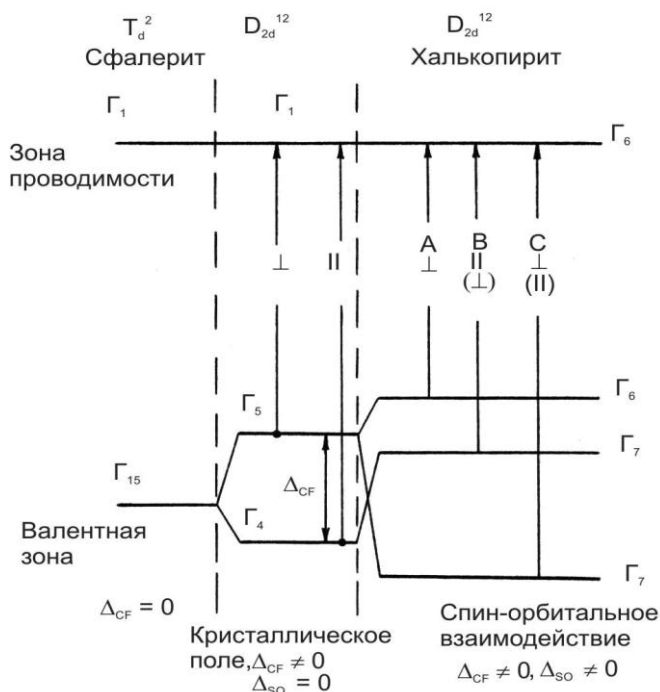
$$\Delta_{SO} = 1/2(E_1 + E_2) + 1/2[(E_1 + E_2)^2 - 6E_1 E_2]^{1/2}, \quad (4.5)$$

где  $\Delta_{SO}$  – величина спин-орбитального расщепления валентной зоны в кубическом поле,  $\Delta_{CF}$  – величина расщепления, обусловленная кристаллическим полем при отсутствии спин-орбитального расщепления,  $E_1$  и  $E_2$  – энергетические зазоры между двумя верхними и нижними валентными зонами, соответственно.

В этом случае теория позволяет объяснить ряд особенностей зонной структуры, а именно то, что в соединениях  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  значения ширины запрещённой зоны  $E_g$  и величины спин-орбитального расщепления  $\Delta_{SO}$ , полученные экспериментально, оказываются значительно ниже (разница в  $E_g$  составляет  $\sim 1.6$  эВ), чем в бинарных аналогах  $A^{II} B^{VI}$ . Важно отметить, что теоретически рассчитанные значения  $E_g$  и  $\Delta_{SO}$  без учета влияния  $d$ -уровней благородного металла сильно отличаются от экспериментальных данных. В рамках  $p$ - $d$ -взаимодействия можно объяснить существование тонкой сильно поляризованной (при наблюдении поляризации для случая, когда электрический вектор  $\mathbf{E}$  параллелен или перпендикулярен оптической оси кристалла) структуры в оптических спектрах в области энергий 3 – 4.5 эВ, определяемой

электронными переходами в зону проводимости с валентных  $d$ -уровней, расщепленных кристаллическим полем решетки.

Исследования кристаллического и спин-орбитального расщепления валентной зоны соединений  $A^I B^III C^{VI}_2$ , проведённые модуляционными оптическими методами [97,122–127], показали хорошее соответствие квазикубической модели для прямозонных соединений с решёткой халькопирита. Однако кристаллы  $CuInSe_2$  (CIS) с аномальной, по сравнению с большинством трехкомпонентных полупроводников, деформацией тетрагональной решётки выявили противоположную наблюдаемой у всех других халькопиритов зависимость оптических переходов от поляризации излучения [128,129]. На рисунке 4.3 представлена модель энергетической зонной структуры соединений  $A^I B^III C^{VI}_2$ , объясняющая обнаруженные особенности, и схема оптических переходов, полученная из поляризационных измерений спектров электроотражения [113-115].



**Рисунок 4.3** - Энергетическая зонная структура соединения  $CuInSe_2$  в рамках квазикубической модели и правила отбора межзонных оптических переходов в центре зоны Бриллюэна

Видно, что при переходе от структуры сфалерита к структуре халькопирита валентная зона сфалерита с симметрией  $\Gamma_{15}$  расщепляется в халькопирите некубическим кристаллическим полем на невырожденный уровень  $\Gamma_4$  и лежащий выше двукратно вырожденный уровень  $\Gamma_5$ , энергетический зазор между которыми равен  $\Delta_{CF} = E_v(\Gamma_5) - E_v(\Gamma_4)$ . Кристаллическое расщепление ( $\Delta_{CF}$ ) определяется тетрагональным искажением элементарной ячейки халькопирита согласно выражению:

$$\Delta_{CF} = -b(1 - c/2a), \quad (4.6)$$

где  $b$  – потенциал деформации, имеющий значение около 1.0 эВ,  $c$  и  $a$  – параметры элементарной ячейки.

За счет спин-орбитального взаимодействия уровень валентной зоны  $\Gamma_5$  в структуре халькопирита расщепляется на два уровня с симметрией  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_7$ .

Энергетическое положение уровней  $\Gamma_7$  относительно  $\Gamma_6$  в модели Хопфилда определяется выражением [97]:

$$E_{1,2} = 1/2(\Delta_{co} + \Delta_{кр}) \pm 1/2[(\Delta_{co} + \Delta_{кр})^2 - 8/3 \Delta_{co} \Delta_{кр}]^{1/2}. \quad (4.7)$$

Таким образом, учет эффектов некубического кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия приводит к расщеплению максимума валентной зоны в центре зоны Бриллюэна (точке  $\Gamma$ ) на три подзоны, соответствующие представлениям  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_7$  и  $\Gamma_7$ .

В соответствии с квазикубической моделью Хопфилда (без учета спин-орбитального расщепления) переходы из валентной зоны  $\Gamma_4$  в зону проводимости  $\Gamma_1$  разрешены для поляризации  $E||C$ , а переходы  $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_1$  – в поляризации для  $E \perp C$ . С учетом спин-орбитального взаимодействия, как было показано выше, валентная зона  $\Gamma_5$  расщепляется на  $\Gamma_7$  и  $\Gamma_6$ , а правила отбора по поляризациям несколько смягчаются (рисунк 4.3).

Наличие двух типов катионов и различных гетеросвязей ионов в решетке, а также широкая область гомогенности соединений обуславливают некоторые особенности их электрических свойств. Попытки получить кристаллы с нужными электрическими свойствами путём примесного легирования инородными химическими элементами не привели к существенному прогрессу. Превалирующее влияние на электрические характеристики полупроводников  $A^{IV}B^{III}C^{VI}_2$ , так же, как и в соединениях  $A^{II}B^{VI}$ , оказывают собственные точечные дефекты, такие как вакансии на месте атомов легколетучих компонентов, междоузельные атомы, дефекты подрешётки. Комплексные исследования



некоторых соединений  $A^I B^III C^{VI}_2$  по легированию собственными дефектами позволили не только изменять концентрацию носителей заряда в широких пределах ( $10^{13} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), но и решить проблему инверсии типа проводимости [97,108,130]. Понимание закономерностей образования точечных дефектов в кристаллах и плёнках тройных соединений позволяет не только управлять свойствами полупроводникового материала, но и выбирать оптимальные технологические способы их получения. Следует отметить, что механическая прочность материалов этого класса, оцениваемая по измерениям микротвёрдости, оказывается в два раза выше, чем у соединений  $A^{II} B^{VI}$  [131]. Эта закономерность, очевидно, обусловлена переходом к более ковалентному по отношению к  $A^{II} B^{VI}$  типу химической связи в решётке халькопирита соединений  $A^I B^III C^{VI}_2$ .

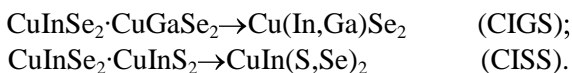
### 4.3.2 CuInSe<sub>2</sub> и родственные материалы

Поликристаллический слой из CuInSe<sub>2</sub> или родственных материалов (CuGaSe<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>) *p*-типа проводимости является основой солнечного элемента, осуществляя поглощение падающего света и генерацию носителей заряда. Толщина поглощающего слоя варьируется от 1.5 до 4 мкм, но чаще всего составляет 2.5 – 3 мкм. Показано, что КПД солнечных элементов на основе этих материалов зависит от ориентации зёрен кристаллитов в плёнке и является максимальным при преимущественной ориентации последних в направлении (110), меньший КПД имеют плёнки с ориентацией в направлениях (112) и (220/204) [86,87].

Для удобства анализа трёхкомпонентные соединения меди часто представляются как псевдобинарные смеси селенидов соответствующих металлов, например [97]:



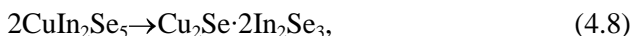
Иногда в литературе используются следующие обозначения твёрдых растворов соединений меди:



Свойства некоторых  $A^I B^III C^{VI}_2$  соединений и некоторых других полупроводников приведены в таблице 4.5.

Исследования показали [86,87,98,99], что электрические свойства и фазовый состав тонких плёнок в значительной мере определяются

стехиометрическими соотношениями составных элементов соединения (Cu:In, In:Ga, S:Se), что делает исключительно важным контроль стехиометрических соотношений в процессе синтеза пленок. В случае избытка меди в плёнке образуются избыточные селениды меди ( $Cu_2Se$  и  $CuSe$ ), которые оседают на поверхности, шунтируя полупроводниковый слой  $CuInSe_2$  (рисунок 4.4). В случае избытка индия на поверхности  $CuInSe_2$  происходит образование новой фазы:



со структурой упорядоченно дефектного халькопирита (ODC) с шириной запрещённой зоны около 1.3 эВ ( $\Delta E_n=0.6$  эВ,  $\Delta E_g=0.04$  эВ) [76], обладающего проводимостью  $n$ -типа, или даже  $CuIn_3Se_5$  (рисунки 4.5, 4.5 (а)), что приводит к формированию между  $CuInSe_2$  и In-обогащёнными структурами некоторой потенциальной поверхности.

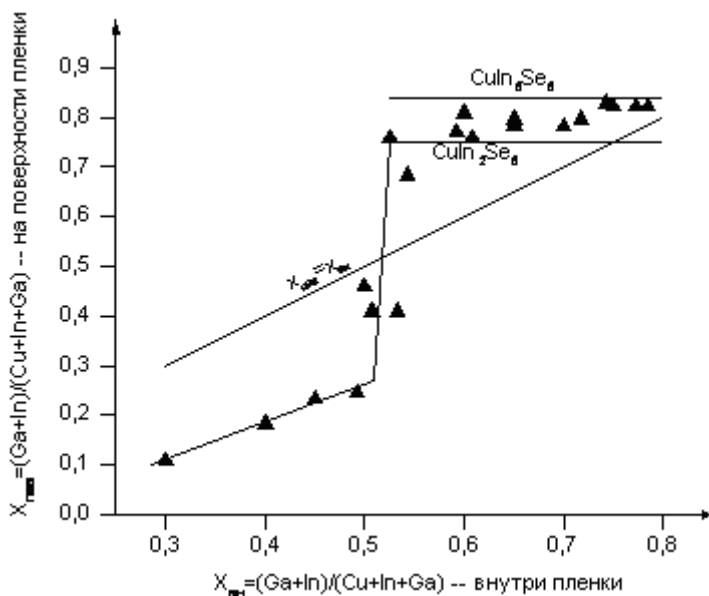
Наилучшую эффективность имеют солнечные элементы с поглощающим слоем, в котором атомные соотношения меди и индия составляют  $0.86 \leq Cu/In \leq 0.96$  [87].

При добавлении к  $CuInSe_2$  в процессе синтеза некоторого количества Ga или S происходит внедрение последних в кристаллическую решётку соединения с последующим искажением его энергетических характеристик в соответствии с составом новой халькопиритной структуры (рисунок 4.6).

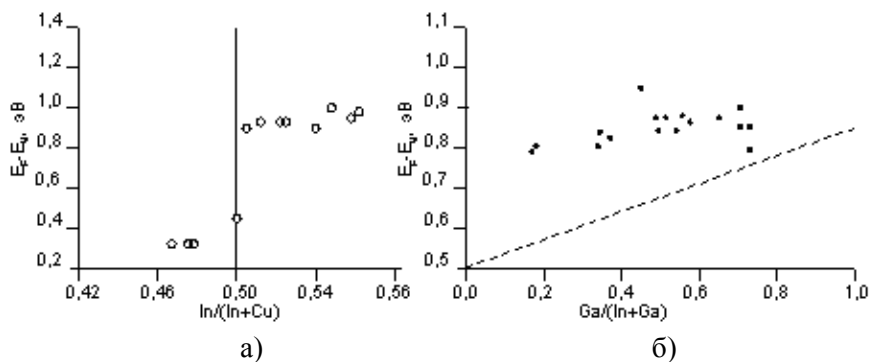
Таблица 4.5 - Кристаллическая структура и свойства полупроводников [86,97,131-140]

Тип	п/п	Название	Тип решетки	a, c Å <sup>0</sup>	$E_g$ , эВ	$\mu_p$ , $\frac{cm^2}{Vs}$	$\mu_e$ , $\frac{cm^2}{Vs}$
1	2	3	4	5	6	7	8
Элемент	Ge	германий	алмаз	5.657	0.80	3900	1900
Элемент	Si	кремний	алмаз	5.431	1.12	1500	600
Элемент	Sn	серое олово	алмаз	6.489	0.08		
IV-IV	SiC	карбид кремния	цинковой обманки	4.358	3	400	50
III-V	AlSb	антимонид алюминия	цинковой обманки	6.136	1.63	200	420
III-V	BN	нитрид бора	цинковой обманки	3.615	7.5		
III-V	BP	фосфид бора	цинковой обманки	4.538	6		

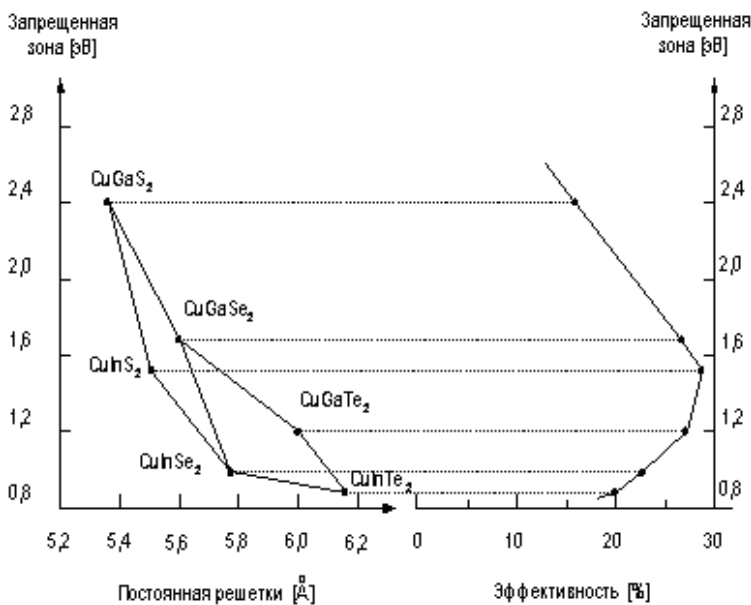
III-V	GaN	нитрид галлия	вюрцита	3.186 5.176	3.5		
III-V	GaSb	антимонид галлия	цинковой обманки	6.096	0.67	4000	1400
III-V	GaAs	арсенид галлия	цинковой обманки	5.653	1.43	8500	400
III-V	GaP	фосфид галлия	цинковой обманки	5.451	2.24	110	75
III-V	InSb	антимонид индия	цинковой обманки	6.479	0.16	78000	750
III-V	InAs	арсенид галлия	цинковой обманки	6.059	0.33	33000	460
III-V	InP	фосфид индия	цинковой обманки	5.869	1.29	4600	150
II-VI	CdS	сульфид кадмия	вюрцита	4.16 6.756	2.42	300	50
II-VI	CdSe	селенид кадмия	цинковой обманки	6.05	1.7	800	
II-VI	ZnO	окись цинка	цинковой обманки	4.58	3.2	200	
II-VI	ZnS	сульфид цинка	цинковой обманки	5.42	3.6	165	
II-VI	ZnSe	селенид цинка	цинковой обманки	5.669	2.7		
IV-VI	PbS	сульфид свинца	Кубическая	5.935	0.41	600	700
IV-VI	PbTe	теллурид свинца	Кубическая	6.46	0.32	6000	4000
I-III-VI <sub>2</sub>	CuInS <sub>2</sub>	ди-сульфид меди и индия	цинковой обманки	5.523 11.12	1.55	300	15
I-III-VI <sub>2</sub>	CuInSe <sub>2</sub>	ди-селенид меди и индия	цинковой обманки	5.782 11.12	1.04	320	10
I-III-VI <sub>2</sub>	CuInTe <sub>2</sub>	ди-теллурид меди и индия	цинковой обманки	6.179 12.36	0.96	200	20
I-III-VI <sub>2</sub>	CuGaSe <sub>2</sub>	ди-селенид меди и галлия	цинковой обманки		1.68		
I-III-VI <sub>2</sub>	CuAgSe <sub>2</sub>	ди-селенид серебра и галлия	цинковой обманки	6.09	1.33		
I-III-VI <sub>2</sub>	CuGaS <sub>2</sub>	ди-сульфид меди и галлия	цинковой обманки	5.37	2.4		



**Рисунок 4.4** - Соотношения между поверхностным и внутренним составом  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  тонких пленок



**Рисунок 4.5** - Изменение положения уровня Ферми в соответствии с потолком валентной зоны как функция стехиометрического состава плёнок  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ : а)  $\text{In}/(\text{Cu}+\text{In})$ ; б)  $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$



**Рисунок 4.6** - Материалы  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se,Te})_2$  и соответствующие им теоретические значения КПД солнечных элементов на их основе

Это приводит к изменению плотности поверхностных и внутренних состояний, удельного сопротивления и, соответственно, к изменению формы потенциального барьера в области гетероперехода. Наиболее ярко искажение энергетических характеристик при добавках Ga и S проявляется в изменении ширины запрещенной зоны в зависимости от концентрации примесей, поэтому  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  и  $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$  иногда называют структурами с градирующей шириной запрещенной зоны. Именно варьирование ширины запрещенной зоны является основным способом повышения КПД таких структур. Так, диффузия Ga в поверхностный слой  $\text{CuInSe}_2$  вызывает частичное замещение In в ОДС и, как следствие этого, образование предконтактной области с повышенной шириной запрещенной зоны, что приводит к увеличению напряжения холостого хода и образованию дополнительного ускоряющего поля для неосновных носителей, сокращающего рекомбинационные потери.

Химические реакции кислорода с материалом фотоактивного слоя являются основными механизмами деградации оптоэлектронных устройств и солнечных элементов [8,35,50,55]. Управление процессом

окисления поверхности имеет важное значение в производстве приборов с определенной структурой (например, металл-диэлектрик-полупроводник). Термообработка солнечных элементов используется не только как средство оптимизации характеристик уже изготовленных приборов, но и как процесс, позволяющий получить информацию об их термостабильности. Установление взаимосвязи между свойствами области границы раздела (перехода) и характеристиками элементов позволяет выявить возможные механизмы деградации.

Пока не до конца изучен механизм воздействия на  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  тонкие плёнки добавок натрия и кислорода, возникающих в процессе синтеза за счёт диффузии натрия из стеклянной подложки и окисления поверхности плёнки на воздухе. Однако точно установлено [87], что подобные явления имеют место и оказывают существенное влияние на КПД солнечных элементов. Так отжиг  $\text{CuInSe}_2$  плёнок на воздухе приводит к уменьшению их поверхностного сопротивления за счёт выравнивания поверхности и залечивания дефектов [75,141-145].

Результаты исследования взаимодействия кислорода с поверхность  $\text{CuInSe}_2$  и методов окисления этого трехкомпонентного полупроводникового соединения позволяют установить влияние (которое оказывается положительным) такого вида термообработки на параметры солнечных элементов на их основе. Внимание к таким исследованиям связано с показанной в ряде работ возможностью повышения эффективности фотопреобразователей  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$  на 15 – 20 % путем термообработки на воздухе [75]. Кроме того, по данным Boeing Space Co, в тонкоплёночных фотопреобразователях на основе  $\text{CuInSe}_2$  проявляется эффект "самоотжига": при длительном пребывании на воздухе при комнатной температуре (в течение двух-трех недель) их параметры существенно улучшаются [145,146]. Экспериментальные результаты показывают, что (1) непосредственное химическое окисление приборов, включающих слои  $\text{CuInSe}_2$ , например в  $\text{NaOH}$  или в  $\text{KMnO}_4$  приводит к такому же эффекту, как и термическая обработка на воздухе, (2) цикл окисления является квази-обратимым. Такое явление повышения эффективности приборов при отжиге на воздухе и его обратимость при последующем вакуумном отжиге может объясняться адсорбцией и десорбцией кислорода поверхностью границ зёрен. Однако механизм этого процесса до конца не выявлен, а экспериментальные данные противоречивы. В ряде работ [75,144] по изучению воздействия кислорода на различные физические параметры плёнок  $\text{CuInSe}_2$  сообщается об образовании фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$ , которая, по мне-

нию авторов, обуславливает изменения электрических и оптических характеристик приборов.

Вопрос о влиянии оксида индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) на оптические свойства плёнок соединений  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  и его образовании в плёнках требует, вероятно, привлечения более чувствительных, чем РФА методов исследования. Согласно литературным данным [75,86,99], полученным при изучении плёнок и сколов кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  методами Оже- и фотоэмиссионной спектроскопии, установлено, что изменение поглощающей способности  $\text{CuInSe}_2$  не связано с образованием оксидной пленки. Это обусловлено тем, что у образцов, с поверхности которых слой оксида удалялся с помощью ионного травления непосредственно перед измерением коэффициента поглощения, значение этой величины также возрастало. С другой стороны, прогрев образцов  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  в высоком вакууме вызывал уменьшение коэффициента поглощения. При исследовании таких плёнок выявлен значительный градиент концентрации селена вблизи поверхности. В соответствии с этим, изменение коэффициента поглощения авторы связывают с существенными вариациями состава слоёв. Электрические характеристики  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$  слоёв определяются взаимодействием кислорода с естественными дефектами, а значение ширины запрещённой зоны зависит от степени совершенства кристаллической структуры тонких плёнок [142,143].

#### 4.3.3 Способы синтеза плёнок соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$

Как уже отмечалось ранее, существует множество различных способов нанесения поглощающего слоя  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ . Метод получения плёнок, как правило, оказывает существенное влияние на их свойства, а также и на стоимость получаемой продукции. В данном разделе будут рассмотрены некоторые из них, обеспечивающие наилучшие результаты при синтезе солнечных элементов. Независимо от метода осаждения, поглощающая плёнка высокоэффективных приборов на основе  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  должна иметь гладкую поверхность и состоять из больших плотноупакованных зёрен, имеющих структуру халькопирита и несколько обеднённых медью с тем, чтобы на поверхности образовалось соединение с упорядоченными вакансиями (OVC), обеднённое медью. Также весьма нежелательны в плёнках еще какие-либо дополнительные фазы. Фазы диселенида меди являются особенно нежелательными для солнечных элементов, поскольку  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  имеет очень высокую проводимость, что приводит к большим значениям темновых

токов. Основной проблемой синтеза плёнок является контроль их стехиометрического состава. В настоящее время наиболее перспективные образцы халькопиритных плёнок получают двумя основными методами:

- а) Одновременное соиспарение составных элементов соединения (с или без последующего отжига);
- б) Нанесение Cu-In(Ga) металлических предшественников с последующей селенизацией в селен содержащих парах ( $H_2Se$  или элементарный Se).

Однако, несмотря на значительный прогресс в повышении эффективности преобразования солнечных элементов на основе многокомпонентных соединений меди, тонкоплёночная технология, пригодная для их промышленного производства, не разработана. Основной проблемой является получение высококачественной плёнки поглощающего слоя (многокомпонентного соединения  $Cu-B^{III}C^{VI}_2$ ) с помощью достаточно простого и воспроизводимого метода. Для получения плёнок соединений меди испытывались различные технологии: вакуумного осаждения [75,87,147-150], высокочастотного распыления [75,87,151], методы химического осаждения [75,152], пульверизации с последующим пиролизом [75,153], электроосаждения [75,87,154], а также метод двухступенчатой селенизации металлических слоев Cu-In-Ga в атмосфере  $H_2Se$  [75,87,153]. Метод, пригодный для широкомасштабного применения, должен удовлетворять экономическим, экологическим критериям и обеспечивать высокое качество материала (оптимальный стехиометрический состав, структуру халькопирита, высокий размер зерна, необходимые тип проводимости, удельное сопротивление и т.д.).

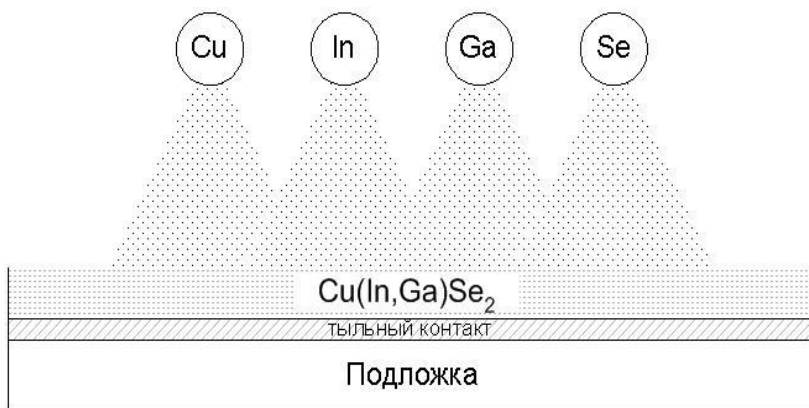
### *Соиспарение*

Сущность этого метода заключается в одновременном нанесении на подложку всех составных элементов соединения. Причём возможен как одностадийный, так и двухстадийный процессы, что определяется температурой подложки во время нанесения элементов [74,75,87,155].

При нанесении  $CuInSe_2$  поглощающих пленок **одностадийным соиспарением**, называемом в дальнейшем соиспарением в линию (coevaporation in-line), составные элементы соединения наносятся прямым осаждением на разогретую подложку (рисунок 4.7), где за счёт спонтанных неконтролируемых реакций образуется халькопиритное соединение. При этом осаждение элементов может осуществ-



ляться как термическим испарением, так и из молекулярных либо ионных пучков или дуговым испарением [74,94,155]. Технологически данный процесс является наиболее выгодным, так как требует проведения всего одной операции и обеспечивает наибольший КПД (19.2 % для солнечных элементов с  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  поглотителем) [15]. Осаждение часто выполняется в условиях сверхвысокого вакуума с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE). Процесс, развитый в US National Renewable Energy Laboratory (NREL) включает первое осаждение  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  при относительно низкой температуре подложки (около 300 – 350 °C), затем следуют испарения Cu и Se при более высокой температуре (500 – 560 °C) с тем, чтобы в результате получить обогащенную медью пленку CGS. После осаждения еще некоторого количества  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  в конечном результате получаем пленку, состав которой несколько обеднен медью. Обработка в парах селена выполняется в процессе охлаждения. Отношение  $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$  обычно изменяется по толщине плёнки. Поскольку ширина запрещенной зоны CGS больше, чем соответствующее значение CIS, плавное изменение содержания Ga приводит к плавному изменению ширины запрещенной зоны примерно от 1.1 до 1.2 эВ, что, в свою очередь, улучшает разделение фотогенерированных носителей заряда и уменьшает рекомбинацию на обратном контакте. Например, в лаборатории NREL для фотоэлемента с рекордной эффективностью отношение  $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$  примерно равно 30 % вблизи обратного Мо контакта и около 25 % на поверхности плёнки.



**Рисунок 4.7** - Получение  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  тонких плёнок соиспарением в линию

Однако при реализации данного метода на практике возникают следующие трудности:

- 1) Необходимость точного контроля скорости осаждения составных элементов для получения соединения заданного стехиометрического состава (для упрощения процесса возможно одновременное испарение Cu, In и Ga из одного источника);
- 2) Ухудшение параметров при увеличении площади наносимых плёнок. Так, при нанесении  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  на поверхности большой площади необходимо либо увеличение размеров источников, что ухудшает степень контроля скорости осаждения, либо равномерное движение подложки с невысокой скоростью под элементными потоками, что значительно усложняет технологию.

**Двухстадийное соиспарение** [75,87] на первой стадии предусматривает нанесение всех составных элементов на холодную подложку (соиспарение), а на второй стадии – высокотемпературное воздействие с целью получения требуемого соединения (отжиг), поэтому в дальнейшем данный процесс будет называться соиспарением с последующим отжигом. На первой стадии процесса возможно нанесение элементов не в едином цикле, а последовательно, слоями, при этом по толщине слоёв можно судить о количестве нанесенного вещества. Это позволяет приблизиться к оптимальным стехиометрическим соотношениям (Cu = 0.5 мкм; In = 0.83 мкм; Se = 3 мкм) без сложной системы одновременного контроля скоростей осаждения всех наносимых элементов соединения. На второй стадии процесса отложенные слои термически отжигаются в течение нескольких минут при температурах 450 – 550 °С в вакууме или газе, причём время термообработки может быть оптимизировано путём контроля сопротивления нанесённых слоёв. В процессе быстрой термической обработки возможно испарение части селена, нанесенного на подложку. В силу этого, для образования соединения требуется либо нанесение избыточного количества селена, либо проведение отжига в селенсодержащей атмосфере (пары селена [157] либо  $\text{H}_2\text{Se-Ag}$  смесь [158]), чтобы скомпенсировать недостаток этого элемента в плёнках.

Несмотря на неоспоримые преимущества данного метода в приготовлении высококачественного материала на небольших площадях, применение соиспарения для получения плёнок больших площадей вызывает определённые проблемы. Это обусловлено тем, что соиспарение требует строгого контроля потоков пара с тем, чтобы получить заданные свойства плёнки, такие как состав, текстура и электрические

характеристики. Это сделать особенно трудно на подложках больших площадей. Как неизбежное следствие этого, эффективность преобразования ячеек большой площади и модулей значительно ниже эффективности элементов с малой площадью [155]. Например, эффективность, о которой сообщалось лабораториями Matsushita, составляла 12.6 % для субмодуля площадью 81.54 см<sup>2</sup> [79,80] по сравнению с 19.2 % для ячейки с малой площадью [156]. Более того, сложное и дорогостоящее оборудование в сочетании с высокими температурами осаждения и неполным использованием (значительными потерями) исходных материалов определяют сложность метода соиспарения и его высокую стоимость [155].

Непрерывный процесс соиспарения основан на одноэтапном соиспарении Cu, In, Ga и Se из элементарных источников на движущуюся подложку при высоких температурах. При этом эффективность CIGS модулей размером 30 × 30 см<sup>2</sup> в среднем равна 11.3 %, а максимальное значение – 12.7 %. Согласно ZSW/Würth Solar [94], производство модулей на основе CIGS методом соиспарения может быть вполне возможным, если его цена будет ниже общей рыночной цены, которую имеет технология производства солнечных элементов на основе кристаллического Si.

### *Испарение соединений*

Бинарные, тройные и даже четверные соединения можно также использовать в качестве исходных материалов для испарения [74,75,87,150,151,159-162]. Такой подход к данной технологической задаче является более простым, поскольку этот процесс легче контролировать, чем соиспарение из элементарных источников при условии, что данные соединения не разлагаются при нагреве, в результате чего состав полученной плёнки будет отличаться от состава материала источника. Однако очень часто в ходе технологического процесса стехиометрия нарушается и, по крайней мере, Se теряется. В этом случае требуется наличие во время осаждения атмосферы, содержащей Se, и/или требуется отжиг полученной плёнки после её осаждения. Разложения можно избежать очень быстрым нагревом до достаточно высоких температур так, чтобы испарить материал до того, как произойдёт его разложение. Такой подход используется, например, во взрывном испарении [157,161,162] и связанных с ним методов.

Р.Кристенсен и др. [155,159] исследовали структурные, электрические и оптические свойства пленок CuInSe<sub>2</sub>, полученных взрывным распылением мишени, спрессованной из частиц размером 25 – 60 мкм

и отожжённой в течение 1.5 ч. В качестве подложек использовалось стекло марки “Corning glass” и стекло с покрытием из окиси индия-олово (ИТО). Испарение проводилось при давлении  $10^{-5}$  Торр, температуре испарителя  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , скорость осаждения составляла  $420\text{ \AA}\cdot\text{c}^{-1}$ . Температура подложки выбиралась таким образом, чтобы конденсируемый слой имел состав, близкий к стехиометрическому. При низкой температуре формировались плёнки с дефицитом меди, с её остатком в исходном материале. При слишком высокой температуре наблюдалось разбрызгивание частиц и утончение формируемого слоя. Структурные и электрические свойства плёнок сильно зависели от температуры подложки и температуры испарителя. Плёнки стехиометрического состава со структурой халькопирита формировались лишь при  $T_n = 490\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Однако наряду с основной фазой в этих слоях присутствовала кубическая фаза сфалерита и бинарные соединения  $\text{CuSe}$ ,  $\text{CuSe}_2$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Основным недостатком метода является неконгруэнтный массоперенос вещества, обусловленный его диссоциацией при высоких температурах ( $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) испарителя. Авторами определен интервал температур подложки ( $420 - 445\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ниже которого осаждаемый слой всегда имеет  $n$ -тип проводимости, а выше которого –  $p$ -тип. На основании данных количественного анализа сделан вывод о том, что инверсия типа проводимости обусловлена реиспарением индия при высоких температурах подложки.

Парк и др. [160] получали двойные слои  $\text{In}_x\text{Se}(x\sim 1)/\text{Cu}_2\text{Se}$  из источников  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  при комнатной температуре и отжигали их в парах Se при  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  с тем, чтобы получить однофазные плёнки  $\text{CuInSe}_2$ , обогащённые Cu и Se. После отжига небольшое количество  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и Se осаждали на поверхность плёнки при комнатной температуре с целью получения слоя  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Эффективность солнечного элемента, равная  $5.4\%$ , была достигнута на структуре  $\text{Ag}/n\text{-ZnO}/i\text{-ZnO}/\text{CdS}/\text{CuIn}_3\text{Se}_5/\text{CuInSe}_2/\text{Mo}$ . Эту эффективность увеличили до  $9.6\%$  после некоторой модификации данного процесса, а именно: Se соиспаряли с  $\text{In}_2\text{S}_3$  на начальной стадии при температуре подложки, равной  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Затем, при испарении  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , температура подложки повышалась до  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что также использовалось при последующем отжиге в парах Se (в течение 10 мин.). Затем снова получали поверхностный слой, обедненный медью путём испарения небольших количеств  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и Se. В результате последовательного «квази-взрывного испарения»  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  на ненагретые подложки и последующего отжига при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  в атмосфере Ag в течение 1 ч были

получены однофазные халькопиритные плёнки CIS с неупорядоченной ориентацией и *p*-типом проводимости. В свою очередь, в результате испарения смеси  $\text{In}_2\text{Se}_3$ - $\text{Cu}_2\text{Se}$  таким же методом и последующего отжига полученной структуры при  $400^\circ\text{C}$ , образовывались однофазные плёнки CIS с ориентацией (112). Контроль состава плёнки в последнем случае был затруднен, однако, поскольку  $\text{In}_2\text{Se}_3$  плавился раньше, чем  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , испарение  $\text{In}_2\text{Se}_3$  сопровождалось менее интенсивным испарением  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Поэтому плёнки, полученные испарением смеси  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  были сильно обеднены медью и обладали *n*-типом проводимости.

Кленк и др. получали плёнки CIS, CGS и CIGS из порошков CIS и CIGS и их смесей при температуре подложек в интервале от комнатной до  $350^\circ\text{C}$  как термическим напылением, так и взрывным испарением [163,165]. В обоих случаях полученные плёнки были обеднены Se, если испарение не проводилось в атмосфере с дополнительным содержанием Se. Полученные плёнки отжигали в парах Se при высоких температурах вплоть до  $550^\circ\text{C}$ . В результате термического испарения в том случае, когда температура подложек была в интервале от  $200$  до  $300^\circ\text{C}$ , были получены однородные плотные плёнки; толщина плёнок ( $1.5$  мкм) и их состав были примерно постоянными на площади  $10\text{ см}\times 10\text{ см}$ . Найдено, что образование плёнки происходит в результате образования бинарных селенидов. Возможно, это происходит вследствие относительно низкой скорости нагрева порошков прекурсора, что приводит к их разложению. Также наблюдалось значительное различие между кинетикой образования плёнок CIS и CIGS: образование однофазных плёнок  $\text{CuGaSe}_2$  требовало температуры реакции свыше  $500^\circ\text{C}$ , тогда как однофазные халькопиритные плёнки  $\text{CuInSe}_2$  были получены уже при температуре  $350^\circ\text{C}$ , причём, при более высоких температурах никакого заметного улучшения кристалличности не наблюдалось. Более того, однофазные плёнки CIGS получались лишь тогда, когда содержание Ga в плёнке было ниже  $6$  ат. % [163]. Эффективность солнечных элементов свыше  $10\%$  была достигнута на поглотителях CIGS, тогда как соответствующие значения для тройных поглотителей были ниже, от  $3$  до  $4\%$  для CGS и  $6\%$  для CIS. Температура подложки не оказывала заметного влияния на состав плёнок, полученных взрывным испарением. Рентгеновские исследования показали, что при температуре подложки  $200^\circ\text{C}$  или выше наблюдаются пики от CIS и  $\text{Cu}_7\text{In}_4$ , имеются также несколько неидентифицированных пиков. Отжиг плёнок при  $350^\circ\text{C}$  приводит к образованию CIS,  $\text{Cu}_7\text{In}_4$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Найдено, что оптимальными условиями формирования

плёнок CIS являются: температура подложки 250 °С и последующий отжиг при 350 °С в течении 3 – 4 ч, ведущий к получению однофазных плёнок со структурой халькопирита.

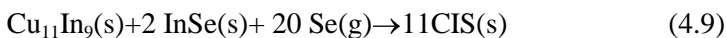
Масс-спектроскопические исследования в процессе испарения однофазного порошка  $\text{CuInSe}_2$  свидетельствуют, что в потоке пара содержатся Se, Cu, In, InSe,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{InSe}_2$  [75,155]. В связи с несогласованным испарением компонентов происходит смещение состава от стехиометрического и формируется многофазная плёнка с дефицитом селена и меди. Модифицированный метод резистивного испарения с использованием сдвоенного испарителя позволяет предотвратить потери халькогена в процессе осаждения. Применение сдвоенного испарителя с резистивным нагревом, в один из тиглей которого помещают однофазный  $\text{CuInSe}_2$ , а в другой халькоген, позволило получить высококачественные однофазные плёнки  $\text{CuInSe}_2$  с типом проводимости, регулируемым изменением парциального давления халькогена. Однако электрические свойства плёнок существенно зависели от условий осаждения и температуры подложки ( $T_n = 220 - 400$  °С). Для получения в плёнках необходимого соотношения Cu/In навеска  $\text{CuInSe}_2$  должна испаряться полностью: при неполном испарении в синтезированном слое присутствует соединение  $\text{Cu}_x\text{Se}$ . Обладая высоким коэффициентом диффузии, медь при высокой температуре подложки может внедряться в кристаллическую решётку халькопирита растущего слоя [153], что приводит к изменению состава. Существенным недостатком метода является малый размер зерна полученных слоёв и очень низкая воспроизводимость.

### ***Селенизация металлических предшественников***

Основная технологическая сложность при одностадийном получении  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -плёнок заключается в необходимости нанесения Se или S, причём в строгом стехиометрическом соотношении с металлами. В двухстадийном процессе селенизации Cu, In, Ga и другие металлы могут наноситься на подложки множеством различных хорошо отработанных способов (термическое и ионно-плазменное напыление, электроосаждение), с последующим отжигом в селеносодержащих парах до образования халькопиритного соединения, что технологически ненамного сложнее двухстадийного соиспарения. Основную технологическую сложность такого двухстадийного процесса представляет собой селенизация [74,75,87,153,155].

**Метод двухэтапной селенизации** включает два отдельных технологических цикла: 1 – послойное напыления элементов Cu, In, Ga, Se (либо бинарных соединений), 2 – их непосредственную реакцию с халькогеном (селенизацию). При таком типе процесса формирование материала со структурой халькопирита происходит из исходных элементарных или бинарных слоёв на отдельных этапах с отличающимися тепловыми режимами. Основные преимущества такого подхода состоят в возможности получения слоёв большой площади с однородным составом и одинаковой толщиной при послойном напылении элементов. Перспективность этого направления обусловлена также возможностью использования промышленных методов, как на стадии осаждения элементарных компонентов, так и на стадии их реакции с халькогеном. Для получения слоёв металлов используются различные модификации методов вакуумного испарения, электроосаждения и т.п. Слои металлов (Cu, In, Ga) осаждаются либо одновременно в едином цикле, либо в определенной последовательности. Реакция компонентов с селеном проводится в замкнутом или квазизамкнутом объёме в атмосфере, содержащей  $H_2Se+Ar$  или  $Ar+Se$ . Состав синтезируемых слоёв задается толщиной слоя элементарных (или бинарных) компонентов, временем и температурным режимом отжига [133,165-173].

Плётки CIGS с содержанием галлия  $Ga/(Cu+In) = 0.2 - 0.4$  получены авторами работы [167] селенизацией слоев Cu, In, Ga, Se в атмосфере паров Se. На основе поглощающей CIGS плётки с содержанием галлия  $Ga/(Cu+In) = 0.25$  создан солнечный элемент с эффективностью 12.3 %. Слои элементарных компонентов осаждались методом согласованного испарения на подложки стекло/Мо при температуре подложки  $T_n = 20 - 200$  °C. Процесс селенизации проводился в том же объеме при температуре 400 – 500 °C в течение 60 мин. На основании исследования зависимости фазового состава от режимов осаждения и температурного профиля селенизации авторы предложили модель химического образования высококачественной плётки тройного соединения CIS (или CIGS). Формирование однофазного соединения CIS происходит в результате взаимодействия фаз  $Cu_{11}In_9$  и InSe при температуре свыше 150 °C согласно реакции:

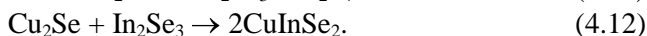
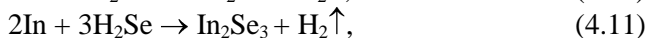
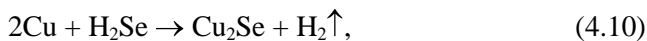


при ограничении потерь In (в виде летучего соединения  $In_2Se$ ), достигающегося за счет избыточного давления селена. По их заключению, главным фактором, определяющим качество плёнок, полученных се-

ленизацией, является контроль содержания селена на обоих стадиях процесса.

Ряд авторов, исследующих процессы селенизации слоёв Cu-In(Ga), также подчеркивает необходимость наличия стабильной фазы  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$  для формирования плёнок CIGS высокого структурного качества [155,169]. Однако ключевой проблемой двухэтапного метода селенизации является потеря индия и галлия в связи с образованием летучих фаз. Показано, что на первоначальном этапе в смеси фаз присутствуют летучие фазы  $\text{In}_2\text{Se}$  и  $\text{Ga}_2\text{Se}$ , которые испаряются из расплава, что приводит к сдвигу состава и обогащению верхнего слоя медью. Для предотвращения потерь In и Ga применяются многослойные структуры с различными последовательностями компонентов (Ga/Se/In/Cu/Ga/Se, In/Ga/Cu/Se/In) с избытком In и Ga сверх стехиометрии и различные температурные профили селенизации [165-173]. Однако проблема неомогенности и сегрегации фаз в полученных слоях требует дальнейших исследований.

Возможны два способа получения селенидов: взаимодействие с селеноводородом и взаимодействие с элементарным селеном. В соответствии с этим выделяют селенизацию в селеноводороде или в парах селена. Рассмотрим образование халькопиритных плёнок в процессе селенизации на примере  $\text{CuInSe}_2$ . При взаимодействии Cu и In с селеноводородом протекают реакции:



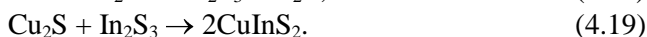
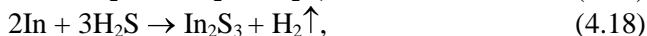
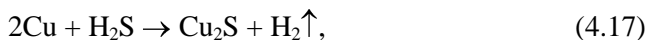
При взаимодействии металлов с элементарным селеном протекают следующие химические реакции:



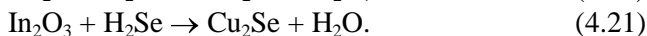
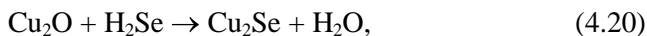
**Селенизация в селеноводороде** химически более выгодный процесс, так как оба металла реагируют с  $\text{H}_2\text{Se}$  напрямую (при селенизации в парах селена прямая реакция между In и Se возможна только в расплаве этих веществ). Первоначально наносятся металлические предшественники (Cu-In) для чего возможно использование одного из стандартных методов. Затем металлические плёнки помещаются в ва-



куумную камеру, где подвергаются воздействию  $\text{H}_2\text{Se}$  в смеси с инертным газом (как правило, используется смесь  $\text{H}_2\text{Se}-\text{Ar}$ , содержащая 10 – 15 %  $\text{H}_2\text{Se}$ ) [165,174]. Реакция протекает при пониженном давлении ( $5 \cdot 10^{-6}$  Торр) и температуре 150 – 200 °С. Аналогично может осуществляться сульфидизация металлических плёнок в газовой смеси  $\text{H}_2\text{S}-\text{Ar}$  [175-176]. В этом случае протекают реакции:



Одним из преимуществ селенизации в  $\text{H}_2\text{Se}$  (сульфидизации в  $\text{H}_2\text{S}$ ) является возможность устранения окислов с поверхности металлических плёнок за счёт реакций:



На основе этих реакций разработана и применяется методика получения халькопиритов из окисленных металлических плёнок [155].

Основным недостатком перечисленных процессов является присутствие в технологическом цикле  $\text{H}_2\text{Se}$ , который является сильно токсичным веществом с предельно допустимой концентрацией (ПДК) в  $1.0 \text{ мг/м}^3$  [177], что требует соблюдения значительных мер предосторожности. В силу этого разрабатываемые и действующие в настоящее время лабораторные линии по осуществлению селенизации в  $\text{H}_2\text{Se}-\text{Ar}$  представляют собой полностью закрытые системы с минимальным выходом газообразных продуктов в окружающую среду.

**Селенизация в атмосфере паров селена** является более сложной технической задачей в силу меньшей активности Se по сравнению с  $\text{H}_2\text{Se}$ , делающей невозможной прямую химическую реакцию между Cu, In и Ga и парами Se иначе, как в расплаве, что требует повышения температуры. Кроме того, при селенизации в парах селена существует необходимость поддержания избыточного парциального давления паров Se, так как он является достаточно летучим при температурах, необходимых для нормального протекания химической реакции (см. таблицу 4.6).

Практически во всех плёнках с элементами, послойно нанесёнными соиспарением, в дальнейшем (при термической обработке) имеет место селенизация в парах селена, когда слой элементарного селена частично испаряется с поверхности и взаимодействует с металличе-

скими слоями. Следует отметить, что нанесение до селенизации элементарного селена на металлические плёнки облегчает образование  $\text{CuInSe}_2$ , но усложняет технологию процесса. Так, при нанесении Cu-In магнетронным распылением далее требуется провести термическое напыление Se, а затем отжиг при давлении 1.33 Па (вакуум) и температурах 500 – 550 °С [168,178], что усложняет процесс, делая его по существу трёхстадийным. Для компенсации неоднородностей стехиометрического состава возможно также дополнительное испарение на второй стадии Cu и In, что ещё более усложняет технологию.

Таблица 4.6 - Давление паров некоторых химических элементов в зависимости от температуры [131]

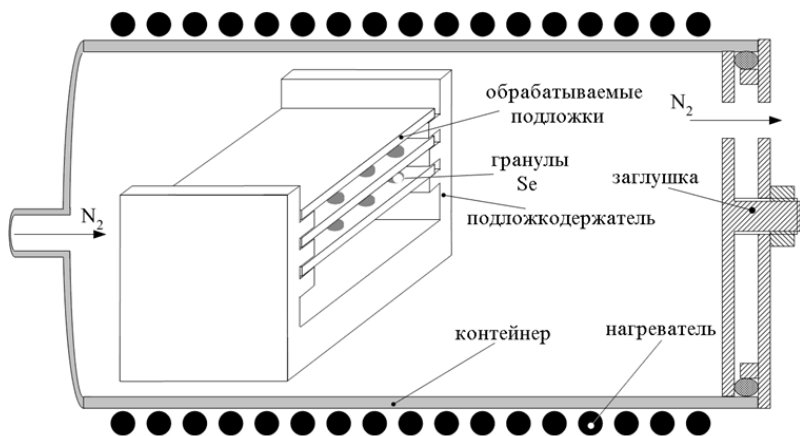
Эл.	температура в °С для давления паров элементов, мм. рт. ст.										
	$10^{-7}$	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	$10^0$	$10^1$	$10^2$	$10^3$
Se	83	107	133	164	199	243	297	363	446	553	699
S	3	17	37	55	80	109	147	189	246	363	466
Te	181	209	242	280	323	374	433	518	632	692	1027
Al	742	812	887	972	1082	1217	1367	1557	1777	2097	2527
Ga	677	742	817	907	1007	1132	1282	1472	1707	2027	2457
In	539	597	664	742	837	947	1082	1247	1467	1757	2157
Cu	787	852	937	1027	1132	1257	1417	1617	1867	2187	2647
Mo	1702	1822	1957	2117	2307	2527	2787	3113	3517	4027	4747
Na	97	123	155	193	235	289	357	441	552	705	902

В случае применения для селенизации чисто металлических плёнок (без слоя селена) образец обрабатывается при давлении  $2 \cdot 10^{-5} - 10^{-1}$  атм. и температурах в 250 – 500 °С, что достижимо при селенизации в ампуле [179,180] или вакуумной камере.

Возможно также использование для селенизации металлических плёнок **квализамкнутого объёма** в виде контейнера определённой формы (рисунок 4.8) [181-183].

В этом случае Cu-In(Ga) металлические плёнки (толщиной 0.85 мкм), нанесённые на стеклянную подложку 2.5×5 см с подслоем молибдена ВЧ магнетронным распылением, подвергаются термическому отжигу в контейнере при температурах 250 – 520 °С в потоке инертного газа ( $\text{N}_2$ ) в течении 45 – 70 мин. При этом расход селена на селенизацию составляет 1.5 – 2 г и размеры получаемых плёнок ограничиваются размерами контейнера. Данный метод позволяет получить  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  плёнки толщиной 1.2 – 2.0 мкм с удельным сопротивлением в пределах от  $10^3$  до  $10^4$  Ом·см, концентрацией носите-

лей заряда  $5 \cdot 10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-1}$ , подвижностью дырок  $0.6 - 7.8 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и шириной запрещённой зоны  $0.99 - 1.12 \text{ эВ}$  [184-190].



**Рисунок 4.8** - Схема установки, используемой для селенизации Cu-In(Ga) металлических плёнок

Для получения  $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$  плёнок применяется также метод **сульфидизации с последующей селенизацией**, в котором  $\text{CuInS}_2$  плёнки, полученные отжигом Cu-In плёнок в атмосфере Ar с 5 %  $\text{H}_2\text{S}$  при температуре в  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 часов, затем покрываются слоем селена ( $\approx 5 \text{ мкм}$ ) и отжигаются при температуре в  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $10^{-6}$  Торр в течении 10 минут [191,192].

Важной технологической проблемой при селенизации остаётся контроль стехиометрического состава, который сводится здесь к контролю соотношения Cu/In в исходной плёнке. Так как при селенизации важным фактором является и доступность для реакции всех составных материалов металлической плёнки, то послойное нанесение Cu и In является менее выгодным, нежели упорядоченное нанесение исходной плёнки в виде сплавов. Показано [178-180], что оптимальным с этой точки зрения является совместное напыление Cu и In в атомном соотношении 11:9, так как в этом случае образуется полиметаллическое соединение  $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ , в дальнейшем легко подвергающееся процессу селенизации.

В случае неправильного подбора соотношения Cu/In в исходных плёнках и за счёт испарения In в процессе селенизации, возможно появление избытка Cu, что, как показано выше, приводит к выделению на поверхности  $\text{CuInSe}_2$  избыточных  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{CuSe}$ , закорачивающих

гетеропереход. В лабораторных условиях выделившиеся  $\text{Cu}_2\text{Se}$  и  $\text{CuSe}$  могут быть удалены с поверхности обработкой в  $\text{KCN}$  [155], однако в промышленных условиях этот способ неприменим. Альтернативой ему служит двухэтапная селенизация [80, 171], когда избыток  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{CuSe}$ , образовавшийся на первом этапе, на втором этапе превращается в  $\text{CuInSe}_2$  за счёт проведения селенизации в присутствии паров  $\text{In}$ . Данный процесс применим для удаления с поверхности  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{CuSe}$  избыточных фаз, образованных как в процессе селенизации, так и при отжиге соиспаренных элементов. Это позволяет не так строго следить за стехиометрическим соотношениями элементов в технологических процессах формирования плёнок.

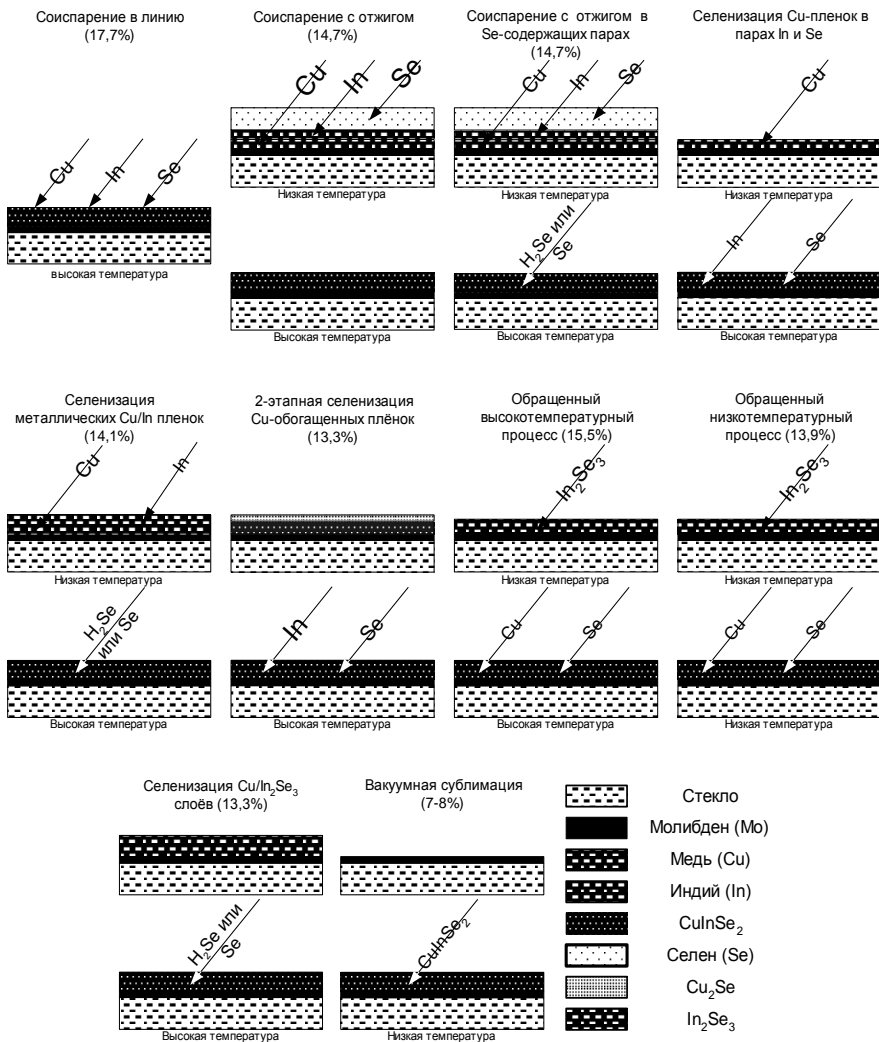
Несомненно, что селенизация (особенно  $\text{Cu/In}$  плёнок в парах селена) обладает значительным потенциалом для дальнейшего развития, так как позволяет получать плёнки достаточно большой площади, и включает всего две стадии технологического процесса, одна из которых (нанесение исходных металлических плёнок) может осуществляться на уже существующих промышленных установках стандартными методами. Кроме того, в случае применения для селенизации паров селена вместо селеноводорода, существенно снижается экологическая опасность производства, так как селен значительно менее токсичен, чем селеноводород [177].

### *Другие методы синтеза $\text{CuInSe}_2$ поглощающих плёнок*

Помимо соиспарения и селенизации возможно также нанесение  $\text{CuInSe}_2$  целым рядом методов последовательного нанесения и селенизации селенидных плёнок [87,89,94]:

- 1) Нанесение  $\text{In}_x\text{Se}$  слоя с последующей селенизацией в парах  $\text{Cu}$  на нагретой подложке (**обращённый процесс**);
- 2) Селенизация медной плёнки в присутствии паров индия (напоминает второй этап двухэтапной селенизации);
- 3) Отжиг в атмосфере паров селена исходной  $\text{In}_x\text{Se} - \text{Cu}$  плёнки.

Данные методы обеспечивают достаточно высокий КПД, сравнимый с КПД солнечных элементов с поглотителем, полученным линейным соиспарением, однако они навряд ли будут востребованы из-за сложности технологических процессов, так как простая селенизация  $\text{Cu-In}$  плёнок обеспечивает примерно такой же КПД при значительно меньших затратах на синтез. Схематическое изображение некоторых методов нанесения  $\text{CuInSe}_2$  поглощающего слоя дано на рисунке 4.9.



**Рисунок 4.9** - Схематическое изображение различных способов нанесения CuInSe<sub>2</sub> поглощающих плёнок

### **Высоочастотное распыление**

Для получения плёнок на основе многокомпонентных соединений меди применяют методы высокочастотного и магнетронного распыления, позволяющие осаждать однородные плёнки большой площади.

Однако эти методы не позволяют получать высокоориентированные плёнки с большим размером зерна и не обеспечивают воспроизводимости свойств материала.

Наиболее существенное влияние на структурные и электрические свойства плёнок, полученных этими методами, оказывает температура подложки. При использовании метода высокочастотного испарения, процесс осаждения слоя производится в атмосфере инертного газа (аргона) при давлении 10 – 20 мТорр и температуре подложки не выше 400 °С [93,193]. Материал мишени готовится прессованием порошка синтезированного материала:  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ , а также смеси  $\text{CuInSe}_2 + \text{Na}_2\text{Se}$ .

Основной проблемой метода является изменение состава мишени (соответственно, и состава плёнки) из-за чрезмерного снижения содержания халькогена при распылении. Поэтому при осуществлении каждого последующего цикла осаждения необходимо менять мишень. Состав осаждаемого слоя является функцией условий получения. При исследовании свойств пленок  $\text{CuGaSe}_2$ , полученных ВЧ распылением, показано [193], что соотношение  $\text{Se}/(\text{Cu}+\text{Ga})$  в слое определяется температурой подложки  $T_n$ . Это свойство авторы объясняют реиспарением селена при повышении  $T_n$ . Исследования плёнок методом рентгеновской дифракции показали, что их структура в зависимости от температуры подложки меняется от аморфной до поликристаллической структуры халькопирита, ориентированной в направлении [112]. Размер зерна плёнок, осажденных при высоких температурах подложки (свыше 400 °С), не превышал 0.5 – 0.7 мкм. Удельное сопротивление плёнок, всегда имеющих *p*-тип проводимости, менялось в широких пределах, (от 10 до  $10^3$  Ом·см), что авторы объясняют структурными особенностями плёнок. Показатель оптического поглощения плёнок составлял  $10^5 \text{ см}^{-1}$ , ширина запрещенной зоны – 1.68 эВ.

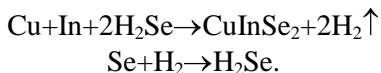
Для получения однофазных плёнок твёрдых растворов  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  Т.Ямагучи и др. [194] применили ВЧ распыление порошковой мишени, полученной прессованием предварительно синтезированных сплавов. Авторами исследована зависимость структурных характеристик плёнок от концентрационного соотношения компонент  $\text{In}/\text{Ga}$ . Выбранные условия осаждения обеспечивали получение высокоориентированных в направлении (112) плёнок со структурой халькопирита и размером зерна до 1 мкм.

### *Магнетронное напыление при постоянном токе*

Магнетронное напыление  $\text{CuInSe}_2$  при постоянном токе (DC) осуществляется из  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  DC катодов с мишенями размером  $3 \times 4$  дюйма на 16-дюймовую вращающуюся со скоростью 40 рад./мин. пластину держателя, содержащую три носителя подложек, отцентрированных на том же радиусе, что и катоды. Каждый носитель подложек содержит четыре подложки  $1 \times 1$  дюйма на расстоянии 4 дюйма от катодов. Несущая пластина и катоды изготовлены из графита, скорости нанесения контролируются с помощью кварцевых кристаллических датчиков, давление в процессе осаждения контролируется манометром. Мишени получают реакцией чистых элементов (In и Se; Cu и Se) в кварцевой ампуле, вначале откачиваемой до давления  $10^{-6}$  Торр, а затем заполняемой Ag с парциальным давлением 10 Торр; за счёт нагревания ампулы до  $1000^\circ\text{C}$  с выдержкой при этой температуре в течении 5 часов.

Для получения  $\text{CuInSe}_2$  плёнок с соотношением  $\text{Cu/In} = 1.02$   $\text{Cu}_2\text{Se}$  напыляется при плотности энергии  $1.45 \text{ Вт/см}^2$  и напряжении 470 В,  $\text{In}_2\text{Se}_3$  – при плотности энергии в  $1.23 \text{ Вт/см}^2$  и напряжении в 400 В. Изменяя режимы распыления  $\text{Cu}_2\text{Se}$  путём уменьшения плотности энергии распыления до  $0.98 \text{ Вт/см}^2$  и напряжения до 465 В, можно изменять соотношения металлов в напыляемой плёнке. Температура подложек в процессе напыления составляет  $70^\circ\text{C}$ , давление Ag – 5 мТорр. Получаемая после напыления плёнка требует дополнительного отжига в  $\text{H}_2\text{Se}$  в течении 2 часов [175].

Реактивное напыление  $\text{CuInSe}_2$  осуществляется из отдельных Cu и In мишеней в атмосфере  $\text{H}_2\text{Se-Ag}$ , где  $\text{H}_2\text{Se}$  получается реакцией разогретого Se с водородом в составе газовой смеси, при температуре подложки в  $400^\circ\text{C}$  [196]. При этом протекают следующие химические реакции:



Получение высококачественных плёнок в этом методе недостижимо из-за бомбардировки поверхности ионами плазмы и трудности контроля химического состава плёнок. Кроме того, в технологическом цикле используется высокотоксичный  $\text{H}_2\text{Se}$ .

## *Электроосаждение*

Электроосаждение является одним из невакуумных технологических процессов получения плёнок. Привлекательность метода связана с возможностью получения однородных плёнок большой площади, его технологичностью при массовом производстве и низкой стоимостью. Использование электроосаждения для получения плёнок сложных полупроводников связано с проблемами выбора электролита, контролем его состава и подбором соответствующего потенциала. Трудности применения электроосаждения для получения плёнок  $\text{CuInSe}_2$  и  $\text{CuGaSe}_2$  связаны с высокой энергией взаимодействия  $\text{Cu}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ga}$  и  $\text{Se}$ , а также сильно различающимися потенциалами осаждения элементов. Разницу в величинах индивидуальных потенциалов можно существенно снизить, используя поверхностно-активные вещества или внедряя комплексный агент в электролит [197,198]. Обычно плёнки, полученные электроосаждением, имеют малый размер зерна и плохую адгезию. Для улучшения их морфологии и кристалличности используют обработку в различных средах: например в  $\text{Ar-Se}$  атмосфере [199]. Качество плёнок  $\text{CuInSe}_2$ , полученных электроосаждением, позволило создать СЭ с эффективностью 8 % [200] и 12.4 % [201]. В первом случае для электроосаждения  $\text{Cu-In-Se}$  использовался электролит, содержащий 0.025 М  $\text{CuCl}_2$ , 0.25 М  $\text{InCl}_2$ , 0.25 М  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Кислотность электролита рН не превышала 1.5 и регулировалась концентрацией  $\text{HCl}$  (до 10 % объёма). Осаждение производилось с применением трехэлектродной конфигурации. Для получения плёнок стехиометрического состава осуществлялось насыщением полученного слоя  $\text{In}$  и  $\text{Se}$  методом вакуумного испарения. Процесс электроосаждения плёнок  $\text{CuGaSe}_2$  является полностью аналогичным.

Электроосаждение  $\text{CuInSe}_2$  осуществляется в платиновой ванне из смеси растворов  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{SeO}_2$  в общей концентрации 8.5 мМ, но с разным соотношением ионов в растворе, задаваемым в зависимости от требуемого стехиометрического состава плёнки, ацетата и триацетата с концентрациями 0.4 и 2 М, соответственно. Осаждение происходит при напряжении на катоде 0.7 – 1.0 В и температуре электролита не выше 60 °С. Получаемые плёнки затем отжигаются в потоке  $\text{Ar}$  в течении 15 – 20 минут при температуре отжига, изменяемой от 250 до 580 °С с шагом 50 °С и охлаждаются до комнатной температуры в течении 2 часов [199]. Ключевой проблемой здесь, не позволяющей пока достигнуть высоких значений КПД, оказывается осаждение  $\text{Se}$  и  $\text{In}$  с чистым химическим составом.



В ряде работ был достигнут значительный прогресс в развитии электроосаждения для получения медьсодержащих плёнок  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  со структурой халькопирита [202-206]. В сообщении [204] плёнки  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  были сформированы на электроосаждённых слоях  $\text{CuInSe}_2$  методом вакуумного осаждения слоёв In, Ga и Se. Полученные, таким образом, слои подвергались отжигу в парах Se и имели структуру халькопирита с однородной морфологией. Эффективность солнечного элемента Mo/CIGS/CdS/ZnO/MgF<sub>2</sub>, по данным этих авторов, составила 9.8 %. Солнечные элементы с эффективностью преобразования 13.7 % и 15.4 % были созданы на слоях CIGS полученных по аналогичному методу [205,206]. Для осаждения плёнок использовался электролит, содержащий 0.02 М  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.08 М  $\text{InCl}_3$ , 0.024 М  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , 0.08 М  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  и 0.7 М  $\text{LiCl}$ , растворённые в деионизованной воде. В полученные электроосаждением плёнки осуществлялось внедрение In и Ga методом вакуумного испарения при  $T_n = 550$  °С. Затем, для получения плёнок с необходимым составом и структурными характеристиками, проводилась селенизация.

Общими недостатками всех модификаций электроосаждения является их низкая воспроизводимость и необходимость проведения дополнительных технологических процессов.

### *Метод возгонки из мишени*

Возможно нанесение  $\text{CuInSe}_2$  путём его возгонки из мишени, аналогичное нанесению CdTe. Однако в силу высокой температуры процесса (1100 – 1250 °С), необходимости синтеза мишени и низких значений КПД (7 – 8 %) [87] этот процесс вряд ли найдёт широкое промышленное применение.

Во всех двухстадийных методах получения  $\text{CuInSe}_2$  тонких плёнок, использующих высокотемпературный отжиг, остро встаёт проблема контроля стехиометрического состава синтезируемых плёнок из-за потерь элементов в процессе селенизации [87,155]. Данные рентгенографических исследований интенсивности пиков химических элементов показывают, что при отжиге соиспарённых слоёв Cu, In и Se теряются в основном Se и In, причём ощутимые потери Se наблюдаются при температурах свыше 200 °С, что скорее всего обусловлено его испарением ( $T_{\text{пл}}(\text{Se}) = 219$  °С,  $T_{\text{кип}}(\text{Se}) = 685$  °С); ощутимые потери In наблюдаются при температуре свыше 650 °С, что скорее всего обусловлено образованием летучих селенидов индия.

### *Методы химического осаждения и пульверизация с последующим пиролизом*

Интерес к рассматриваемым методам обусловлен их простотой, однако их эффективность и надежность невысоки. Плёнки, получаемые химическим осаждением и пульверизацией, имеют плохую адгезию и неудовлетворительные структурные характеристики. Для выявления потенциальных возможностей этих методов в крупномасштабном производстве качественных плёнок медьсодержащих полупроводников необходимы дальнейшие исследования. Некоторый прогресс в этом направлении достигнут рядом исследователей.

Поликристаллические плёнки  $\text{CuGa}_x\text{Se}_2$  [207] были получены химическим осаждением из металлоорганических соединений в системе проточного водорода на ZnO подложках при  $T_n = 400 - 500$  °C. Состав плёнок и их структурные характеристики менялись в широком диапазоне; обогащённые Cu слои содержали вторичную фазу  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , а обогащённые Ga – смесь фаз CGS и  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ . Плёнки стехиметрического состава имели структуру халькипирита, тогда как неоднородные – кубическую структуру сфалерита. Морфология плёнок также была очень чувствительна к условиям получения. Слои со структурой халькопирита были сформированы кристаллитами с треугольными гранями размером не более 0.6 мкм. Многофазные слои имели неоднородную поверхность с внедрёнными пластинчатыми кристаллами. Ширина запрещённой зоны полученных слоёв менялась от 1.68 до 1.85 эВ в зависимости от соотношения Cu/Ga.

Плёнки  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  с различным соотношением Ga/In были получены пульверизацией раствора, содержащего хлорид меди ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HO}$ ), трихлорид галлия ( $\text{GaCl}_3$ ), трихлорид индия ( $\text{InCl}_3$ ) и *n,n*-диметил селенида [208-210]. Для компенсации потерь селена при его испарении в процессе осаждения, содержание диметил селенида в растворе бралось с избытком, а соотношение  $\text{Cu}:(\text{Ga}+\text{In}):\text{Se}$  составляло 1:1:3. Раствор распылялся на стеклянные подложки при  $T_n = 325$  °C со скоростью 4 мл·мин<sup>-1</sup>. В качестве газа-носителя использовался фильтрованный воздух. Начальная стадия процесса осуществлялась в темноте для предотвращения диссоциации диметил селенида. Полученные таким методом слои были однофазными, поликристаллическими и имели структуру халькопирита. Размер зерна плёнок зависел от соотношения Ga/In и изменялся от 0.65 мкм до 0.2 мкм с увеличением содержания галлия.

### *Метод молекулярных пучков (молекулярной эпитаксии)*

Метод согласованного испарения элементов (или метод молекулярных пучков) является наиболее гибким и воспроизводимым процессом осаждения слоя многокомпонентного полупроводника контролируемого состава. Особое значение этого метода состоит в одновременном выполнении диагностических исследований. Все элементы, формирующие осаждаемый слой, испаряются из графитовых источников, нагреваемых коаксиальными графитовыми нагревателями. Халькоген (сера, селен) испаряется из эффузионной ячейки, изготовленной из нержавеющей стали. Скорость испарения элементов контролируется масс-спектрометром. Для обеспечения реакции элементов и кристаллизации сформировавшегося слоя температура подложки в процессе осаждения поддерживается постоянной, и, по данным разных авторов, составляет 350 – 610 °С [75,86,201]. Использование более низких температур приводит к формированию неоднородной плёнки, содержащей включения меди. Качество плёнок CIGS, полученных со-испарением при температурах подложки 550 – 600 °С, обеспечивает наиболее высокую эффективность преобразования созданных на их основе СЭ – 17.8 % [211,212]. Однако применение таких высоких температур приводит к деформации стекла, обычно используемого в качестве подложки. С целью снижения температуры подложки используются режимы с изменяемой во времени плотностью потока испарения. Исследование влияния температуры подложки и различных временных профилей потоков элементов на структурные свойства плёнок CIGS и характеристики приборов на их основе представлены в [211]. Для осаждения плёнок применялись: (1) – однородные потоки, так чтобы состав плёнки не был обогащён Cu, (2) – Cu-обогащённый поток с соотношением  $Cu/(In+Ga) > 1$  в начале процесса с последующим осаждением In, Ga и Se, (3) – Cu-обогащённый поток на средней стадии процесса. Температура подложки варьировалась в пределах  $T_n = 550 - 400$  °С. На полученных слоях были созданы СЭ с эффективностью 14.1 – 16.4 %. Согласно данным авторов, увеличение температуры подложки приводит к формированию плёнок с более крупным размером зерна. Однако простой корреляции размеров зерна с эффективностью преобразования СЭ не выявлено. В большей степени на повышение эффективности преобразования оказывал тип используемого процесса осаждения: приборы с наиболее высокой эффективностью преобразования получены на плёнках, осаждённых Cu-обогащёнными потоками при  $T_n = 550$  °С.

Аналогичная методика напыления, а именно изменяемые во времени плотности потоков испарения Cu, In, Ga (с максимальными плотностями на средней стадии процесса) при постоянной плотности потока испарения Se, была использована в [212] для осаждения слоёв CIGS на подложки из стекла, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>+NaF. Авторами исследовано влияние Na на структурные свойства плёнок, осажденных при температурах подложки 300 – 510 °С. Установлено, что Na оказывает существенное влияние на рост плёнок непосредственно на начальной стадии кристаллизации. Внедрение Na приводит к увеличению размеров зерна, степени преимущественной ориентации и улучшению морфологии плёнки, что позволяет существенно снизить температуру подложки для формирования плёнок высокой кристалличности. Однако прямой корреляции структурных характеристик с электрическими параметрами не выявлено. Эффективность преобразования СЭ на основе полученных плёнок варьировалась от 8.5 до 14.3 %. Максимальной эффективностью обладали СЭ с плёнкой CIGS, осажденной при  $T_n = 425$  °С на подложку с покрытием из NaF.

Метод молекулярных пучков успешно применялся для осаждения плёнок CIGS со структурой халькопирита и создания на их основе солнечных элементов с эффективностью 12.2 % [87]. Для осаждения поглощающего слоя CIGS со ступенчатой зонной структурой авторы также использовали потоки Cu, In, Ga и Se с изменяемой во времени плотностью. Ими установлены эмпирические закономерности соотношения скоростей потоков. Показано, что скорость потока атомов Se должна в 3 раза превышать скорость общего потока атомов Cu+In+Ga в любую единицу времени, а отношение потоков Ga/(Ga+In) необходимо поддерживать линейным.

Анализ описанных способов применения метода молекулярных пучков для получения плёнок CIGS, показывает, что состав плёнки и скорость роста определяются соотношением скоростей потоков Cu и In. Как правило, поток атомов Se превышает суммарный поток Cu и In и поток атомов Se, реиспаряющийся с поверхности подложки. Следует отметить, что все СЭ с максимальной эффективностью преобразования были получены на основе плёнок CuInSe<sub>2</sub> и Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, осаждённых методом молекулярных пучков. Однако недостатком метода является тенденция к образованию бинарных соединений Cu<sub>2</sub>Se, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Se и плёнок, содержащих смесь фаз. Сложность оборудования и его высокая стоимость не позволяет использовать возможности

метода для промышленного производства плёнок многокомпонентных полупроводников.

### *Метод лазерного осаждения.*

Условия осаждения плёнок в процессе лазерного осаждения принципиально отличаются от условий осаждения стандартных методов (термического, ВЧ, магнетронного распыления и т.п.). Рост плёнок при лазерном осаждении является не стационарным, а периодическим процессом, осуществляемым при испарении вещества серией коротких импульсов. Экстремальные условия осаждения плёнок: высокие (до десятков тысяч градусов) температуры испарения и большие скорости конденсации (до мкм в мин.) – создают возможности для конгруэнтного массопереноса вещества мишени на подложку и воспроизведения состава исходного материала [213-215].

Для получения плёнок сложных медьсодержащих полупроводников применялись лазеры различного типа: неодимовый Nd:YAG и эксимерный XeCl, работающие в режиме свободной генерации и модулированной добротности [216-220]. Осаждение плёнок осуществлялось в вакууме с базовым давлением  $10^{-5}$  Торр, температура подложки варьировалась от 150 до 550 °С. В качестве распыляемой мишени использовали либо прессованные порошки предварительно синтезированных материалов, либо их поликристаллические слитки.

Однофазные плёнки твёрдых растворов  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  с составом, близким к стехиометрическому и с незначительным дефицитом селена, получены лазерным испарением на пластинах монокристаллического кремния (111) и подложках из кварцевого стекла авторами [217]. Установлено, что основное влияние на структурные характеристики плёнок оказывает температура подложки, с её увеличением текстура плёнок существенно улучшается, при  $T_n$  свыше 400 °С формируется структура халькопирита. Полученные слои имели  $n$ -тип проводимости, значительный разброс удельного сопротивления (от  $2 \cdot 10^2$  до 50 Ом/см) и обнаруживали фоточувствительные свойства в видимом диапазоне.

Закономерности формирования плёнок твердых растворов  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  методом лазерного испарения представлены в работах [221-231]. Авторами выявлены оптимальные режимы формирования плёнок  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  во всей области составов ( $0 < x < 1$ ) с соотношением компонентов, близким к стехиометрическому, исследованы их оптические и фотоэлектрические свойства. Показано, что слои с высо-

коориентированной в направлении [112] структурой халькопирита. формируются при температуре подложки 350 – 450 °С. Установлено, что структурные свойства плёнок существенно зависят от соотношения In/Ga. При увеличении содержания галлия снижается как размер зерна плёнок (от 1.2 до 0.2 мкм), так и степень преимущественной ориентации, что соответствует результатам других исследователей. Лазерно осаждённые  $\text{CuIn}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Se}_2$  слои имели показатель оптического поглощения  $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$  (в области края фундаментального поглощения) и ширину запрещённой зоны  $E_g = 0.98 - 1.68 \text{ эВ}$  [222,225].

Исследования зависимости спектральной фоточувствительности поверхностно-барьерных структур  $\text{In-}p\text{-CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  от концентрационного соотношения компонентов в плёнке показали, что максимальной фоточувствительностью обладают плёнки с содержанием галлия 35 – 40 ат. % [230-233]. На основе полученных слоёв были созданы СЭ, представляющие собой гетероструктуру  $\text{Mo/CIGS/CdS/ZnO}$  с омическим контактом в виде алюминиевой сетки, напылённой на верхний слой ZnO. В качестве поглощающего слоя были использованы плёнки  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Se}_2$  и  $\text{CuIn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_2$ . Коэффициент преобразования СЭ составил 4.9 – 5.5 % [231,234].

Следует отметить, что такое преимущество метода лазерного осаждения, как идентичное воспроизведение состава материала, используется, в основном, для научных исследований физических свойств многокомпонентных материалов. Возможности метода ограничены эффектом разбрызгивания вещества и проблемами получения однородных по толщине плёнок большой площади. Разработки по оптимизации методов лазерного осаждения плёнок медьсодержащих полупроводников ведутся в ряде научных центров Германии, Англии и Японии.

### ***Заключение***

В заключение следует отметить, что в настоящее время ни один из описанных способов получения плёнок многокомпонентных соединений меди не достиг уровня, необходимого для их масштабного производства. По оценкам ведущих специалистов [155,235,236] наиболее перспективным подходом является метод селенизации. Это обусловлено возможностью получения плёнок большой площади с контролируемым составом посредством хорошо развитых промышленных методов как на стадии напыления Cu-In-Ga слоёв, так и на стадии реакции с селеном. В этом направлении, являющимся приоритетным для

ряда исследовательских центров Европы, достигнуты значительные успехи. Компания Showa Shell создала пилотную промышленную линию по выпуску модулей СЭ на основе  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  с площадью  $0.34 \text{ м}^2$  и эффективностью 13.4 % [80]. Ряд других компаний планируют освоение этой технологии.

#### 4.4 БУФЕРНЫЙ СЛОЙ

Главное назначение буферного слоя солнечных элементов – создание электрического перехода с поглощающим слоем при наименьшем затенении последнего. Оптимальным материалом для буферного слоя служат широкозонные полупроводники с минимальным оптическим поглощением и проводимостью *n*-типа, причём для уменьшения поглощения света и наилучшего собирания зарядов, генерированных в поглотителе, толщину буфера стремятся минимизировать до оптимальных размеров [237].

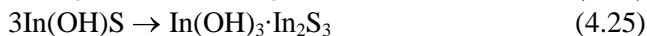
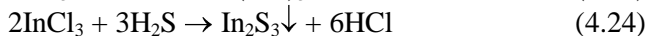
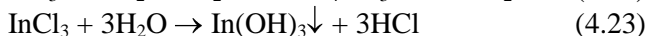
Стандартным материалом для буферного слоя в  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  солнечных элементах служит тонкий (10 – 80 нм) слой **CdS**, наносимый, как правило, **осаждением в химической ванне** (образцы выдерживаются в растворе, состоящем из 1 М аммония, 0.3 М 3-ацетатамида, 0.01 М растворимой соли кадмия – CdI,  $\text{CdSO}_4$  – при температуре в  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  в течении 10 минут) [204,237-244], что позволяет достичь КПД в 19.3 % для  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  солнечных элементов. Это обусловлено «мягкими» условиями получения плёнок сульфида кадмия: небольшой температурой осаждения (не более 350 К), возможностью регулирования толщины плёнок за счет изменения времени осаждения, простота изменения химического состава за счет введения различных реагентов. Кроме того, происходит чистка и пассивация поверхности плёнок  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  в процессе травления в аммиак-содержащей ванне.

В последнее время в мировой экономике наметилась тенденция выведения из промышленного производства Cd и его соединений. В связи с этим повсеместно ведутся интенсивные научные исследования, направленные на замену CdS соединением, которое не давало бы токсичных отходов при производстве и последующей утилизации отработанных солнечных элементов [245]. Проводимые в этом направлении работы, позволили выделить несколько перспективных материалов для буфера, среди которых  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{S,O})_2$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{In}(\text{OH})\text{S}$ ,  $\text{In}_x\text{Se}_y$ ,  $\text{CuAlSe}_2$ ,  $\text{ZnS}$ . Проводимые в последнее время исследования показывают, что наиболее обещающими в плане замены CdS могут быть  $\text{In}(\text{OH})_3$  (88.4 % эффективности от обычного

солнечного элемента с CdS), Sn(S<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> (86.8 %), ZnO (85 %). На данный момент наилучшими аналогами CdS являются бескадмиевые буферные слои из In<sub>x</sub>(OH,S)<sub>y</sub> (КПД до 15.4 %), ZnSe (КПД до 14 %), In<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> (КПД до 13 %) (см. таблицу 4.7) [77-80,244].

Как показывают эксперименты [237], КПД солнечных элементов сильно зависит от толщины буферного слоя. Поэтому в этом направлении также возможна определённая оптимизация с целью выбора оптимальной толщины буфера, обеспечивающей максимально возможное разделение зарядов при минимальном поглощении проходящего света. Для CdS оптимальная толщина составляет 10 – 80 нм, для ZnSe – 10 – 30 нм.

Один из наиболее перспективных бескадмиевых буферных слоёв In<sub>x</sub>(OH,S)<sub>y</sub> наносится осаждением в химической ванне [245] по схеме, представленной на рисунке 4.10. При этом протекают следующие химические реакции:



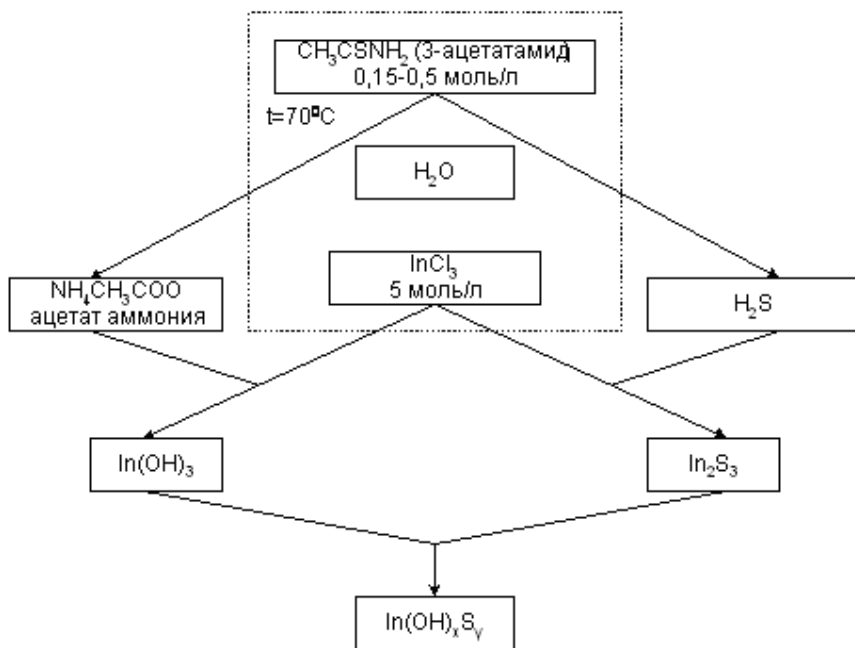
Варьируя соотношения InCl<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> в исходном растворе, можно получить плёнки In(OH)<sub>x</sub>S<sub>y</sub> с различным соотношением компонентов и различными свойствами. Аналогичным образом из химической ванны можно осадить ZnSe, ZnS, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In(OH)<sub>3</sub>. ZnSe и ZnIn<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> могут быть также нанесены соиспарением в едином технологическом цикле с CuInSe<sub>2</sub> (КПД солнечных элементов 13.0 и 12.7 %, соответственно) [244]. В ряде работ были предприняты исследования по нанесению тонких плёнок ZnSe методом эпитаксии атомных слоёв (ALE) и осаждением из металлоорганических химических паров, что позволило получить солнечные элементы с КПД 11.6 и 14 %, соответственно [237,245].

В последнее время проводятся интенсивные исследования по использованию в качестве буферного слоя соединений типа CuAlX<sub>2</sub> (X=Se, Te) и In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, которые могут быть получены отжигом послойно соиспарённых на одной подложке составных элементов соединения (Al/Cu/Al/X/Al/Cu/.../X или In/S/.../S) [237].



Таблица 4.7 - Материалы для буферного слоя

Материал, структура	$U_{OC}$ , мВ	$J_{SC}$ , мА/см <sup>2</sup>	$ff$ , %	КПД, %	$S_c$ , см <sup>2</sup>	[ ]	Организация
стандартный CdS	460	38.0	71			69	
только ZnO	398	39.0	68			69	
ZnS	429	37.6	64			69	
SnO <sub>2</sub>	430	36.6	64			69	
Sn(S,O) <sub>2</sub>	443	37.8	66			69	
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	436	29.3	50			69	
In(OH) <sub>3</sub>	448	37.5	67			69	
ZnSe	423	35.6	56			69	
ZrO <sub>2</sub>	427	36.5	61			69	
Ag <sub>x</sub> Ni/ZnO/CIS/Mo	492	34.26	66	11.1	0.435	63	Siemens/NREL
ZnO/In(OH)S/CIGS	594			15.4	0.38	13	Upsala/NREL
ZnO/ZnIn <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /CIGS	579	29.2	75.2	12.7	0.17	55	Tokyo Ins.
ZnO/In <sub>x</sub> Se <sub>y</sub> /CIGS	595	30.4	72	13.0	0.17	55	Tokyo Ins.
In <sub>x</sub> (OH,S) <sub>y</sub> /7059	590	34.9	72	14.8		70	
In <sub>x</sub> (OH,S) <sub>y</sub> /float	630	32.4	73	14.9		70	
In(OH)S/CuInS <sub>2</sub>				10.4		71	IPE
ZnO/CuInS <sub>2</sub>				10.5		71	IPE
ZnSe (10 нм)	502	35.2	65.4	11.6		69	Tokyo Ins.
ZnO/CuInSe <sub>2</sub>		40		14		72	NREL
ZnO/ZnSe/CuInS <sub>2</sub>	681	23.2	57	9.0	0.5	73	CIEMAT
ZnO/ZnSe/CuInS <sub>2</sub>	679	23.4	60	9.5	0.5	73	CIEMAT
ZnO/ In(OH)S /CuInS <sub>2</sub>	711	22.5	52	8.3	0.49	73	CIEMAT
ZnO/ In(OH)S /CuInS <sub>2</sub>	714	22.8	53	8.6	0.49	73	CIEMAT
ZnO/ CdS /CuInS <sub>2</sub>	704	20.8	67.4	9.9	0.43	73	CIEMAT
ZnSe/CuInSe <sub>2</sub>	535	36.1	70.7	13.67	0.537	32	Siemens Solar
ZnSe/CuInSe <sub>2</sub>	566	35.95	70.9	13.26	1.08	32	Siemens Solar
ZnSe/CuInSe <sub>2</sub>	570	36.6	69	14.2	0.6	32	Siemens Solar
ZnS/CuInSe <sub>2</sub>	569	34.9	71	14.2	0.475	32	Siemens Solar
(Zn,Mg)O/Zn(O,S)/CIGS	632	37.6	68.1	16.2		74	Matsushita Electric
(In,Cd)(OH,S)	705	21.0	59	8.7	0.25	73	Ritsumeikan Univ.
Ni-Al/ZnO-Ga/ZnSe/CIGSS	335	28.1	40	3.7		74	
Ni-Al/ZnO-Ga/ZnSe/CIGSS	389	31.3	43	5.3		74	
Ni-Al/ZnO-Ga/ZnSe/CIGSS	432	31.4	56	7.6		74	
ZnO/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	557	28.7	71.2	11.4		75	
ZnO/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	508	27.8	55.4	7.8		75	



**Рисунок 4.10** - Осаждение  $\text{In(OH)}_x\text{S}_y$  из химической ванны

Большое влияние на структуру гетероперехода оказывает также обработка поверхности поглотителя перед нанесением буфера. В случае осаждения в химической ванне обработка осуществляется автоматически, за счёт наличия в процессе осаждения химически активных веществ. Показано [239], что наибольшее влияние на поверхность поглотителя оказывает  $\text{NH}_3$ :

- $\text{NH}_3$  удаляет с поверхности только кислород из оксидов  $\text{SeO}_2$  и  $\text{In}_2\text{O}_3$ , оставляя химический состав  $\text{CuInSe}_2$  плёнки неизменным;
- $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  действует на  $\text{Cu}$ -обогащённые плёнки, удаляя излишек  $\text{Cu}$  и  $\text{Se}$  ( $\text{S}$ ) с поверхности;
- $\text{NH}_3 + \text{Cd}^{2+}$  действует как на  $\text{Cu}$ -обогащённые плёнки (в этом случае образуется  $\text{CdSe}$ ), так и на  $\text{In}$ -обогащённые плёнки (в этом случае образуется  $\text{Cd(OH)}_2$ ).

Наиболее оптимальными способами нанесения альтернативных буферных материалов являются осаждение из химической ванны и технологическое нанесение  $\text{ZnSe}$  в едином цикле с  $\text{CuInSe}_2$  поглотителем. Тем не менее, работы по оптимизации буферного слоя продолжаются и можно ожидать улучшения как в плане замены  $\text{Cd}$ -

содержащего слоя бескадмиевым с лучшими, чем у CdS, характеристиками, так и в плане усовершенствования технологии бескадмиевого буферного слоя.

#### 4.5 ЛИЦЕВОЙ КОНТАКТ

Лицевым контактом для CuInSe<sub>2</sub> солнечных элементов традиционно служит ZnO. Ширина запрещённой зоны ZnO составляет 3.2 эВ, что делает его почти полностью прозрачным для основной части солнечного спектра [131]. Кроме того, ZnO обладает относительно низким удельным сопротивлением и может наноситься различными технологическими методами. В то же время перспективным является отказ от CdS буфера в пользу ZnO, что позволит облегчить технологию изготовления тонкопленочных солнечных элементов, уменьшив её на один процесс [55,87].

Альтернативными материалами для лицевого электрода могут быть и другие прозрачные проводящие оксиды: ИТО (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub>), обеспечивающий КПД для CuInSe<sub>2</sub> солнечных элементов в 8.5 %; IZO (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавкой Zn), обеспечивающий КПД CuInSe<sub>2</sub> солнечных элементов около 2.2 %; FTO (SnO<sub>2</sub> с добавками F<sub>2</sub>), обеспечивающий КПД CuInSe<sub>2</sub> солнечных элементов до 3 %. Это намного хуже эффективности солнечных элементов с ZnO лицевым контактом (14.7 %) [87,155]. Поэтому проблематично выбрать какой-либо материал помимо ZnO для лицевого контакта в силу его хорошей совместимости с Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> и буферными слоями, что обеспечивает наиболее высокий КПД фотопреобразователей [245].

В настоящее время работы по оптимизации лицевого контакта сводятся, в основном, к улучшению параметров используемого ZnO за счёт введения различных добавок [243], в том числе Al и В. А также за счёт усовершенствования технологии нанесения. Точнее говоря, выбора оптимальной технологии для солнечного элемента из уже существующих: RF, DC магнетронное распыление, MOCVD (химическое осаждение металлоорганических паров) и прочих [248-250]. Однако, несмотря на большое число методов нанесения ZnO, базовым методом, обеспечивающим наиболее высокий КПД и используемым в экспериментальном производстве, является RF-магнетронное распыление. Практически все солнечные элементы, перечисленные в таблице 3.4, имеют лицевой контакт, нанесённый именно этим методом.

**Электроосаждение** ZnO осуществляется из электролита, состоящего из DMSO (диметилсульфооксид) с растворённым в нём кислоро-

дом, 0.05 М раствора перхлората цинка ( $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ) и 0.1 М перхлората лития ( $\text{LiClO}_4$ ), нагреваемого в термостате до температуры 150 °С. В качестве катода используются стеклянные пластины размера 20×10×1 мм с проводящим покрытием (поверхностное сопротивление составляет  $10 \Omega/\square$ ), в качестве анода – платиновое кольцо (99.99 % чистоты) площадью 1.45 см<sup>2</sup>. Нанесение лицевого электрода этим методом позволяет получить солнечные элементы с КПД 11.4 %.

**Химическое осаждение металлоорганических паров (МОСVD) ZnO** осуществляется из DEZ (ди-этил цинка –  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ ) и деионизированной воды, поддерживаемых при температурах в 0 и 10 °С, соответственно. Для переноса DEZ и воды используется поток Ag под давлением  $1.5 \cdot 10^2$  Па при температуре 150 – 185 °С. Соотношение  $\text{H}_2\text{O}$  и DEZ в смеси может варьироваться от 1.42 до 2 [87].

**ВЧ магнетронное напыление ZnO** осуществляется из керамической мишени, содержащей 2 % по весу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ZnO наносится в два слоя: нижний – высокоомный, с избытком кислорода и верхний – низкоомный ( $\rho \approx 4 \cdot 10^{-4}$  Ом·см) [249].

**Магнетронное напыление при постоянном токе (DC)** осуществляется из круглой керамической мишени ZnO диаметром 4 дюйма, содержащей 2 % по весу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 1 % по весу  $\text{AlB}_{12}$ , добавки бора вводятся также за счёт введения в аргон, используемый для разряда,  $\text{H}_2\text{B}_6$ . Расстояние между мишенью и подложкой составляет 5 см, температура подложки меняется от комнатной до 500 °С. Разряд осуществляется в среде Ag при давлении 5 – 20 мТорр, начальная откачка осуществляется до  $10^{-6}$  Торр, скорость осаждения составляет 2 – 2.5 мкм/ч [87].

Перспективным с точки зрения уменьшения омических потерь на проводящей плёнке является нанесение поверх её металлической контактной сетки [252] из Al, Ni и других металлов с низким удельным сопротивлением. Влияние металлической контактной сетки на КПД солнечного элемента за счёт уменьшения омических потерь и соответствующего затенения поглощающего слоя (для a-Si солнечных элементов) подробно рассмотрено в [50,75]. Однако следует помнить, что улучшение, достигаемое за счёт уменьшения омического сопротивления, в значительной мере компенсируется затенением солнечного элемента, поэтому необходим выбор оптимальной площади поверхности металлической контактной сетки.

## 4.6 АНТИОТРАЖАЮЩЕЕ ПОКРЫТИЕ

Антиотражающее покрытие используется в некоторых солнечных элементах, чтобы избежать потерь на отражение. Это, как правило, тонкий слой  $\text{MgF}_2$  толщиной в 120 нм, что соответствует 1/4 длины волны для зелёного света (условие просветления) [75]. Помимо всего прочего,  $\text{MgF}_2$  может служить защитным покрытием для солнечных элементов, так как обладает достаточно высокой твёрдостью и прочностью [75,87].

$\text{MgF}_2$  может наноситься испарением из твёрдого источника, напылением и другими стандартными методами. Увеличение КПД за счёт оптимизации антиотражающего покрытия определяется его качеством (например, толщина и прозрачность).

Альтернативными материалами для антиотражающего покрытия, помимо  $\text{MgF}_2$  (показатель преломления 1.35), могут служить также  $\text{SiO}$  и  $\text{ZnS}$ , показатели преломления которых составляют 1.9 и 2.2, соответственно [94,131].

## 4.7 ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ КПД СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

Существует большое количество способов повышения КПД тонкоплёночных солнечных элементов на основе  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . Перечислим некоторые из них [8,52,87,94]:

- 1) Увеличение плотности фототока  $J_{ph}$  за счёт оптической концентрации светового потока, падающего на солнечный элемент. Даёт хороший эффект для  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  полупроводниковых СЭ (КПД увеличивается до 30 %; максимальное значение КПД для неконцентрированных СЭ – до 25 % – выигрыш в КПД до 20 %). Однако этот метод повышения КПД требует создания дополнительных концентраторных систем, увеличивающих вес и стоимость солнечного элемента.
- 2) Увеличение плотности фототока  $J_{ph}$  за счёт минимизации рекомбинационных потерь. Достигается выбором оптимальной технологии получения СЭ, обеспечивающей наилучшую структуру составляющих его слоёв. Можно выделить:
  - Оптимизацию по структуре поглотителя. Выбирается метод нанесения  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  плёнок, обеспечивающий их наилучшую внутреннюю структуру (минимальные потери фототока). Наилучшими методами получения  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  плё-

нок являются: соиспарение Cu, In, Ga, Se в линию на разогретую подложку (19.3 % КПД); соиспарение с отжигом Cu, In, Se (14.7 %); соиспарение Cu, In, Se с отжигом в Se-содержащих парах (17 %); нанесение Cu/In/Ga с последующей селенизацией (14.1%); 2-стадийная селенизация (13.3 %) и т.д. Важным фактором для достижения высокого КПД является тщательный контроль стехиометрического состава плёнок, выбор оптимальных режимов процесса нанесения  $\text{CuInSe}_2$  и его толщины.

- Оптимизацию потерь на тыльном контакте. Здесь определяющим является подбор материала тыльного контакта, обеспечивающего наименьшие контактные потери фототока. Например, использование вместо традиционного Mo слоистой структуры Mo-Ni позволяет поднять КПД СЭ на 15 %.
- 3) Увеличение рабочего напряжения, достигаемое за счёт увеличения ширины запрещённой зоны поглотителя введением различных добавок (чаще всего Ga или S). Позволяет поднять КПД  $\text{CuInSe}_2$  солнечных элементов на 10 – 13 %. Такие структуры называют СЭ с градуированной запрещённой зоной. Показательно, что наилучшие значения КПД имеют солнечные элементы с добавками Ga или S в области непосредственно под гетеропереходом (вблизи поверхности). Солнечные элементы на основе чистого  $\text{CuInSe}_2$  имеют  $U_{OC} = 0.45 - 0.5 \text{ В}$  ( $E_g(\text{CuInSe}_2) = 1.08 \text{ эВ}$ ); добавки Ga и S ( $E_g(\text{CuGaSe}_2) = 1.68 \text{ эВ}$ ;  $E_g(\text{CuInS}_2) = 1.55 \text{ эВ}$ ) повышают  $U_{OC}$  до 0.7 В. Однако важен правильный выбор соотношения Ga/In в плёнках, т.к. при избытке Ga и S получаем набор из  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  и  $\text{CuInS}_2$  элементов (для  $\text{CuGaSe}_2$  и  $\text{CuInS}_2$  элементов КПД составляет 9.3 и 12 %; для  $\text{CuInSe}_2$  – 15.1 %), что снижает суммарное КПД СЭ. Выбор оптимального соотношения элементов и их распределения в плёнке позволяет достичь КПД в 19.3 % для  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  при соотношении  $\text{Ga}/(\text{Cu}+\text{In}) = 15 - 20 \%$ .
- 4) Выбор оптимального значения плотности теплового тока  $p$ - $n$ -перехода  $J_0$ , что позволяет повысить значение фактора заполнения  $ff$  за счёт оптимизации ВАХ. Увеличение  $ff$  напрямую связано с повышением КПД. Оптимизация  $J_0$  может быть достигнута подбором материала и технологии изготовления буферного слоя. Оптимальными с этой точки зрения являются  $\text{CdS}$ ,  $\text{In}_x\text{Se}_y$ ,  $\text{ZnIn}_x\text{Se}_y$ ,

ZnO, SnO<sub>2</sub>, Sn(S<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, In<sub>x</sub>(OH,S)<sub>y</sub> с  $ff$ , составляющими 0.71, 0.72, 0.752, 0.68, 0.66, 0.73, соответственно. Наилучшие значения КПД имеют элементы, у которых буферный слой наносится химическим осаждением.

- 5) Экспериментально установлено, что важную роль в увеличении  $J_{ph}$  и, соответственно, КПД СЭ играют примеси щелочных металлов и кислорода в CuInSe<sub>2</sub> поглощающем слое (при добавках Na КПД СЭ увеличивается на 10 %, при отжиге на воздухе: на 10 %). Для повышения КПД за счёт примесей Na имеет большое значение материал подложки (разные сорта стекла содержат различное количество Na) и дополнительное введение щелочных металлов. Хотя детально механизмы влияния примесей щелочных металлов и кислорода на структуру плёнок и улучшение фотоэлектрических характеристик СЭ ещё не установлены, такой характер влияния примесей показывает обнадеживающие перспективы использования внедрения Na с целью улучшения эффективности тонкоплёночных элементов на CIGS структурах.

#### 4.8 СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МОДУЛЕЙ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Модуль – это совокупность нескольких солнечных элементов, собранных на одной подложке и изготовляемых в едином технологическом цикле. Необходимость создания солнечных модулей обусловлена целым рядом причин:

- 1) Солнечный элемент обладает неприемлемыми для непосредственного использования характеристиками;
- 2) Изготовление модуля ненамного сложнее изготовления солнечного элемента той же площади;
- 3) Технология изготовления позволяет получить модули практически любой площади, причём затраты на производство задаются в большей степени числом технологических операций, чем площадью синтезированного модуля.

Подавляющее большинство Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> солнечных элементов (см. таблицу 3.4) обладают напряжением холостого хода в пределах 0.4 – 0.7 В при плотности тока короткого замыкания 20 – 40 мА/см<sup>2</sup> и площади менее 1.0 см<sup>2</sup>. Очевидно, что такой элемент полностью непригоден для питания большинства электрических схем (слишком ма-

лая мощность и низкое выходное напряжение). Величину выходного тока можно увеличить за счёт увеличения площади, однако рабочее напряжение элемента в этом случае окажется прежним. Для получения солнечной батареи (солнечного модуля, солнечной панели) элементы соединяются последовательно или последовательно-параллельно для получения необходимых электрических параметров по току и напряжению.

Синтез дешёвых модулей большой площади с приемлемыми характеристиками является ключевой проблемой фотогальваники, так как затраты на производство модуля при отработанной технологии не зависят от его размеров, что существенно понижает цену электроэнергии от модулей большой площади. В этом случае пропорционально увеличению размеров увеличивается только расход материалов. К примеру, если синтезируются 10 модулей размером  $10 \text{ см}^2$ , то затраты на их общее производство  $Q$  составят

$$Q = 10 \cdot Q_{\text{mat}} + Q_{\text{техн}} , \quad (4.26)$$

где  $Q_{\text{mat}}$  – себестоимость расходуемого материала,  $Q_{\text{техн}}$  – стоимость технологических операций получения модуля.

Для модуля же площади  $100 \text{ см}^2$ , синтезированного в том же процессе затраты на производство составят

$$Q = 10 \cdot Q_{\text{mat}} + Q_{\text{техн}} , \quad (4.27)$$

при примерном равенстве параметров.

Технология изготовления модулей почти такая же, как и солнечных элементов, за исключением добавочных операций по разделению солнечных элементов (образирования) на подложке модуля (рисунок 4.11).

Основные этапы производства модулей по технологическому маршруту рисунка 4.11 и методы контроля плёнок, получаемых на каждом этапе, приведены в таблице 4.8 [235,252].

Как видно из рисунка 4.11, технология производства модулей усложняется тремя дополнительными процессами для изоляции каждого из слоёв солнечного элемента. Это можно выполнить на одной установке, что не намного сложнее производства солнечных элементов, включающего те же процессы: очистка подложки, нанесение тыльного контакта, нанесение поглощающего слоя (чаще всего это двухстадийный процесс), нанесение буферного слоя, нанесение лицевого контак-

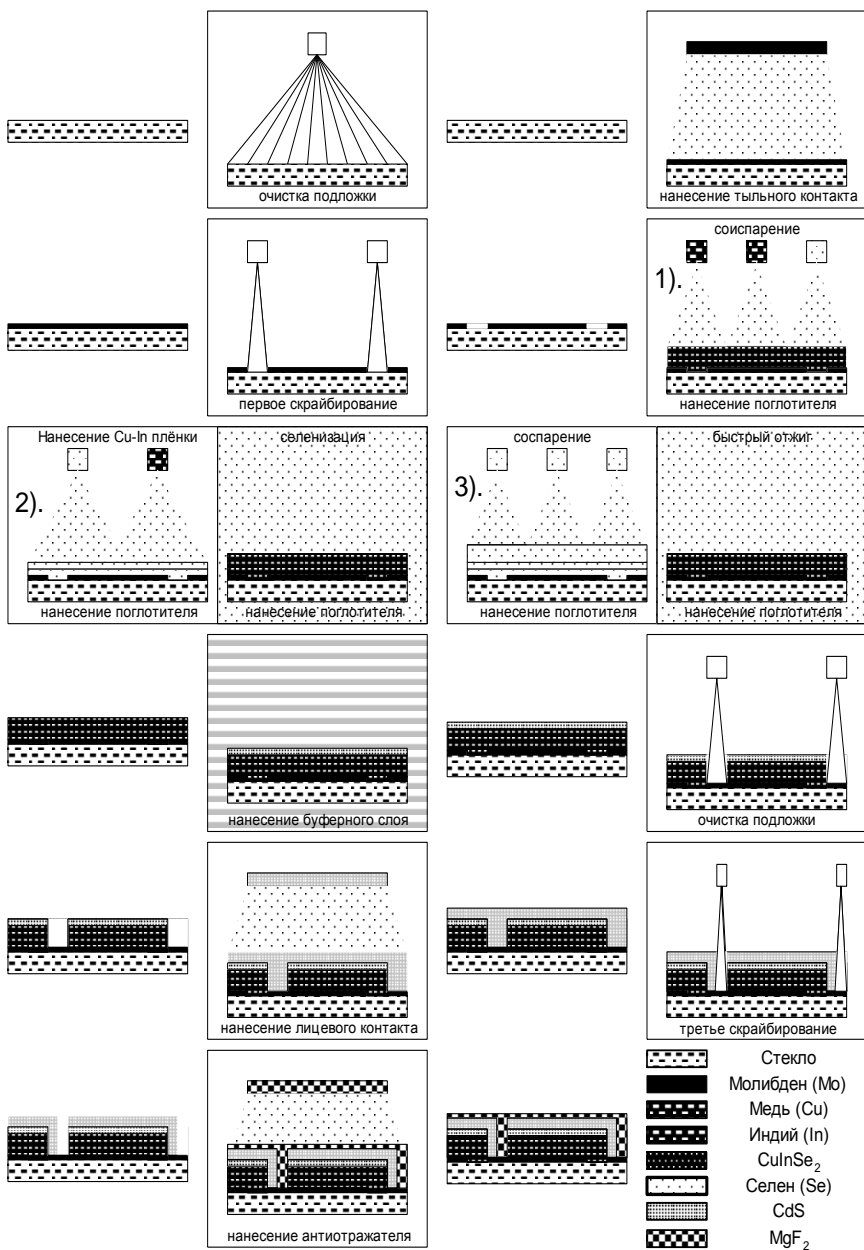


та (иногда роль буфера выполняет лицевой контакт) и нанесение защитного антиотражающего покрытия (иногда последнее не наносится). Взамен этого усложнения технологии получается выигрыш в качестве преобразования: можно получить приемлемые рабочие напряжение и ток и повысить КПД преобразования. Однако реальность такова, что чем большую площадь имеет модуль, тем хуже его характеристики, что можно объяснить погрешностями при нанесении плёнок большой площади (особенно при термическом испарении). На краевых участках модуля получается неоптимальный стехиометрический состав, и КПД краевых элементов модуля существенно снижается по сравнению с центральными, ухудшая общие характеристики модуля.

Важной остаётся также проблема воспроизводимости, то есть возможности повторения технологического цикла с достижением примерно одинаковых параметров модулей, синтезированных в каждом из процессов. Пока воспроизводимость оставляет желать лучшего, что, по-видимому, связано со слабой разработкой технологических аспектов и отсутствием исчерпывающих данных о каждом из процессов синтеза. Поэтому основная цель фотовольтаики относительно  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  солнечных элементов на данный момент – синтез модулей большой площади с оптимальными характеристиками и возобновляемыми технологическими режимами.

В этой связи необходимо всестороннее изучение процессов синтеза модулей, в первую очередь – солнечных элементов, как их основных составляющих, и выбор оптимальных технологических приёмов и режимов для этого синтеза.

В таблице 4.9 приведены данные по некоторым модулям на основе различных полупроводниковых материалов, откуда видно, что наилучший КПД среди модулей большой площади имеют  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ . Это делает эти материалы ещё более перспективными в плане производства модулей большой площади. Также отметим, что при синтезе модулей большой площади кристаллические и толстоплёночные полупроводники оказываются экономически невыгодными из-за большого расхода материалов, что не компенсируется даже выигрышем в КПД. Поэтому в плане дальнейшего развития модульного производства перспективными оказываются тонкоплёночные полупроводниковые материалы типа a-Si, CdTe и  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .



**Рисунок 4.11** - Технология производства CuInSe<sub>2</sub> модулей солнечных элементов

Таблица 4.8 - Производство Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> модулей солнечных элементов [235]

№	Процесс	Стандартный метод	Альтернативный метод	Другие методы	Контроль
1	Очистка подложки	водяная очистка	плазменное травление	–	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Химический состав</li> <li>•Оптическая плотность</li> </ul>
2	Нанесение тыльного контакта	DC магнетронное распыление	–	испарение электронной пушкой	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Поверхностное сопротивление</li> <li>•Механические нагрузки</li> </ul>
3	Образование 1	лазерное скрайбирование	механическое скрайбирование	фотолитография	•Межконтактное сопротивление
4	Нанесение поглотителя	соиспарение в линию	соиспарение с отжигом	Напыление Cu-In-Ga и селенизация	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Химический состав</li> <li>•Фазовый состав</li> <li>•Сопротивление</li> </ul>
5	Нанесение буфера	CBD	Электрохимия	CVD, испарение	–
6	Образование 2	механическое скрайбирование	лазерное скрайбирование	–	•Межконтактное сопротивление
7	Нанесение лицевого контакта	RF магнетронное распыление	DC магнетронное распыление	CVD, ALE	•Поверхностное сопротивление
8	Образование 3	механическое скрайбирование	лазерное скрайбирование	–	•Межконтактное сопротивление

Таблица 4.9 - Модули солнечных элементов [77-80]

Структура	$S$ , см <sup>2</sup>	$P$ , Вт	$U_{OC}$ , В	$I_{SC}$ , mA	$ff$ , %	КПД, %	Организация
a-Si:H	10×10		12.5	130	73.5	12.0	Sanyo
a-Si:H/a-Si:H/ /a-SiGe:H	903		2.4	6570	67.5	10.2	USSC
a-Si:H/a-Si:H/ /a-SiGe:H	10×10		2.409	612	68.6	10.1	Mitsubishi
a-Si:H/a-Si:H/ a-SiO	30×40		53.9	328	71.4	10.1	Mitsubishi
a-Si:H/a-Si:H/ /a-SiGe:H	906		2.4	6570	67.5	11.8	USSC
Kp-Si	787		5.6	3920	80.1	22.3	UNSW
Kp-Si	1017		14.6	1360	78.6	15.3	Sandia
Kp-Si	3931		20.1	2720	73.6	10.3	Sandia
CdTe	6728		95	967	66.8	9.1	Solar Cells
CdTe	83.4		9.406	144	64.9	10.5	ANTEC
CdTe	6693		92.8	966	66	8.6	Solar Cells

CdTe	63.6		6.62	137	69	9.8	Solar Cells
CdTe	3528	27.5	44.2	1100	57	7.7	Golden Photon
CdTe	832		21.0	573	55	8.1	Photon Energy
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	90.6		9.33	181	73.7	11.2	ZSW/IPE
ZnO/(Cd,Zn)S/ /Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	3859	39.7	27.2	2400	61	11.3	Siemens Solar
ZnO/(Cd,Zn)S/ /CuInSe <sub>2</sub>	938	10.4	25.9	637	64	11.1	Arco Solar
ZnO/(Cd,Zn)S/ /CuInSe <sub>2</sub>	846	5.8	29.7	284	57	5.7	ISET
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	14.5		28.8	455	69	12.4	KTH
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	37.8		55.08	1162	69	10.2	IPE/ZSW
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	717.5		23	517	62.1	10.3	ZSW/PST
ZnO/(Cd,Zn)S/ /CuInSe <sub>2</sub>	202		11.5	637	64	9.0	
ZnO/(Cd,Zn)S/ /CuInSe <sub>2</sub>	97		1.78	774	64	9.1	
ZnO/(Cd,Zn)S/ /CuInSe <sub>2</sub>	69.1	0.88	7.46	173	68	12.7	Siemens Solar

В заключение необходимо отметить, что при достижении определённых параметров модулей, цена вырабатываемой ими электроэнергии может сравняться со стоимостью электроэнергии от тепловых станций и даже достигнуть меньших значений. Это сделает фотогальванические преобразователи экономически рентабельными для массового производства электроэнергии (в пределах до 500 МВт). Рассчитано [4], что требуемая для этого конечная себестоимость электроэнергии от солнечных модулей должна составить менее 0.28 Евро/Вт. Таким образом, широкое внедрение солнечной энергетики возможно лишь при существенном снижении стоимости электроэнергии, полученной за счет преобразования энергии солнечного излучения полупроводниковыми приборами. Для экономической эффективности фотопреобразования с помощью солнечных модулей в наземных условиях необходимы дешёвые устройства, обеспечивающие собирание света, и преобразователи энергии, обладающие высоким КПД.

## ГЛАВА 5

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Требования к тонкоплёночным полупроводниковым СЭ просты по сравнению с большинством электронных и оптоэлектронных структур: необходим базовый слой с большим показателем поглощения оптического излучения; для образования гетероперехода необходим соответствующий широкозонный  $n$ -типа слой; электрическое сопряжение слоёв должно обеспечивать эффективный сбор зарядов; ещё одно требование заключается в использовании надежных омических контактов.

Тем не менее, разработка надёжной технологии производства тонких плёнок связана с многими трудностями, одни из которых фундаментальны, другие же имеют эмпирический характер. Три наиболее хорошо известных осложняющих фактора таковы:

- Границы зёрен влияют на рекомбинацию, токоперенос и диффузию/сегрегацию. Влияния границ зёрен на характеристики тонких плёнок должно изучаться в контексте с параметрами готовых структур, а также их локальными характеристиками. Однако окончательное понимание роли границы зёрен возможно лишь при изучении локальных зарядовых состояний и химических профилей.
- Существует проблема контактных явлений для систем из нескольких материалов ввиду необходимости электрического сопряжения различных слоёв СЭ. Приложение значительных технологических усилий в этом направлении может быть эффективно только при понимании таких вопросов, как теория инженерии зонной структуры приборов.
- Точечные дефекты в тонкоплёночных СЭ недостаточно изучены. При стандартных методах получения полупроводниковых структур тип проводимости и профиль тянущих полей задаётся контролируемым легированием хорошо изученными примесями. При синтезе же тонкоплёночных СЭ это достигается эмпирически, без точной идентификации активных центров, без знания природы компенсации, и даже за счет ухудшения стабильности.

При изготовлении солнечного элемента важно оценить качество каждого из его слоёв на этапе нанесения с тем, чтобы реально представлять их кристаллическую структуру, химический состав, оптические и электрические свойства. Для оценки качества плёнок, состав-

ляющих структуру солнечного элемента, возможно применение целого ряда оптических, электрических и рентгеновских измерений. Некоторые из них используются для оценки технологических процессов при изготовлении модулей солнечных элементов [253].

Очевидно, что ни один метод диагностики не способен отразить всё разнообразие информации относительно разработки тонкоплёночных СЭ. Совокупность физических методов, используемых в этой области, может оказаться произвольной. Более того, результаты исследований не должны рассматриваться в изоляции от основных фото voltaических измерений и от условий роста/обработки.

Ниже рассмотрены некоторые методы изучения физических свойств полупроводников с точки зрения тонкоплёночных фотопреобразователей. Определенно, все описанные методы активно содействуют циклу получения, обработки, измерения, понимания и обратной связи в разработке надежных приборов.

## 5.1 СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ (SPM)

SPM [254,255] – общее название группы методов, использующих зонд для исследования поверхности и электрофизических параметров образца. Вид взаимодействия между зондом и материалом определяет тип SPM. Разрешение этих методов достигает 1 Å (ангстрем) и зависит от геометрии острия зонда и характера поверхности.

Первым SPM-методом была сканирующая туннельная микроскопия (STM) [256]. Принцип действия STM основан на фиксации величины тока, протекающего в зазоре зонд–подложка. За счёт разности электрических потенциалов, приложенных к поверхности образца и к зонду, устанавливается туннельный ток, который, помимо других параметров, экспоненциально зависит от расстояния острие–образец. В качестве зондов для STM обычно используют заточенную металлическую проволоку (обычно W, Mo или сплав Pt/Ir). Изображение поверхности формируется либо поперечным сканированием зондом и измерением изменения тока (картина тока) либо использованием петли обратной связи, которая поддерживает ток постоянным за счёт передвижения зонда ближе или дальше от поверхности (топографическое изображение). Эти два вида изображений являются общими почти для всех методов SPM. Высокая чувствительность туннельного тока к небольшим вариациям расстояния наконечник–образец позволяет получать с помощью STM изображения с разрешением порядка размера атома (атомное изображение).

Высокая чувствительность туннельного тока к небольшим изменениям расстояния острие–образец позволяет достигать с помощью STM разрешения порядка размера атома (атомное изображение). Однако с помощью STM могут анализироваться только металлы и полупроводники, поскольку необходимо наличие тока между зондом и образцом. Есть также другие режимы в STM, называемые сканирующей туннельной спектроскопией (STS) и позволяющие получить информацию об электронной структуре поверхности. Изучение зависимости туннельного тока от приложенного напряжения называется  $I-V$  и  $dI/dV - V$  измерениями, являющимися примерами STS.

Второй метод SPM – это атомная силовая микроскопия (AFM) [257,258], в которой для получения изображения фиксируется сила взаимодействия между острием зонда и исследуемой поверхностью. Зонд для AFM представляет собой тонкую консоль (толщиной порядка 1 мкм и шириной порядка 40 мкм, длина может варьироваться от 100 до 400 мкм), закреплённую одним из коротких краев на массивном основании. С одной стороны консоль имеет хорошую отражающую поверхность, с другой стороны, у свободного края расположено острие. Как правило, острие представляет собой конус с закруглением при вершине. Радиус закругления составляет порядка 10 нм и отвечает за разрешение AFM методов. Существуют три основных режима AFM; контактный, бесконтактный и полуконтактный, известный так же как режим «обстукивания». Во время сканирования в контактном режиме острие зонда скользит (аналогично профилометру) по поверхности. Изменение рельефа изменяет положение острия (относительно некой начальной точки) и, соответственно, отклоняет консоль (свободный край консоли совершает движения вверх-вниз). Это перемещение фиксируется фотодетектором за счет изменения угла падения/отражения лазерного луча на отражающую поверхность консоли/кантиливера. Изменение сигнала фотодетектора формирует изображение. При контактном режиме зонд касается поверхности. Взаимодействие между зондом и образцом отталкивающее и регулируется управляющим программным обеспечением. При бесконтактном режиме зонд находится в нескольких Å над поверхностью, взаимодействие является притягивающим. В полуконтактном режиме зонд колеблется с определенной частотой, «обстукивая» поверхность. Калибровка проводится на стандартных образцах с известной топографией.

Хотя STM более чувствительным прибором для получения атомарного разрешения за счёт квадратичной зависимости величины про-

текающего тока от размера зазора острие-образец, AFM имеет преимущество в способности анализировать почти все типы материалов, включая диэлектрики, органические и биологические объекты. В AFM-режиме изображение обычно легче получить, чем в STM-режиме. Изображения поверхности тонких плёнок можно получить до атомного разрешения, хотя это требует атомно плоской плёнки. Во многих случаях разрешение ограничено несколькими десятками Å.

Экспериментальные данные при стандартном AFM- и STM-анализе представляют собой матрицу данных о вертикальном положении  $z$  зонда в массиве позиций  $(x,y)$ . Графическое представление этих данных (топография образца) похоже на изображение сканирующей электронной микроскопии (SEM). Преимущество SPM заключается в цифровом формате данных, что позволяет получать трехмерные изображения и делать количественные измерения, фиксируя латеральные и вертикальные размеры структуры, определять шероховатость, что является важными характеристиками тонких плёнок, используемых в фотовольтаике. Важно понимать, что погрешность AFM и STM методов зависит от кривизны зонда и кривизны исследуемой поверхности. Для минимизации погрешности зонд должен иметь небольшой угол раствора конуса и радиуса закругления острия. Коммерческие (промышленные) зонды имеют радиусы кривизны от 2 до 200 нм в зависимости от SPM режима.

В последние годы разработано порядка сорока методик, основанных большей частью на AFM, позволяющих исследовать различные параметры и свойства наноразмерных структур. Так, методика латеральных сил в контактном режиме позволяет различать элементы в композитном материале с гладкой поверхностью. Это происходит за счет регистрации изменения величины скручивания консоли для различных материалов из-за разных поверхностных свойств исследуемых структур. Участки, где трение зонд-образец больше, дают больший поворот зонда и более высокий контраст изображения. Твёрдость определяется вдавливанием твёрдого зонда в поверхность и измерением его отклонения. Электростатическая силовая микроскопия [260] использует разность потенциалов между зондом и образцом для изучения электрических свойств поверхности образца. Используя обратную связь по току для управления напряжением, позволяет проводить количественные измерения потенциала поверхности. Такой метод называется силовой микроскопией с использованием зонда Кельвина (KPFM) [261]. Сканирующая ёмкостная микроскопия (SCM) [262] основана на измерении ёмкости между зондом и поверхностью. Сигнал



пропорционален плотности носителей заряда в полупроводнике. С помощью этого метода можно проводить количественные измерения концентрации носителей заряда [263]. Во всех вышеуказанных режимах на результаты эксперимента влияет топография образца, поэтому нужно тщательно учитывать топографические особенности. Хотя многие из приведённых экспериментов можно провести другими методами, ни один из них не даёт пространственного разрешения, сравнимого с SPM. Вследствие своей природы методы, основанные на AFM, применяются в исследованиях фотовольтических материалов более широко, чем на STM. STM более удобна, когда необходимо атомное разрешение, но это требует атомно плоских поверхностей, которых обычно нет у фотовольтических материалов.

## 5.2 РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

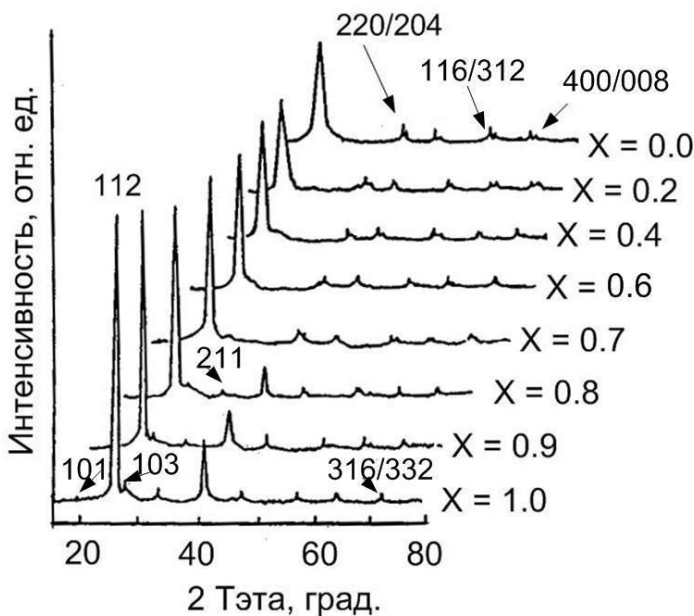
Дифракция рентгеновских лучей на кристалле вещества является главным методом определения его кристаллической структуры и фазового состава. Сущность метода основана на дифракции рентгеновских лучей на объектах, размеры которых соизмеримы с длиной волны падающего излучения. Теория дифракции рентгеновских лучей основывается на уравнении Брэгга, описывающем условие усиления рентгеновских лучей, рассеянных на атомных плоскостях кристалла, в результате их интерференции [264,265]:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (5.1)$$

где  $\theta$  – угол падения рентгеновских лучей,  $\lambda$  – длина волны падающего излучения;  $n$  – порядок максимума;  $d$  – межплоскостное расстояние в кристалле.

Как видно из формулы Брэгга, величина дифракционного максимума задаётся углом падения рентгеновского излучения и его длиной волны. Если длина волны постоянна, а  $\sin\theta$  изменяется, то можно снять зависимость дифракционных максимумов от угла падения – рентгенограмму образца (рисунок 5.1). В качестве источника рентгеновского излучения обычно используются стандартные рентгеновские трубки (чаще всего медная, дающая рентгеновское излучение  $\text{CuK}_\alpha$  с длиной волны  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ).

По полученной рентгенограмме строится таблица зависимостей  $d$  от  $\theta$  [265]. После чего по разрешённым рефлексам идентифицируются межплоскостные расстояния  $d$ .



**Рисунок 5.1** - Рентгенограммы плёнок  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

Эти соотношения являются постоянными для различных типов кристаллических решёток:

Для I решётки  $\sqrt{2} : \sqrt{4} : \sqrt{6} : \sqrt{8}$ ,

Для F решётки  $\sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{8} : \sqrt{11} : \sqrt{12} : \sqrt{16} : \sqrt{19} : \sqrt{20}$ ,

Для P решётки  $\sqrt{1} : \sqrt{2} : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{5} : \sqrt{6} : \sqrt{8}$ .

После определения типа решётки по положению дифракционных максимумов сами рефлексы идентифицируются согласно таблице разрешённых рефлексов для кристаллических решёток данного типа (см. таблицу 5.1), после чего определяются рефлексы, не соответствующие данной структуре, и по ним находят и идентифицируются другие соединения или другие кристаллические модификации, наблюдаемые в исследуемом образце.

Однако более простым способом определения кристаллической структуры соединения является простое сравнение полученных рентгенограмм с данными, полученными путём теоретического расчёта для исследуемых типов кристаллической решётки.

Так, если анализируется структура предполагаемой  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  тонкой плёнки, то проще сравнить полученную рентгенограмму с тео-

ретически рассчитанной рентгенограммой данного соединения для данной длины волны [266].

Таблица 5.1 - Разрешённые рефлексы для кубических решёток, структурные множители интенсивности и множители повторяемости: + – разрешённый рефлекс; 0 – погасание; относительная интенсивность:  $n+ = nf^2$ ,  $n\Sigma = n(f_1+f_2)^2$ ,  $n\Delta = n(f_1-f_2)^2$

				Типы решёток и структурные множители интенсивности						
Индексы	$m=h^2+k^2+l^2$	Повторяемость	$d/a=1/\sqrt{m}$	P	I	F	D	CsCl	NaCl	Zn S
100	1	6	1	+	0	0	0	$\Delta$	0	0
110	2	12	0.7071	+	4+	0	0	$\Sigma$	0	0
111	3	8	0.5774	+	0	16+	32+	$\Delta$	16 $\Delta$	16 $\Sigma$
200	4	6	0.5000	+	0	0	0	$\Delta$	0	0
210	5	24	0.4472	+	0	0	0	$\Delta$	0	0
211	6	24	0.4082	+	0	0	0	$\Delta$	0	0
220	8	12	0.3536	+	4+	16+	64+	$\Sigma$	16 $\Sigma$	32 $\Sigma$
221	9	24	0.3333	+	0	0	0	$\Sigma$	0	0
300		6								
310	10	24	0.3162	+	4+	0	0	$\Sigma$	0	0
311	11	24	0.3015	+	0	16+	64+	$\Sigma$	16 $\Sigma$	16 $\Delta$
322	17	24	0.24254	+	0	0	0	2 $\Delta$	0	0
410		24								
330	18	12	0.2357	+	4+	0	0	2 $\Sigma$	0	0
411		24								
331	19	24	0.22942	+	0	16+	32+	$\Delta$	16 $\Delta$	16 $\Sigma$
420	20	24	0.22361	+	4+	16+	0	$\Sigma$	16 $\Sigma$	16 $\Delta$
421	21	48	0.21822	+	0	0	0	$\Delta$	0	0
332	22	24	0.2132	+	4+	0	0	$\Sigma$	0	0
422	24	24	0.20412	+	4+	16+	64+	$\Sigma$	16 $\Sigma$	32 $\Sigma$
430	25	24	0.2000	+	0	0	0	2 $\Delta$	0	0
500		6								
451	26	48	0.19612	+	8+	0	0	2 $\Sigma$	0	0
510		24								
333	27	8	0.19245	+	0	32+	64+	2 $\Delta$	32 $\Delta$	16 $\Sigma$
511		24								
432	29	48	0.1857	+	0	0	0	2 $\Delta$	0	0
520		24								
521	30	48	0.18257	+	4+	0	0	$\Sigma$	0	0

				Типы решёток и структурные множители интенсивности						
Индексы	$m=h^2+k^2+l^2$	Повторяемость	$d/a=1/\sqrt{m}$	P	I	F	D	CsCl	NaCl	Zn S
440	32	12	0.17678	+	4+	16+	64+	2 $\Delta$	0	0
441	33	24	0.17408	+	0	0	0	2 $\Delta$	0	0
522		24								
433	34	24	0.1715	+	8+	0	0	2 $\Sigma$	0	0
530		24								
531	35	48	0.16903	+	0	16+	32+	$\Delta$	16 $\Delta$	16 $\Sigma$
600	36	6	0.16667	+	8+	32+	0	2 $\Sigma$	32 $\Sigma$	16 $\Delta$
442		24								

В случае совпадения рентгенограмм можно сделать вывод о том, что полученная плёнка обладает кристаллической структурой халькопирита и определить  $a$  и  $c$  – параметры решётки (из  $d_{100}$  или  $d_{200}$  и так далее). Рефлексы, не совпадающие с расчётными, сравниваются с расчётными рентгенограммами других соединений, образование которых возможно в рамках технологического процесса. Кроме того, по интенсивности измеренных и идентифицированных рефлексов можно определить преимущественную ориентацию кристаллитов в поликристаллических плёнках.

Помимо оценки кристаллической структуры рентгеновские исследования позволяют определить примерную толщину плёнки. Часть дифракционной интенсивности, приходящая из исследуемого слоя толщиной  $x$  задаётся в виде:

$$G_x = \left( 1 - e^{-\frac{2\mu x}{\sin\theta}} \right), \quad (5.2)$$

где  $\mu$  – коэффициент поглощения рентгеновского излучения;  $\theta$  – угол дифракции.

Коэффициент поглощения для  $\text{CuInSe}_2$  может быть рассчитан из относительных значений  $\mu/\rho$  для Cu, In и Se, взятых из таблицы 5.2:

$$\frac{\mu}{\rho} \text{ CuInSe}_2 = \frac{1}{4} \left( \frac{\mu}{\rho} \text{ Cu} + \frac{\mu}{\rho} \text{ In} + \frac{\mu}{\rho} \text{ Se} \right), \quad (5.3)$$

$$\mu \text{ CuInSe}_2 = \frac{\mu}{\rho} \text{ CuInSe}_2 \cdot \rho \text{ CuInSe}_2. \quad (5.4)$$

Тогда примерная толщина исследуемой плёнки  $x$  находится из уравнения:

$$x = \frac{-\sin\theta \cdot \ln\left(1 - \frac{I}{I_{рас}}\right)}{2\mu}, \quad (5.5)$$

где  $I_{рас}$  – расчётная интенсивность;  $I$  – реальная интенсивность рефлекса на угле  $\theta$  по данным рентгеновских измерений.

Таблица 5.2 - Коэффициенты поглощения для  $\text{CuK}\alpha$  излучения ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ):  $\rho(\text{CuInSe}_2) = 5.77 \text{ г/см}^3$ ;  $\mu(\text{CuInSe}_2) = 678 \text{ см}^{-1}$

Элемент	$\mu/\rho, (\text{см}^2/\text{г})$	$\rho, (\text{г/см}^3)$
Cu	52,7	8,96
In	252	7,31
Se	82,8	4,81
Mo	164	10,2

Таким образом, рентгеновские измерения позволяют определить кристаллическую структуру, фазовый состав и толщину исследуемых плёнок. Для рентгеновских исследований используются стандартные рентгеновские измерительные установки и методики [265].

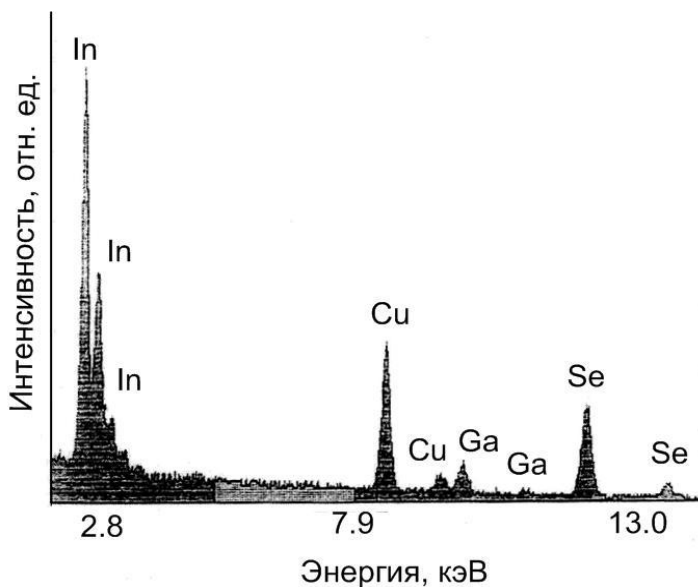
### 5.3 ЭЛЕКТРОННЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

Регистрация и измерение характеристического рентгеновского излучения материалов, возбужденных быстрыми электронами, лежит в основе электронного микроанализа материалов [264]. Он используется для идентификации элементов и количественного анализа элементного состава. Главной чертой электронного микроанализа является локализация возбуждения в малой области поверхности образца с помощью остро сфокусированного электронного пучка. Возбужденный электронами объём имеет размер порядка микрона. Электронный пучок можно сканировать по поверхности, получая изображение горизонтального распределения составляющих материала. Элементный состав пленок различных материалов определяется с помощью рентгеновских микроанализаторов «Cameca-MBX», «JEOL-6400» и «Stereoscan-360» в комплексе со спектрометром АН 10000 (Link Analytic, Великобритания) с разрешением  $1 \text{ мкм}^3$  и погрешностью измерения  $\pm 4 \%$ .

Этот метод включает использование первичного рентгеновского излучения или электронного пучка, который, падая на образец, выбивает электроны из внутренней оболочки атомов, создавая вакансии, которые могут быть заполнены с оболочек большей энергии, что формирует определённый спектр рентгеновского излучения для каждого из составных химических элементов образца. Рентгеновское излучение, создаваемое заполнением электронами вакансий с  $K$ -оболочек называют  $K$ -излучением, с  $L$ -оболочки –  $L$ -излучением. Рентгеновское излучение будет отличаться величиной энергетического перехода электрона при заполнении вакансии, созданной определённым типом излучения. Если вакансия заполняется электроном с соседней оболочки, излучаемое при этом рентгеновское излучение определяется как  $\alpha$ , если электрон, заполняющий вакансию, смещается на две оболочки – как  $\beta$ . Электрон, который смещается с  $L$  оболочки на  $K$  оболочку, будет создавать  $K_\alpha$  излучение. Излучение от образца регистрируется полупроводниковым детектором для превращения его в электронный сигнал, который обрабатывается на ЭВМ и даёт информацию о химическом составе исследуемого образца.

Типичный рентгеновский спектр (рисунок 5.2) тонких плёнок твёрдых растворов соединений  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  показывает соответствующие пики меди (Cu), индия (In), галлия (Ga) и селена (Se). Известно [267], что для каждого элемента характерно наличие нескольких линий это главным образом  $K_\alpha$  и  $K_\beta$ , а также  $L$  –серия ( $L_\alpha$ ,  $L_\beta$  и  $L_\gamma$  линии). Эти пики возникают вследствие релаксации возбужденных электронов. В нашем случае в спектре все элементы, за исключением индия, характеризуются присутствием  $K_\alpha$  и  $K_\beta$  линий, которые показывают как конечное состояние электрона, так и тип перехода. Например,  $K_\alpha$  свидетельствует о том, что электрон совершил переход на  $K$  оболочку из ближайшей внешней  $L$ . Поскольку вероятность таких процессов больше, то интенсивность линий для  $K_\alpha$  переходов выше, чем для  $K_\beta$  пиков.

Для таких элементов, как индий, в рентгеновских спектрах тонких плёнок твёрдых растворов соединений  $\text{Al}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  характерно присутствие только  $L_\alpha$  линий, поскольку  $K_\alpha$  пик находится за пределами исследуемой области энергий.



**Рисунок 5.2** - Рентгеновский спектр плёнок твердых растворов  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

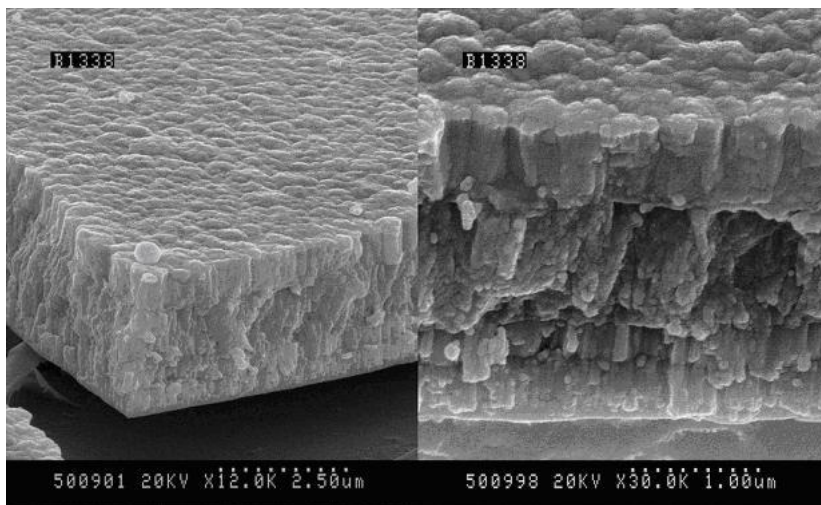
Кроме того, интенсивность  $K_\alpha$  линии очень низкая и при компьютерной симуляции рентгеновского спектра результирующая ошибка очень велика.

#### 5.4 СКАНИРУЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ (SEM)

Сканирующая электронная микроскопия (SEM) позволяет оценить морфологию поверхности синтезированных плёнок, размеры зёрен и, при сканировании поперечного скола, микроструктуру различных слоёв, составляющих солнечный элемент (Рисунок 5.3) [264].

Для проведения сканирующей электронной микроскопии электронной пушкой эмитируется и ускоряется электронный луч, фокусируемый рядом электромагнитных собирающих линз. При взаимодействии луча с поверхностью образца генерируются вторичные электроны, которые притягиваются положительно заряженной сеткой и, проходя через неё, падают на сцинтиллятор, где поглощаются с излучением фотонов. Фотоны, излучаемые сцинтиллятором, проходят через световод и попадают на фотокатод фотоумножителя, где потери энергии от вторичных электронов переводятся в генерированные фотоэлектроны. Окончательный усиленный сигнал собирается анодом фо-

тоумножителя в виде пульсаций напряжения. Серии пульсаций напряжения приводят к потенциальной волне, форма которой проявляется в темновом управлении катодного излучения дисплея, сканируемого синхронно со сканированием поверхности, что производит линии разной затенённости, которые формируют действительное изображение образца на дисплее.



**Рисунок 5.3** - SEM-изображение структуры стекло/Mo/Cu(In,Ga)(Se)<sub>2</sub>/CdS/ZnO

Для проведения SEM-измерений используются сканирующие электронные микроскопы, позволяющие получить электронные микрофотографии с разрешением до сотых долей микрона [268].

## 5.5 СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ

Применение видимого света для тонкоплёночной метрологии – метод, относящийся к 1830 годам. Интерферометрия и рефлектометрия считались основой для измерения малых толщин прозрачных тел по их цветам [269]. В 1889 году Друде добавил ещё один метод измерения к тонкоплёночной метрологии, демонстрируя измерение толщины с применением поляризованного света, теперь известное как эллипсометрия [253]. Он использовал два взаимно перпендикулярных поляризованных (*p*- и *s*-поляризации) луча света для измерения толщины тонких плёнок. Ротен ввел название эллипсометрия в 1945 году [270]. В первых эллипсометрах детектором, используемым для нахо-



ждения нулевой точки, был человеческий глаз. Повторяемость результатов была плохой.

Изобретение фотомножительных трубок (PMT), лазеров, волоконной оптики и быстродействующих компьютеров значительно улучшила повторяемость, гибкость и скорость эллипсометрической исследований. Метод эллипсометрии позволяет создание большого многообразия конфигураций опыта, подходящих для различного применения. Методы эллипсометрии с фиксированной длиной волны широко применяются в микроэлектронной промышленности. С развитием микроэлектроники и сложного моделирующего программного обеспечения многоканальные спектроскопические эллипсометры, работающие в режиме реального времени (RTSE) стали очень популярны в лабораториях, занимающихся характеристиками полупроводников. Приборы RTSE в настоящее время находят применение в тонкоплёночной фотовольтаической промышленности для контроля технологических процессов в реальном времени.

В эллипсометрии измеряется отношение комплексного отражения  $p$ - и  $s$ -поляризованных лучей от поверхности образца. В этом заключается главное отличие от рефлектометрии, в которой измеряется отношение интенсивности отраженного луча к интенсивности падающего луча. Этот принцип заложен в фундаментальном уравнении эллипсометрии:

$$\operatorname{tg} \Psi e^{i\Delta} = \frac{R^P}{R^S}, \quad (5.6)$$

где  $R^P$  и  $R^S$  – коэффициенты общего комплексного отражения для  $p$ - и  $s$ -волн, соответственно. Параметр  $\Psi$  соответствует отношению  $R^P/R^S$ ,  $\Delta$  – сдвиг фазы в  $p$ - и  $s$ - волнах вследствие отражения. Параметры эллипсометрии  $\Psi$  и  $\Delta$ , вместе известны как эллипсометрические углы, измеряемые с помощью специальных приборов – эллипсометров. Затем, используя оптические модели, рассчитываются толщина и оптические константы. Для определения  $\Psi$  и  $\Delta$  необходимо знание поляризации падающего и отражённого света. Эллипсометр состоит из источника света, поляризатора для фиксирования поляризации падающего света, анализатора для измерения состояния поляризации отражённого света и детектора. С этими основными компонентами эллипсометр может быть сконфигурирован в различных режимах: нулевой (бездействие), анализатор вращения и модуляция поля-

ризации. На рисунке 5.4 показана типичная эллипсометрическая конфигурация, применяемая для анализа многослойных тонкоплёночных структур.

Эллипсометрические измерения могут быть выполнены как функция длины волны (спектроскопическая), угла падения (переменно-угловая монохромная/спектроскопическая) и времени (реального времени/динамическая, монохромная/спектроскопическая) в зависимости от требований.

Измерения в реальном времени подходят для слежения и управления технологическими процессами. Типичный тонкоплёночный эллипсометрический анализ состоит из следующих этапов:

- измерение эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$ ;
- оптическое моделирование для функционального описания оптических свойств образца;
- генерирование данных с использованием оптической модели;
- отладка данных, генерируемых моделью для минимизации ошибки.



**Рисунок 5.4** - Типичная эллипсометрическая конфигурация, применяемая для анализа многослойных тонкоплёночных структур

Точность данных, полученных в результате анализа, зависит в основном от оптической модели. Для описания оптических констант материала в функциональной форме разработано несколько классических и квантово-механических моделей осцилляторов. Наиболее фундаментальная модель классического осциллятора – это осциллятор Лоренца, который эквивалентен классическому случаю груза на пружине. Построение точной оптической модели многослойной структу-

ры требует информации о природе образца, которая зависит от условий его осаждения. Неидеальность поверхности из-за присутствия оксидов или шероховатости также должна учитываться в модели. Так как метод спектроскопической эллисометрии использует свет, отражаемый от поверхности образца, значительная шероховатость влияет на точность анализа. Модели с шероховатой поверхностью, применяющие приближение эффективной среды (ЕМА) Бругмана [271], требуют, чтобы величина шероховатости поверхности была меньше, чем  $0.1 \lambda$ , где  $\lambda$  – длина волны зондирующего света. Это ограничение применяется одинаково к ЕМА моделям, как для однородных материалов, так и к пористым средам.

Эллисометрические измерения более всего подходят для обычных неразрушающих измерений на системе известных материалов, где ищут отклонений от предполагаемого поведения. Это делает технологию эллисометрию удобной для мониторинга/управления процессом.

## 5.6 ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Оптические свойства кристаллов и плёнок  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$  и их твёрдых растворов изучены достаточно подробно в области края поглощения. Данные об оптических свойствах (ширине запрещённой зоны, типе межзонных переходов и так далее) плёнок этих материалов, полученные различными методами, весьма ограничены и противоречивы, что обусловлено высокой зависимостью состава и, соответственно, физических параметров плёнок, от условий получения. Для исследования оптических свойств плёнок  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  наиболее перспективным является изучение дисперсии оптических констант  $n$  и  $k$  (действительная и мнимая компоненты показателя преломления, соответственно) в широком спектральном диапазоне, позволяющее получить однозначную информацию о зонной структуре плёнок этих соединений.

Основной метода является изучение интерференционных явлений в системе подложка – поглощающая плёнка при падении светового пучка, близкого к нормали. Расчёт оптических констант  $n$  и  $k$  проводится методом последовательных приближений по измеренным спектральным зависимостям коэффициента пропускания  $T(\lambda)$  и коэффициента отражения  $R(\lambda)$ . Теория метода и усовершенствованная методика расчёта приводятся в работах [272-275].

Учёт всех явлений в системе плёнка-подложка, включая интерференцию, приводит к сложным трансцендентным уравнениям, связывающим действительную  $n$  и мнимую  $k$  компоненты показателя преломления с измеренными значениями  $T(\lambda)$  и  $R(\lambda)$ . Непосредственное измерение дисперсионной зависимости  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$  невозможно, поэтому измеряют коэффициенты пропускания  $T(\lambda)$  и отражения  $R(\lambda)$ , а по ним восстанавливают зависимости  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$ . Используемая для расчёта оптических констант тонких плёнок система уравнений выведена в работе [275] и имеет вид:

$$T_{14} = \frac{1 - R_{12}}{1 - R_{12}R_\alpha}, \quad T_{14} = \frac{R_{12}T_\alpha}{1 - R_{12}R_\alpha} + R_\alpha, \quad (5.7)$$

где

$$R_{12} = \frac{n_2 - 1}{n_2 + 1}, \quad T_\alpha = \frac{16n_3 n_2^2 + k_2^2}{A}, \quad (5.8)$$

$$R_\alpha = \frac{C}{A}, \quad R'_\alpha = \frac{B}{A}, \quad (5.9)$$

$R_{12}$  – френелевский коэффициент отражения на границе плёнка-воздух,  $A$ ,  $B$  и  $C$  – величины, выражающие взаимосвязь между действительными и мнимыми компонентами показателя преломления исследуемого материала, подложки и среды,  $T_{14}$  и  $R_{14}$  – измеренные коэффициенты пропускания и отражения системы плёнка-подложка. Показатели преломления исходной ( $n_1$ ) и конечной ( $n_4$ ) фаз равны единице. Область начальных значений  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$  находится методом последовательных приближений, в котором используется только интерференционный спектр пропускания системы плёнка-подложка, а значения искоемых величин находят в точках экстремумов  $T_{экстр}$ .

**Показатель поглощения** может быть найден путём расчёта по формулам [273]:

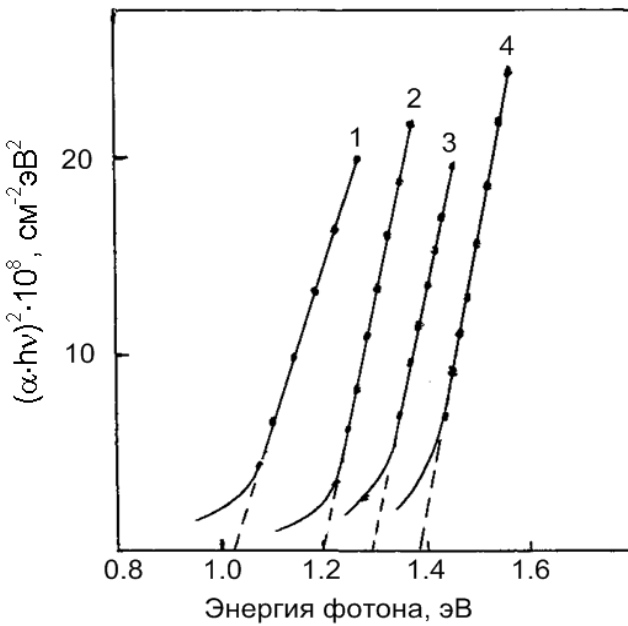
$$\alpha = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \left( \frac{T_1}{T_2} \right), \quad (5.10)$$

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{T}{1 - R^2} \right), \quad (5.11)$$

где  $T_1$  и  $T_2$  – коэффициенты пропускания для двух тонких плёнок толщины  $t_1$  и  $t_2$  соответственно,  $t$  – толщина плёнки,  $T$  – коэффициент пропускания,  $R$  – коэффициент отражения.

**Ширина запрещённой зоны  $E_g$**  определяется экстраполяцией прямолинейного участка зависимости  $(\alpha \cdot h\nu)^2$  от энергии фотона ( $h\nu$ ) до пересечения с осью абсцисс (рисунок 5.5), связанного с  $E_g$  соотношением [273]:

$$\alpha h\nu = \frac{A}{h\nu} \sqrt{h\nu - E_g} . \quad (5.12)$$



**Рисунок 5.5** - Расчёт ширины запрещённой зоны  $E_g$  плёнок  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  из аппроксимации зависимости  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$

**Толщина плёнок  $d$**  может быть определена по смещению интерференционных линий на границе слоёв:

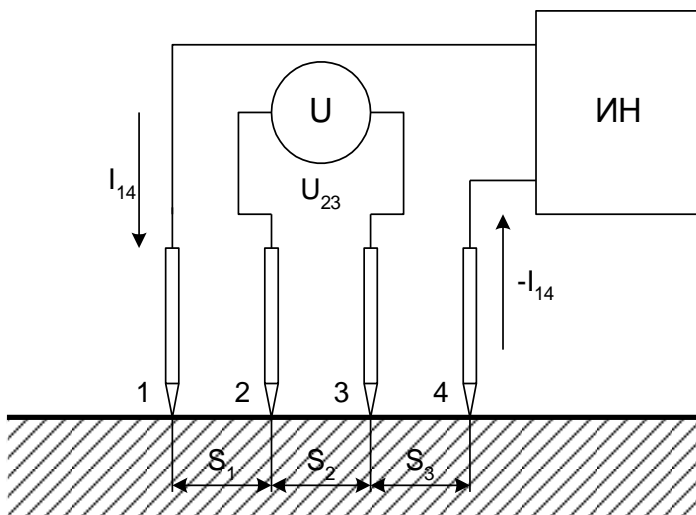
$$d = \frac{\Delta m}{2\sqrt{n^2 - \sin^2\theta}} \frac{1}{\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}} , \quad (5.13)$$

где  $n$  – индекс рефракции (коэффициент преломления),  $\theta$  – угол падения,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – пики или впадины ( $\lambda_1 < \lambda_2$ );  $\Delta m$  – число пиков или впадин между  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  [275].

Оптические измерения обычно проводятся на плёнках различной толщины, нанесённых на очищенные стеклянные подложки.

### 5.7 ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО И ПОВЕРХНОСТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК 4-Х ЗОНДОВЫМ МЕТОДОМ

Одним из важнейших электрических измерений получаемых плёнок является определение их удельного ( $\rho$ ) и поверхностного ( $R_S$ ) сопротивлений. Для этой цели удобнее всего использовать 4-х зондовый метод измерения, не требующий создания омического контакта к исследуемому образцу. Единственное условие проведения измерений – наличие плоской поверхности, линейные размеры которой превосходят линейные размеры системы зондов [276-278]. Схема измерения представлена на рисунке 5.6.



**Рисунок 5.6** - Электрическая схема измерения удельного и поверхностного сопротивления 4-зондовым методом: ИИ – источник постоянного напряжения;  $U$  – вольтметр

Для пластины бесконечной толщины:

$$\rho = \frac{2\pi U_{23}}{I_{14} \left( \frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2 + S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} + \frac{1}{S_3} \right)}, \quad (5.14)$$

если  $S_1 = S_2 = S_3 = S$ , то

$$\rho = \frac{2\pi S U_{23}}{I_{14}} \quad (5.15)$$

в случае расположения зондов в линию и

$$\rho = \frac{2\pi S U_{23}}{I_{14} (2 - \sqrt{2})} \quad (5.16)$$

при расположении зондов в вершинах квадрата со стороной  $S$ .

В случае исследования тонкой пластины толщиной  $w$  уравнения для удельного сопротивления трансформируются применением поправочной функции  $g(w/S)$ .

Для тонкой пластины с нижней проводящей границей:

$$g_1\left(\frac{w}{S}\right) = \frac{1}{1 + 4 \sum_{n=1}^{\infty} -1^n \left( \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4n^2 w^2}{S^2}}} - \frac{1}{\sqrt{4 + \frac{4n^2 w^2}{S^2}}} \right)}. \quad (5.17)$$

Для тонкой пластины с двумя изолирующими границами:

$$g_2\left(\frac{w}{S}\right) = \frac{1}{1 + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4n^2 w^2}{S^2}}} - \frac{1}{\sqrt{4 + \frac{4n^2 w^2}{S^2}}} \right)}. \quad (5.18)$$

Значение поправочных функций для этих случаев приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 - Поправочные функции для тонкой пластины:  $g_1$  – с проводящей нижней границей;  $g_2$  – с изолированными границами

w/S	0.1	0.2	0.333	0.5	1.0	1.414	2.0	3.333	5.0	10.0
$g_1(w/S)$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	0.00342	0.0604	0.228	0.683	0.848	0.983	0.988	0.9948	0.9993
$g_2(w/S)$	13.863	6.139	4.159	2.78	1.504	1.223	1.094	1.022	1.007	1.00045

При измерении поверхностного сопротивления образец должен иметь бесконечные размеры, в случае же исследования образцов круглой или прямоугольной формы, размеры которых сравнимы с межзондовым расстоянием, вводится поправочная функция  $f(a/b; b/s)$  или  $f(d/s)$  (см. таблицу 5.5).

Таблица 5.5 - Поправочные функции для определения поверхностного сопротивления пластин круглой  $f(d/s)$  и прямоугольной формы  $f(a/b; b/s)$  с конечными размерами

b/s, d/s	f(d/s)	f(a/b, b/s)			
		a/b=1	a/b=2	a/b=3	a/b≥4
1.0				0.9988	0.9994
1.25				1.2467	1.2248
1.5			1.4788	1.4893	1.4893
1.75			1.7196	1.7238	1.7238
2.0			1.9454	1.9475	1.9475
2.5			2.3532	2.3541	2.3541
3.0	2.266	2.457	2.7000	2.7005	2.7005
4.0	2.929	3.114	3.2246	3.2248	3.2248
5.0	5.362	3.51	3.5749	3.575	3.575
7.5	3.927	4.0095	4.0361	4.0362	4.0362
10.0	4.172	4.2209	4.2357	4.2357	4.2357
20.0	4.436	4.4516	4.4553	4.4553	4.4553
40.0	4.508	4.512	4.5129	4.5129	4.5129
$\infty$	4.532	4.532	4.5324	4.5325	4.5324

Данный метод можно использовать и для измерения поверхностного сопротивления. В этом случае, если  $w/s > 0.4$ , последнее задаётся формулой:

$$R_S = \frac{\pi U_{23}}{I_{14} \ln 2} = 4.53 \frac{U_{23}}{I_{14}}, \quad (5.19)$$

в противном случае вводится функция поправок  $f(w/S)$ , которая при малых  $w/S$  примерно равна 1.



Для измерения поверхностного сопротивления толстых плёнок ( $w/s > 0.4$ ) дополнительно вводится поправочная функция  $f(w/s)$  (см. таблицу 5.6):

$$R_S = f\left(\frac{w}{s}\right) f\left(\frac{a}{b}; \frac{b}{s}\right) \frac{U_{23}}{I_{14}}. \quad (5.20)$$

Таблица 5.6 - Поправочная функция для определения поверхностного сопротивления толстых плёнок 4-зондовым методом

w/S	0.4	0.5	0.625	0.7143	0.8333	1.0	1.25	1.4286	1.666	2.0
f(w/S)	0.9995	0.9974	0.9898	0.9798	0.9600	0.9214	0.8490	0.7938	0.7225	0.6336

Таким образом, 4-зондовый метод позволяет определить удельное и поверхностное сопротивление нанесённых плёнок. Кроме того, перспективным для дальнейшего изучения является снятие зависимостей  $\rho(\Phi)$  и  $\rho(\lambda)$  для определения фоточувствительности и спектральной чувствительности нанесённых полупроводниковых плёнок.

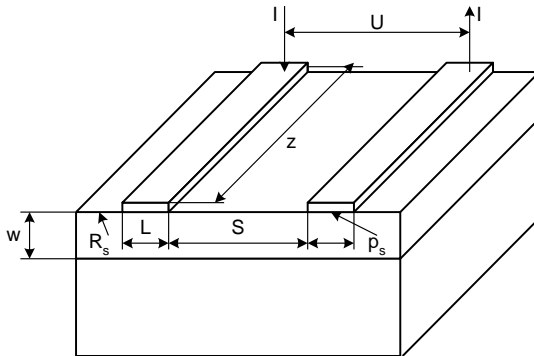


Рисунок 5.7 - Сопротивление между двумя контактами как функция поверхностного сопротивления

Для оценки контактного сопротивления между полупроводником и металлическим контактом используется специальная величина, называемая специфическим контактным сопротивлением  $\rho_C$  [Ом/см<sup>2</sup>]. Величина  $\rho_C$  определяется с поверхностным сопротивлением полупроводника  $R_S$  (рисунок 5.7) согласно соотношению [277]:

$$\rho_C = R_S \cdot L_T, \quad (5.21)$$

где  $L_T$  – длина переноса (трансферная длина) – расстояние от контакта, на котором величина напряжения ослабляется в  $e$  раз:

$$U_x = U_0 e^{-\frac{x}{L_T}}. \quad (5.22)$$

$$\frac{U}{I} = \frac{R_S S}{z} + \frac{2L_T}{z} R_S \coth\left(\frac{L}{L_T}\right) = R_{\text{слоя}} + R_{\text{конт}}. \quad (5.23)$$

В случае, если  $L \gg L_T$ , формула примет вид:

$$U = IR + \frac{IR_S}{z} S + 2L_T, \quad (5.24)$$

откуда:

$$L_T = \frac{\frac{zU}{IR_S} - S}{2}, \quad (5.25)$$

$$\rho_S = R_S \frac{\frac{zU}{IR_S} - S}{4}, \quad (5.26)$$

где  $R_S$  можно определить 4-х зондовым методом,  $U$  и  $I$  измеряются в ходе эксперимента по схеме рисунок 5.7.

В случае использования круглых контактов радиуса  $a$ , контактное сопротивление описывается формулой:

$$R_{\text{конт}} = \frac{R - \frac{R_{\text{слоя}}}{2a}}{2} = \frac{R_{\text{слоя}}}{S_{\text{конт}}}, \quad (5.27)$$

$$R_{\text{конт}} = R_{\text{конт}} S_{\text{конт}}, \quad (5.28)$$

где  $R$  – сопротивление, измеряемое между контактами;  $R_{\text{слоя}}$  – сопротивление пленки,  $S_{\text{конт}}$  – площадь контакта,  $R_{\text{конт}}$  – контактное сопротивление.

Сложность состоит в том, что приведенные методики использовались для измерения контактного сопротивления в солнечных элементах на основе GaAs и Si и их применение для анализа солнечных элементов на основе Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> может встретить затруднения, связанные как с поликристаллическостью структуры, так и со специфическими особенностями данного материала. Основная технологическая сложность измерения – нанесение двух достаточно больших контактов ( $L \gg L_T$ ), используемых при проведении исследований.

## 5.8 ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ (ТЕМ)

Величина зёрен в поликристаллических многослойных фотовольтаических устройствах варьируется от нескольких сот микрометров в поликристаллическом Si до нескольких десятков нанометров в электроосажденном CdTe. Значения толщины слоёв оказываются в том же диапазоне от нескольких сот микрометров для поглощающего слоя и менее чем 20 нм для CdS буферных слоев в Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> СЭ. Эффекты, связанные с границами зёрен и границами раздела (например, поверхностная рекомбинация, сегрегация, интердиффузия) определяют диапазон, необходимый для непосредственных исследований тонкоплёночных солнечных элементов. Просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) использовалась с первых исследований тонкоплёночных устройств, т.к. разрешение от микрометра до суб-нанометра легко получить с помощью высокоэнергетического электронного зонда. Раннее применение ТЕМ было ограничено структурными исследованиями [253,279]. Но с добавлением спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS) и энергодисперсионной спектроскопии (EDS), так называемая аналитическая ТЕМ [280] стала незаменимой для структурной и химической характеристики поликристаллических многослойных структур.

### **Подготовка образца.**

Сильное взаимодействие электрон-образец требует, чтобы участок образца имел толщину меньше чем 100 нм для ТЕМ (и ещё меньше для ТЕМ с высоким разрешением (HRTEM)) с целью обеспечения достаточной трансмиссии электронов. Это делает подготовку образца основной частью любого исследования. Более того, физический процесс уменьшения толщины образца до электронной прозрачности механическими, химическими и/или ионно-лучевыми средствами трудоёмок и требует большого мастерства оператора. Следует избегать введения структурных и химических градиентов во время под-

готовки образца. Нужно также учитывать и избегать путём тщательной подготовки образца множество проблем, возникающих в исследованиях микроскопии (таких как электрическая зарядка образца, химическое загрязнение границ или присутствие дефектов деформации).

Для тонкоплёночной ТЕМ характерны два геометрических режима – это “общий план” и “поперечное сечение”. Исследование общего плана подходит для изучения большой области одного слоя в стеке, например, при изучении величины зёрен захороненных слоев [253]. Приготовление электронно-прозрачных фольг для общего плана ТЕМ может быть сложным и обычно включает сочетание размалывания, выборочного травления и ионно-лучевого утоньшения.

Для граничного анализа и изучения отношений между гетеросолями требуется подготовка образца по поперечному сечению. Поскольку слои, используемые в тонкоплёночных приборах, разнородной природы, агентов для однородного химического травления нет, и вместо них используется механическое утоньшение, за которым следует ионно-лучевое дробление. Обычно применяется  $\text{Ag}^+$ -ионное утоньшение, но для  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  и некоторых In-содержащих полупроводников,  $\text{Ag}^+$ -утоньшение приводит к введению очень высоких плотностей петель дефектов у поверхности образца. В этом случае окончательное утоньшение проводят с помощью  $\text{I}^+$ -размалывания, которое не вызывает возникновения дефектов. В последние годы при подготовке ТЕМ образцов получил распространение Ga-ионный микроскоп как фокусируемый ионно-лучевой (FIB) микроскоп, представляющий по существу SEM, использующий ионно-лучевой источник с жидким Ga для получения изображения. Варьирование энергии луча позволяет переход от изображения до высоколокализованного рассеивания (дробления). При подготовке ТЕМ-образца это позволяет создать электронно-прозрачную изолированную область посредством каналирования.

Основное преимущество электронной микроскопии над световой в разрешении: например, использование электронов с энергией 100 кэВ, имеющих длину волны де Бройля  $\lambda = 0.0037$  нм предпочтительнее, чем видимый свет ( $\lambda \sim 500$  нм), что даёт значительное сокращение в достижимом дифракционно-ограниченном разрешении, т.е.

$$R = 0.61 \cdot \lambda / n \cdot \sin \alpha , \quad (5.29)$$

где  $n$  – рефракционный показатель и  $\alpha$  – полу-угол приёма изображения. И хотя предел дифракции не достигается из-за аберраций электронной линзы, атомное разрешение может быть достигнуто при соответствующих условиях эксперимента. Т.к. длины волн электронов сравнимы с межплоскостными расстояниями кристаллов, угол Брэгга обычно  $<1^\circ$ . Следовательно, все плоскости кристалла, которые приблизительно параллельны электронному лучу, удовлетворяют условиям дифракции. Методы дифракции используются в структурном анализе тонких плёнок, например, в определении ориентации границ зёрен и соприкасающихся (interfaces) поверхностей. Методы ТЕМ-изображения требуются для анализа дефектов решётки, их плотности и пространственного распределения.

### **Аналитическая ТЕМ: химический анализ**

Объединение сканирующего приспособления с электронно-фокусируемым зондом и ТЕМ открывает область аналитической ТЕМ. Химическую информацию можно получить от образца вследствие неупругого рассеяния, которое происходит при прохождении электронов через образец. EDS и EELS являются, вероятно, наиболее распространёнными методами и часто дополняют друг друга. Оба зависят от передачи энергии падающих электронов электронам атомов образца, которые таким образом ионизируются. Поскольку эта потеря энергии зависит от структуры оболочки возбуждённых атомов, это позволяет характеризовать химический состав. Недостающий электрон в оболочке атома заменяется электроном с внешней оболочки, а разность энергии излучается как рентгеновский фотон. В EDS луч сканирует поверхность образца и фиксируется число фотонов в единичном интервале энергии для каждого положения луча. Таким образом, получается картина элементного распределения по сканируемой области образца. Если качественный или полуколичественный анализы можно легко получить, определение абсолютных концентраций затруднительно и требует калибровки по стандартам известного состава. EELS имеет более высокое пространственное разрешение и может достичь атомного разрешения, тогда как для EDS типично разрешение в несколько нанометров. В последнем случае разрешение ограничено эффектами вторичных электронов, которые расширяют объём возбуждения рентгеновских фотонов. Когда присутствует несколько элементов с одинаковым числом атомов, в EELS происходит перекрытие края поглощения. Перекрытие сигнала для многокомпонентных систем менее часто в EDS анализе. Значительный прогресс в автоматизации

аналитической ТЕМ в последние годы сделало анализ с высоким разрешением стандартным инструментом для изучения материалов.

## 5.9 ЭЛЕКТРОННАЯ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Метод электронной оже-спектроскопии основывается на измерениях энергий и интенсивностей токов оже-электронов, эмитируемых из атомов, молекул твёрдого тела при оже-эффекте, сущность которого заключается в следующем. Если в атоме под действием электронной бомбардировки или другим способом создана вакансия на внутренней электронной оболочке (например, на  $K$  уровне), возбуждённый атом спустя некоторое время возвращается в основное состояние, излучая характеристическое электромагнитное излучение или совершая безызлучательный переход, так называемый оже-переход. Вакансию на  $K$  уровне может заполнить электрон, находящийся на одном из внешних уровней (например,  $L_2$ ). В случае оже-эффекта переход атома в нормальное состояние сопровождается передачей энергии одному из электронов внешнего уровня (например,  $L_1$ ) и этот электрон вылетает из атома с определенной, характерной для данного атома кинетической энергией. По энергетическому спектру оже-электронов можно однозначно определить элементный состав [264].

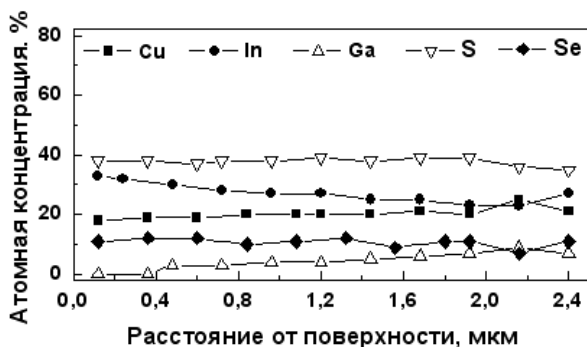
В оже-спектроскопии пику оже-электронов присваиваются номера, например.  $Si_1 - 92$  эВ.  $Si_2 - 1619$  эВ. Для всех элементов, кроме водорода и гелия, на которых оже-переход невозможен, составлен атлас спектров оже-электронов путём измерений на чистых материалах или соединениях. Если атом находится в связанном состоянии, энергия оже-электронов несколько отличается от свободного состояния либо появляются новые пики. По изменениям спектра можно судить о химических связях элементов, однако в настоящее время атлас спектров имеется лишь для немногих соединений.

Возбуждение атомов проводится первичным остросфокусированным электронным пучком с энергией электронов  $0.1 - 10$  кэВ. Диаметр пучка  $0.1 - 10$  мкм определяет локальность анализа в плоскости объекта. Использование электронов для возбуждения атомов позволяет дополнительно реализовать режимы сканирующего электронного микроскопа (SEM), что практически всегда делается в современных оже-спектрометрах. Изображение объекта во вторичных, отраженных или поглощенных электронах выводится на экран дисплея, что позволяет определять место анализа с разрешением SEM (10 нм).

Локальность по глубине определяется глубиной выхода оже-электронов и составляет 0.3 – 3.0 нм в зависимости от энергии оже-электронов, которая находится в пределах 20 – 2500 эВ. Низкая энергия анализируемых электронов и высокая чувствительность к поверхностным загрязнениям требует проведения измерений в сверхвысоком вакууме порядка  $1 \cdot 10^{-10}$  мм. рт. ст.

Оже-спектры регистрируются с помощью дисперсионных энергоанализаторов в режимах  $N E$  – распределения вторичных электронов по энергиям и  $\frac{dN}{dE}$  – дифференцированных спектров. Дифференцирование спектров предпочтительно, так как позволяет различить слабые оже-пики.

Распределение элементов по глубине получают (рисунок 5.8) путем ионного распыления слоёв исследуемого объекта с периодической регистрацией оже-электронов.



**Рисунок 5.8** - Распределение по толщине плёнки компонентов твёрдого раствора  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$

Для распыления применяются ионы аргона с энергией 3.5 кэВ. Количественный анализ проводится по методу чистых стандартов, где интенсивность токов оже-электронов корректируется на коэффициент элементной чувствительности. Необходимо отметить, что количественные характеристики зависят от многих факторов, поэтому экспериментально определённые содержания элементов следует использовать только для сравнения между образцами.

Содержание химического элемента даётся в атомных процентах относительно других элементов, при этом принимается, что суммар-

ное количество атомов заданных элементов равно 100 %. Пересчёт в весовые проценты проводится по соотношению:

$$N_i(\text{вес. \%}) = \frac{N_i \text{ ат. \%} \cdot M_i}{\sum_{i=1} N_i \text{ ат. \%} \cdot M_i} \cdot 100 \%, \quad (5.30)$$

где  $M_i$  - атомный вес  $i$ -го элемента. В знаменателе должны быть учтены все элементы, имеющиеся в исследуемом образце.

## 5.10 МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ (SIMS)

SIMS – высокочувствительная технология для анализа поверхности и околоповерхностных участков твёрдых материалов. Это признанный метод в полупроводниковой промышленности для изучения распределения легирующих примесей и загрязнений в микроэлектронных материалах и приборах. Основной принцип заключается в том, что многослойные структуры анализируют, рассеивая их фокусируемым первичным ионным лучом. У эммитируемых этим процессом ионов (вторичных ионов) анализируются соотношение масса/заряд с помощью масс-спектрометра. В противоположность методам спектроскопии массы, используемым для общего анализа, которые требуют растворения образца, SIMS позволяет получить разрешение по глубине от слоистых структур, включая электронные приборы [255,264]. Особенности, которые делают SIMS привлекательной в качестве аналитического инструмента (чувствительность, разрешение по глубине и т.д.), могут также привести к артефактам, которые затрудняют интерпретацию данных (боковые неоднородности, топография поверхности и вариации в выходе ионов). Несмотря на эти трудности, SIMS часто является единственным аналитическим инструментом, способным зондировать малые элементные концентрации в слоях тонкоплёночных материалов и приборов.

SIMS отличается от других технологий анализа поверхности тем, что это технология на основе спектрометрии массы, позволяющая изучать все элементы в периодической таблице, так же, как и изотопы. Она чувствительна в широком диапазоне концентраций – более восьми порядков величины. Если нужны количественные результаты, вариативность выхода вторичных ионов требует, чтобы использовались строго согласованные стандарты для каждого изучаемого сочетания элемент/матрица. Благодаря высокому динамическому диапазону SIMS-данные обычно изображаются на логарифмической оси. Данные



могут быть представлены в нескольких режимах, например, масс-спектрограмма или профиль глубины. Наиболее общий метод получения данных для тонкоплёночного анализа – это динамический SIMS-профиль глубины, в котором масс-спектры исследуют как функцию времени распыления. Измеряя глубину полученной ионным лучом воронки (кратера) профилометром, можно преобразовать время распыления в глубину.

### 5.11 ФОТОЛЮМИНИСЦЕНЦИЯ (PL)

Фотолюминесцентная спектроскопия – быстрый, неразрушающий метод характеристики электронных свойств полупроводников, используемых в тонкоплёночной фотовольтаике [272,273,281]. Лёгкость измерения делает PL хорошим выбором для быстрой оценки параметров материала, включая время жизни носителей, чистоту и степень кристаллизации через оценку интенсивности, положения пика и ширины PL-спектра, соответственно. Зависимости спектра PL от энергии, плотности и температуры инжекции позволяют идентифицировать мелкие примеси и дефекты. Спектроскопия фотолюминесцентного возбуждения (PLE) обеспечивает информацию о спектре поглощения в образцах, где невозможны измерения спектров пропускания [282]. Исчерпывающие обзоры по фотолюминесценции в полупроводниках с акцентом на экспериментальные результаты представлены в [283-285].

Имеется четыре основных компонента, которые составляют систему PL-измерений. Первое, это источник оптического возбуждения, обычно высоко-яркий монохроматический источник такой, как лазер. Далее, это держатель образца и оптическая система, служащие для фокусировки лазерного излучения на поверхность образца, а также оптическая система сбора PL-излучения в спектрометр. Спектрометр или монохроматор представляет третий основной компонент и может быть простым, как система фильтров или призм, но обычно это или сканирующий, или фиксированный решеточный монохроматор, зависящий от четвертого элемента, оптического детектора. Фотоэлектронный умножитель в качестве детектора обеспечивает крайне высокую чувствительность, способную различить единичный фотон, и требует от сканирующего монохроматора последовательного шага через интересующий спектральный диапазон. Матрица фотодиодов, в отличии от фотоэлектронного умножителя позволяет параллельную регистрацию всего спектра сразу, достигая высоких соотношений сигнал/шум за счёт большого времени интеграции, или очень быстро получить

данных для образцов с высокой интенсивностью PL. Дополняет систему ЭВМ для управления экспериментом, сбора данных и их анализа.

В фотолюминесценции с разрешением времени (TRPL) измеряется интенсивность PL как функция времени. Это популярное измерение используется во множестве дисциплин и имеет много экспериментальных форм. Для характеристики тонкоплёночных материалов для фотовольтаики большинство измерений используют лазерный импульс для возбуждения электронов в полупроводнике. PL-излучение регистрируется быстродействующим детектором. Интенсивность PL может быть измерена непосредственно как функция времени с помощью фотодиода. Однако, чтобы получить более высокое соотношение сигнал/шум и меньшее время разрешения, обычно используют счётчик единичных фотонов. В счётчике единичных фотонов время, которое требуется PL-фотону, чтобы достичь фотодиода после импульса лазерного возбуждения, измеряется конвертером время-амплитуда и хранится в многоканальном анализаторе. Эксперимент повторяется много раз лазером с высокой скоростью повторения и строится гистограмма, указывающая, когда первый фотон прибывает для множества (зачастую более миллиона) импульсов возбуждения. При условии, что эксперимент выполняется в определенных статистических условиях, эта гистограмма будет представлять интенсивность PL как функцию времени. Посредством анализа рекомбинации как функции температуры, концентрации свободных носителей, уровня инжекции, размеров образца и т.д., возможно оценить качество материала и роль различных механизмов рекомбинации в работе СЭ [228,286,287].

## 5.12 СКАНИРУЮЩАЯ ЛАЗЕРНАЯ МИКРОСКОПИЯ (LBIC)

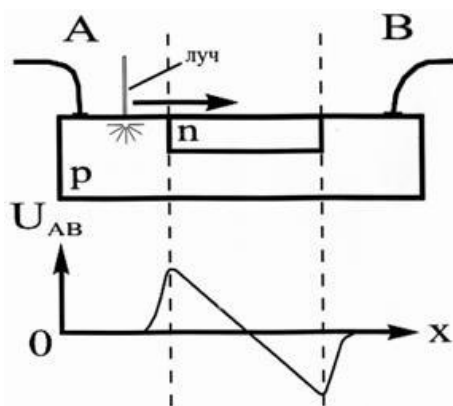
Качество солнечного элемента существенно зависит от пространственной однородности базового материала. Наличие неоднородностей параметров базового материала (молярного состава твёрдого раствора, концентрации носителей, плотности дефектов и т.п.) приводит к разбросу характеристик элементов СЭ, а также низкому выходу годных элементов. Поэтому пространственно-разрешающие методики измерения параметров базового материала весьма полезны для создания высокоэффективных фотопреобразователей.

Работа сканирующего лазерного микроскопа основана на появлении фотоЭДС при локальной засветке пространственно неоднородного слоя полупроводникового материала [253]. Если энергия фотонов превышает ширину запрещённой зоны полупроводника, в пятне за-

светки происходит генерация электронно-дырочных пар. Полагаем, что образец представляет собой тонкую плёнку, т.е. рассмотрим плоскую двухмерную модель. Неравновесные дырки и электроны будут диффундировать равномерно во все стороны от области засветки. Пусть на расстоянии, меньшем диффузионной длины носителей от области засветки, существует некая область, характеризующаяся наличием встроенного электрического поля. Тогда электроны и дырки пространственно разделяются. Перераспределение заряда вызывает нарушение радиальной симметрии распределения неравновесных носителей в образце и, соответственно, перераспределение заряда по всему образцу. В общем случае разность потенциалов между двумя произвольными точками на образце будет отлична от нуля. Величина разности потенциалов будет определяться направлением вектора встроенного электрического поля относительно оси, проходящей через точки, в которых производится измерение, и величиной заряда. Этот эффект получил название LBIC (от англ. Laser-Beam Induced Current или Optical-Beam Induced Current) [288]. Характер поведения сигнала, измеряемого между неподвижными контактами к образцу при движении луча через область, характеризующуюся встроенным электрическим полем, легко понять на примере планарного  $p$ - $n$ -перехода. Возьмем для простоты одномерную модель (рисунок 5.9) [289]. Пусть образец представляет собой однородно легированную  $n$ -область в однородно легированном материале  $p$ -типа. При засветке образца слева от  $n$ -области электроны, дошедшие до границы перехода, затачиваются его полем внутрь  $n$ -области. Дырки встречают на своем пути потенциальный барьер. Пространственно-разделённые заряды вызовут появление разности потенциалов между контактами А и В. По мере приближения к границе перехода количество носителей заряда, дошедших до границы, будет расти и достигнет максимума, когда луч находится на границе  $p$ - $n$ -перехода. При засветке точно по центру  $n$ -области пространственное распределение электронов и дырок, разделённых левой и правой границами перехода, симметрично, заряды взаимно компенсируют друг друга, и сигнал LBIC равен нулю.

По мере приближения к правой границе сигнал начинает расти по модулю, но с противоположным знаком, так как пространственное положение разделённых полем правой границы перехода носителей относительно точек А и В меняется на противоположное. Таким образом, при сканировании лучом через планарный  $p$ - $n$ -переход LBIC регистрирует двухполярный сигнал, нуль которого совпадает с центром

симметрии перехода. Пример с электронно-дырочным переходом демонстрирует принцип работы LBIC.



**Рисунок 5.9** - Профиль LBIC-сигнала для планарного перехода при сканировании лучом в направлении  $X$ .

Исходя из аналогичных рассуждений, можно показать, что методика позволяет регистрировать неоднородности в полупроводнике, дающие встроенное тангенциальное электрическое поле (области с повышенной или пониженной концентрацией основных носителей, вариации состава твёрдого раствора и т.д.). Кроме того, источником LBIC-сигнала могут быть области с пониженным временем жизни неравновесных носителей заряда. В этом случае регистрируемым сигналом является ЭДС Дембера, и LBIC будет регистрировать неоднородности, обусловленные структурными дефектами фоточувствительных слоёв исследуемой структуры [290-293].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На нынешнем уровне своего развития фотовольтаика не может конкурировать на равных с традиционными источниками электроэнергии по всему фронту. В области наземной электроэнергетики основным конкурентом фотовольтаики выступают гидроэнергетика, атомная и тепловая энергетика, а также некоторые альтернативные источники энергии: ветер, приливы, тепло недр Земли, так как себестоимость энергии от ГЭС, ТЭС и АЭС ниже себестоимости энергии от СЭ. Поэтому в центральных промышленных районах с развитой энергосистемой предпочтение отдаётся традиционной энергетике. Но в отдаленных районах солнечные элементы предпочтительнее, так как отпадает необходимость в проведении линий электропередачи и строительстве крупногабаритных электростанций, мощность которых не будет полностью востребована. Серьезную конкуренцию СЭ здесь могут создать только маломощные дизельные генераторы. Проводимые расчёты [3] показывают, что экономически более выгодной в таких условиях оказывается эксплуатация солнечных элементов в течение длительных промежутков времени (10 – 20 лет). Для широкомасштабного использования СЭ необходимо, чтобы стоимость вырабатываемой ими электроэнергии была сравнима с получаемой от используемых ныне сырьевых источников. Поэтому одной из основных проблем в настоящее время является удешевление производства солнечных элементов и модулей на их основе. Это может быть достигнуто как за счёт снижения расхода материалов на СЭ, так и за счёт удешевления технологических процессов их синтеза, увеличения долговечности и повышения КПД. Наиболее перспективными с этой точки зрения в настоящее время являются тонкоплёночные СЭ.

Таким образом, существуют широкие возможности для создания эффективных солнечных батарей, однако нельзя рассчитывать на то, что экспериментальные результаты будут полностью совпадать с теоретическими. Это обусловлено тем, что параметры моделей часто неопределенны, а в процессе создания приборов приблизиться к требованиям, заданным какой-либо моделью, весьма непросто. Взаимное влияние, которое оказывают друг на друга теория и технология создания фотопреобразователей, способствуют тому, что эта область исследований продолжает интенсивно развиваться.

Можно не сомневаться в том, что солнечным элементам предстоит в ближайшее время сыграть важную роль в обеспечении потребностей человечества в электроэнергии. Одним из наиболее убедитель-

ных свидетельств в пользу этого вывода является значительное увеличение количества государственных, частных институтов и фирм, вовлечённых в исследование и получение солнечных преобразователей. За последние 10 лет в области фотоэлектрического метода преобразования энергии в научной литературе и специальных журналах появились новые результаты теоретических и экспериментальных исследований по данной тематике, способствующие прогрессу в этом направлении. Полагают, что в ближайшее время будут созданы двух- и трёх-элементные каскадные фотопреобразователи с КПД, превышающим 30 %. В этом случае, срок службы солнечного модуля, состоящего из таких элементов, в течение которого выработанное количество энергии компенсирует затраты на его изготовление, согласно расчёту, составит около 2 лет. В течение 20 лет эксплуатации такой батареи будет получено такое количество энергии, которое более чем в 10 раз превзойдет затраты на ее производство. Дальнейшее улучшение экономических показателей фотопреобразователей требует повышения эффективности солнечных элементов и усовершенствование их конструкции.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

А – Ампер.

АМ – “атмосферная масса”.

АЭС – атомная электростанция.

ВАХ – вольт-амперная характеристика.

В – Вольт.

ВЧ – высокочастотный.

Вт – Ватт.

г – грамм.

Г – гига ( $10^6$ ).

ГЭС – гидроэлектростанция.

Дж – Джоуль.

ЖК – жидкокристаллический.

ИК – инфракрасный.

к – кило ( $10^3$ ).

КПД – коэффициент полезного действия (эффективность преобразования).

КТР – коэффициент термического расширения.

л – литр.

м – метр; милли ( $10^{-3}$ ).

М – моль; мега ( $10^6$ ).

мин – минута.

мк – микро ( $10^{-6}$ ).

млн. – миллион ( $10^6$ ).

млрд. – миллиард ( $10^9$ ).

мм. рт. ст. – миллиметр ртутного столба.

н – нано ( $10^{-9}$ ).

НВИЭ – нетрадиционные и возобновляемые источники энергии.

ОПЗ – область пространственного заряда (слой обеднения).

Па – Паскаль.

ПДК – предельно допустимая концентрация.

с – секунда; санти ( $10^{-2}$ ).

СЭ – солнечный элемент.

СМ – солнечный модуль.

СЭУ – солнечная энергетическая установка.

Т – тера ( $10^{12}$ ).

т.у.т. – тонна условного топлива.

ТЭС – теплоэлектростанция.

тыс. – тысяча.

усл. ед. – условная единица.

УФ – ультрафиолетовый.

ФЭП – фотоэлектрический преобразователь.

ЭДС – электродвижущая сила.

эВ – электрон-Вольт.

ЭВМ – электронно-вычислительная машина.

$A$  – коэффициент поглощения; коэффициент неидеальности вольт-амперной характеристики  $p$ - $n$ -перехода (диодный коэффициент).

ат. % – атомные проценты.

$A_{\text{полг.слой}}$  – работа выхода для поглощающего слоя.

$A_{\text{мет}}$  – работа выхода для металла.

$A_{\text{nn}}$  – работа выхода для полупроводника.

AFM – атомная силовая микроскопия.

ALE – эпитаксия атомных слоёв.

a-Si – аморфный кремний.

a-Si:H – аморфный кремний, легированный водородом.

$c = 3 \cdot 10^8$  м/с – скорость света.

°C – градус Цельсия.

CD – химическое осаждение.

CIS – CuInSe<sub>2</sub>.

CIGS – Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>.

CISS – CuIn(S,Se)<sub>2</sub>.

CGS – CuGaSe<sub>2</sub>.

CVD – осаждение из химических паров.

CBD – осаждение в химической ванне.

CSS – вакуумная сублимация.

c-Si – монокристаллический кремний.

CLEEFТ – метод раскола от боковой эпитаксиальной плёночной технологии.

$D$  – поправка на вариацию расстояния Земля – Солнце в течение года.

$d$  – межплоскостное расстояние в кристалле.

DC – магнетронное напыление при постоянном токе.

$D_n$  – коэффициент диффузии электронов.

$E$  – количество энергии; напряжённость электростатического поля.

$E_0$  – годовое количество солнечной энергии, падающей на квадратный метр горизонтальной площадки на входе в атмосферу.

$E_S$  – годовое количество солнечной энергии, падающей на квадратный метр горизонтальной площадки у поверхности Земли.

$E_{ph}$  – энергия падающего фотона.

$E_g$  – ширина запрещённой зоны.

$\delta E_{np}$  – энергия ионизации атомов примеси.

$e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл – элементарный электрический заряд.

ED – электроосаждение.



EDAX – энергетическая дисперсия рентгеновских лучей.

EDS – энергодисперсионная спектроскопия.

EELS – спектроскопия энергетических потерь электронов.

$F$  – плотность потока фотонов в единичном спектральном интервале.

$ff$  – коэффициент (фактор) заполнения или коэффициент формы вольт-амперной характеристики.

$g_n$  – скорость генерации электронов на единицу облучаемой поверхности.

$H$  – толщина квазинейтральной области  $p$ -базы.

$H'$  – полная толщина солнечного элемента.

$h$  – высота атмосферы.

$h = 6.63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – постоянная Планка.

$I$  – интенсивность излучения в единичном спектральном интервале.

$I_{SC}$  – ток короткого замыкания.

ИРЕ – соиспарение в линию.

ИТО – прозрачный проводящий оксид – смесь оксидов индия и олова.

$I_W$  – ток, протекающий через нагрузку в рабочем режиме.

$J$  – плотность тока.

$J_{SCR}$  – плотность тока носителей, рожденных внутри обедненного слоя.

$J_n$  – плотность тока электронов, рожденных в  $p$ -области и достигших ОПЗ.

$J_p$  – плотность тока сопротивления утечки; плотность тока дырок, рожденных в  $n$ -области и достигших ОПЗ.

$J_{dif}$  – плотность тока диффузии.

$J_d$  – плотность тока диода.

$J_{SC}$  – плотность тока короткого замыкания.

$J_M$  – плотность тока, соответствующего наибольшей мощности СЭ.

$J_{ph}$  – плотность фототока.

$J_0$  – плотность теплового тока  $p$ - $n$ -перехода (плотность тока насыщения).

$k$  – мнимая компонента показателя преломления.

$k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана.

$K$  – градус Кельвина.

КРФМ – силовая микроскопия с использованием зонда Кельвина.

$L$  – расстояние; глубина залегания  $p$ - $n$ -перехода.

ЛВИС – сканирующая лазерная микроскопия.

$L_n$  – диффузионная длина электронов в  $p$ -области.

$L_p$  – диффузионная длина дырок в  $n$ -области.

$L_T$  – длина переноса (трансферная длина).

$m$  – масса; расстояние, проходимое солнечными лучами в атмосфере.

MBE – метод эпитаксии молекулярных пучков.

MOCVD – осаждением металлоорганических паров.

mc-Si – микрокристаллический кремний.

$M_r$  – молярная масса.

$N_A^{ef}$   $x$  – распределение некомпенсированных акцепторов.

$N_D^{ef}$   $x$  – распределение некомпенсированных доноров.

$N_{погл}$  – число поглощённых фотонов.

$n$  – концентрация свободных электронов; действительная компонента показателя преломления.

$n_0$  – равновесная концентрация свободных электронов.

$\Delta n$  – количество избыточных электронов, возникающих в полупроводнике при поглощении света.

ODC – структура упорядоченно дефектного халькопирита.

OVC – структура с упорядоченными вакансиями.

$P$  – оптическая мощность облучения единицы поверхности СЭ; коэффициент прозрачности, характеризующий атмосферное поглощение.

PMТ – фотомножительная трубка.

PL – фотолюминисценция.

$p_0$  – равновесная концентрация свободных дырок.

$\Delta p$  – количество избыточных дырок, возникающих в полупроводнике при поглощении света.

$P_M$  – максимальная выходная мощность СЭ, отнесенная к площади его поверхности (точка наибольшей мощности на ВАХ).

$P_{np}$  – мощность излучения, прошедшего через кристалл.

$P_{отп}$  – мощность излучения, отражённого от поверхности кристалла.

$P_{погл}$  – мощность излучения, поглощённая кристаллом.

$P_{пад}$  – мощность излучения, падающего на кристалл.

$P_{эл}$  – электрическая мощность, вырабатываемая солнечным элементом при облучении.

$P(x)$  – мощность излучения на глубине  $x$  от поверхности кристалла.

$R$  – коэффициент отражения; электрическое сопротивление.

$R_p$  – параллельное сопротивление СЭ (сопротивление утечки).

$R_s$  – последовательное сопротивление СЭ; поверхностное сопротивление.

$R_{\odot}$  – расстояние от Земли до Солнца.

$R_c$  – радиус Солнца.

$R_{mk}$  – коэффициент отражения от тыльного контакта СЭ.

$r$  – коэффициент отражения в единичном спектральном интервале.

$r_0$  – удельное электрическое сопротивление.

SEM – сканирующая электронная микроскопия.

SPM – сканирующая зондовая микроскопия.

STM – сканирующая туннельная микроскопия.

STS – сканирующая туннельная спектроскопия.

SCM – Сканирующая ёмкостная микроскопия.

SIMS – масс-спектрометрия вторичных ионов.

$S_{акт}$  – площадь активной (доступной свету) поверхности СЭ.

$S_{общ}$  – площадь общей поверхности СЭ.

$S_n$  – скорость поверхностной рекомбинации электронов.

$T$  – коэффициент пропускания; термодинамическая (абсолютная) температура.

$T_n$  – температура подложки.

$T_{кип}$  – температура кипения.

$T_{пл}$  – температура плавления.

$T_{r\lambda}$  – коэффициент пропускания атмосферы на длине волны  $\lambda$  для молекулярного (рэлеевского) рассеяния.

$T_{a\lambda}$  – коэффициент пропускания атмосферы на длине волны  $\lambda$  для поглощения аэрозолями.

$T_{w\lambda}$  – коэффициент пропускания атмосферы на длине волны  $\lambda$  для поглощения парами воды.

$T_{o\lambda}$  – коэффициент пропускания атмосферы на длине волны  $\lambda$  для поглощения озоновым слоем.

$T_{i\lambda}$  – коэффициент пропускания атмосферы на длине волны  $\lambda$  для поглощения однородно-распределенными примесями других газов (см.  $T_{w\lambda}$  и  $T_{o\lambda}$ ).

TEM – просвечивающая электронная микроскопия.

tf-Si – тонкоплёночный кремний.

$U$  – напряжение на выходе СЭ.

$U_M$  – напряжение, соответствующее точке наибольшей мощности на ВАХ.

$U_{par}$  – напряжение смещения “в обратном направлении”.

$U_{OC}$  – напряжение холостого хода.

$U_P$  – падение напряжения на сопротивлении утечки.

$U_W$  – рабочее напряжение солнечного элемента.

$V_0$  – контактная разность потенциалов.

$V_T = \frac{kT}{e}$  – тепловой потенциал.

$W$  – ширина области пространственного заряда (ОПЗ).

$x_j$  – расстояние от фронтальной поверхности  $n$ -области до границы области пространственного заряда в  $n$ -области.

$x_n, x_p$  – расстояние от  $p$ - $n$ -перехода до границы ОПЗ в  $n$ - и  $p$ -областях, соответственно.

$y$  – атмосферное давление.

$y_0$  – нормальное атмосферное давление (101.3 кПа).

$Z$  – зенитный угол Солнца.

$Q$  – общая мощность, излучаемая Солнцем во всех диапазонах длин волн в окружающее пространство.

$\alpha$  – показатель поглощения.

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость.

$\varepsilon_0$  – электрическая постоянная.

$\varepsilon_{\nu,T}$  – спектральная плотность излучения.

$\Delta_{SO}$  – величина спин-орбитального расщепления валентной зоны в кубическом поле.

$\Delta_{CF}$  – величина расщепления, обусловленная кристаллическим полем при отсутствии спин-орбитального расщепления.

$\eta$  – эффективность преобразования энергии (КПД).

$\eta_{акт}$  – КПД по активной площади поверхности СЭ.

$\eta_{общ}$  – КПД по общей площади поверхности СЭ.

$\eta_{ph}$  – квантовый выход полупроводника.

$\lambda$  – длина волны излучения.

$\lambda_{cp}$  – красная граница фотоэффекта.

$\tau_\lambda$  – коэффициент поглощения в атмосфере, зависящий от длины волны.

$\sigma$  – общая проводимость полупроводника.

$\sigma_0$  – собственная (темновая) проводимость полупроводника.

$\sigma_{ph}$  – фотопроводимость полупроводника.

$\mu$  – коэффициент поглощения рентгеновского излучения.

$\mu_n, \mu_e$  – подвижность электронов.

$\mu_p$  – подвижность дырок.

$\nu$  – частота электромагнитных колебаний (падающего света).

$\nu_{zp}$  – красная граница фотоэффекта.

$\vartheta$  – угол высоты Солнца над горизонтом.

$\theta$  – угол падения рентгеновских лучей.

$\rho$  – плотность.

$\rho_C$  – специфическое контактное сопротивление.

$\Phi$  – общий поток энергии, излучаемый Солнцем во всех диапазонах длин волн в окружающее пространство.

$\Phi_0$  – плотность интегрального потока излучения Солнца на входе в атмосферу (солнечная постоянная).

$\Phi_{0\lambda}$  – спектральное распределение плотности мощности излучения Солнца на входе в атмосферу.

$\Phi_{\max}$  – плотность максимального интегрального потока излучения Солнца, падающего на горизонтальную площадку в полдень.

$\Phi_{d\lambda}$  – спектральное распределение плотности мощности прямого светового потока, достигающего земной поверхности для площадки, расположенной перпендикулярно направлению на Солнце.

$\Phi_{s\lambda}$  – спектральное распределение плотности мощности диффузно-рассеянного излучения.

$\Phi_{r\lambda}$  – спектральное распределение плотности мощности рэлеевского рассеяния.

$\Phi_{a\lambda}$  – спектральное распределение плотности мощности аэрозольного рассеяния.

$\Phi_{g\lambda}$  – спектральное распределение плотности мощности излучения, многократно отражённого между землей и воздухом.

$\Psi$  – электростатический потенциал.

$\text{\AA}$  – ангстрем ( $10^{10}$  м).

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Sims, R.E.H. Renewable energy: a response to climate change / R.E.H. Sims // *Solar Energy*. – 2004. – Vol. 76, - P. 9-17.
- 2 Sen, Z. Solar energy in progress and future research trends / Z. Sen // *Progress in Energy & Combustion Science*. – 2004. – Vol. 30. – P. 367-416.
- 3 Gremenok, V.F. Thin film solar cells based on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> / V.F. Gremenok // *Proceedings of the VI International Youth Environmental Forum "ECOBALTICA'2006"*, Saint-Petersburg, 27-29 June 2006 / SPbSPU; editors: M. Fiodorov [et al]. - St.-Petersburg, 2006. - P. 24-28.
- 4 McNelis, B. The Photovoltaic Business: Manufactures and Markets / B. McNelis // *Series on Photoconversion of Solar Energy*. - 2001. - Vol. 1. - P. 713-739.
- 5 Hamakawa, Y. Solar PV energy conversion and the 21<sup>st</sup> century's civilization / Y. Hamakawa // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – Vol. 74. – 2002. – P. 13-22.
- 6 Jager-Waldau, A. R&D roadmap for PV / A. Jager-Waldau // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vol. 451-452. – P. 448-454.
- 7 New and emerging developments in solar energy / D.Y. Goswami [et al] // *Solar Energy*. – 2004. – Vol. 76, - P. 33-43.
- 8 Photovoltaic materials, history, status and outlook / A. Goetzberger [et al] // *Material Science and Engineering*. - 2003. - Vol. 40. - P. 1-46.
- 9 Игнатищев, Р. Энергетическая и экспортная проблемы / Р. Игнатищев. - Минск – Могилёв: Палата представителей Национального собрания Республики Беларусь, 1997. - 45 с.
- 10 Kerr, R.A. Sun's role in warming is discounted / R.A. Kerr // *Science*. - 1995. - Vol. 268. - P. 28-29.
- 11 Overstraeten, R.Van. Physics, Technology and Use of Photovoltaics / R.Van. Overstraeten. – Bristol and Boston: Adam Hilger Ltd, 1986. – 278 p.
- 12 1997 Annual Report. - UNSW Photovoltaic Special Research Centre, University of New South Wales, Sidney, Australia. - 1997.
- 13 Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / edited by A. Luque, S. Hegedus. – John Wiley & Sons, 2003. – 1168 P.
- 14 Brenner, J.P. Photovoltaics in transit to significant role / J.P. Benner // *IEEE Spectrum*. – 1999. – Vol. 36, № 1. – P. 66-67.
- 15 Макарова, Е.А. Поток солнечного излучения / Е.А. Макарова, А.В. Харитонов, Т.В. Казачевская. – М.: Наука, 1991. – 396 с.
- 16 Spence, J.W. Fourier series representation of the position of the sun / J.W. Spencer // *Search*. – 1971. – Vol. 2, № 2. – P. 172.
- 17 Spectral Solar Radiation Data Base at SERI / C. Riordan [et al] // *Solar Energy*. 1989. – Vol. 42, № 1. – P. 67-69.
- 18 Kasten, F. Revised optical air mass tables and approximation formula / F. Kasten, A.T. Yong // *Applied Optics*. – 1989. – Vol. 28, № 22. – P. 4735-4738.

- 19 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.
- 20 Frisch, F. Shell enters the PV market: interview with Dr.F.Vahrenholt, member of the Board of Management of Deutsche Shell AG / F. Frisch // *Sun World.* – 1998. – Vol. 22, № 3. – P. 7-11.
- 21 Dollars from sense: the economic benefits of renewable energy. - US Department of Energy, 1997. - NREL Report No. 20505; DOE/GO-10097.
- 22 Sweet, W. Power & energy. Technology 1999 analysis & forecast / W. Sweet // *IEEE Spectrum.* – 1999. – Vol. 36, № 1. – P. 62–67.
- 23 Thin film solar cell technology in Germany / W. Diehl [et al] // *Surface & Coating Technology.* – 2005. – Vol. 193, № 1-3. – P. 339-334.
- 24 Rannels, J.E. PV today - industry profile / J.E. Rannels // *Sun World.* – 1998. – Vol. 22, № 3. – P. 4-7.
- 25 Japan programs on novel concepts in PV / M. Yamaguchi [et al] // *ФТП.* - 2004. - Т. 38, вып.8. – С. 994-999.
- 26 Green, M.A. Photovoltaics: technology overview / M.A. Green // *Energy Policy.* – 2000. – Vol. 28, № 14. – P. 989-998.
- 27 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.
- 28 Million Solar Roofs. US Department of Energy. - 1997. NREL Report Numbers: FS-520-23730; DOE/GO-10097-504.
- 29 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.
- 30 Hänel, A. Germany's largest solar initiative leads PV market expansion / A. Hänel [et al] // *Proceedings of the 2nd World Conf. & Exhib. Photovolt. Solar Energy, Vienna, 6-10 July 1998 / München: WIP, 1998.* - P. 375-381.
- 31 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.
- 32 Imenes, A.G. A new strategy for improved spectral performance in solar power plants / A.G. Imenes [et al] // *Solar Energy.* - 2006. – Vol. 80, № 10. P. 1263-1269.
- 33 Roedem, B. Thin-film PV module review: Changing contribution of PV module technologies for meeting volume and product needs / B. Roedem // *Refocus.* – 2006. – Vol. 7, № 4. – P. 34-39.
- 34 Mints, P. PV – the story so far how is the PV industry progressing in its bid to be considered mainstream? / P. Mints // *Refocus.* – 2006. – Vol. 7, № 6. – P. 34-36.
- 35 Колтун, М.М. Оптика и метрология солнечных элементов / М.М. Колтун. – М.: Наука, 1984. – 280 с.

- 36 Зи, С. Физика полупроводниковых приборов: в 2 т. / С. Зи; пер. с англ. В.А. Гергея, В.В. Ракитина; под ред. Р.А. Суриса. – М.: Мир, 1984. – Т. 2. – 456 с.
- 37 Васильев, А.М. Полупроводниковые фотопреобразователи / А.М. Васильев, А.П. Ландсман. – М.: Сов. радио, 1971. – 248 с.
- 38 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.
- 39 Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing / C.A. Gueymard [et al] // Solar Energy. - 2002. - Vol. 73. - P. 443-467.
- 40 Terrestrial Photovoltaic Measurement Procedures, Technical Memorandum 73702, NASA, Cleveland, Ohio, 1977.
- 41 Зверева, С.В. В мире солнечного света / С.В. Зверева. - Л.: Гидрометеоиздат, 1988. – 160 с.
- 42 Фаренбрех, А. Солнечные элементы: теория и эксперимент / А. Фаренбрех, Р. Бьюб; пер. с англ. под ред. М.М. Колтуна. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
- 43 Мартынов, В.Н. Полупроводниковая оптоэлектроника / В.Н. Мартынов, Г.И. Кольцов. – М.: МИСИС, 1999. – 400 с.
- 44 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.
- 45 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.
- 46 Сердюк, В.В. Фотоэлектрические процессы в полупроводниках / В.В. Сердюк, Г.Г. Чемересюк, М. Терек. – Киев – Одесса: Вища школа, 1982. – 151 с.
- 47 Andersson, B.A. Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics / B.A. Andersson // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2000. - Vol. 8. - P. 61-76.
- 48 Birkmire, R.W. Compound polycrystalline solar cells: Recent progress and Y2K perspective / R.W. Birkmire // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 2001. – Vol. 65. – P. 17-28.
- 49 A new silicon *p-n* junction photocell for converting solar radiation into electrical power / D.M. Chapin [et al] // J. Appl. Phys. – 1954. – Vol. 25, № 5. – P. 676-677.
- 50 Thin-film silicon solar cells: a review and selected trends / A.V. Shah [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 1995. - Vol. 38. - P. 501-520.
- 51 Bonnet, D. Cadmium Telluride-Material for Thin Film Solar Cells // D. Bonnet, P.V. Meyers // J. Mater. Res. – 1998. – Vol. 13, № 10. – P. 2740-2753.
- 52 Photovoltaic technology: the case for thin-film solar cells / A.V. Shah [et al] // Science. - 1999. - Vol. 285. - P. 692-698.



- 53 Meyer, P.V. Technical and Economic Optimization for CdTe PV at the Turn of the Millennium // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. – 2000. – Vol. 8. – P. 161–169.
- 54 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.
- 55 CIS-based thin-film photovoltaic modules: potential and prospects / B. Dimmler [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2002. - Vol. 10. - P. 149–157.
- 56 Progress and outlook for high-efficiency crystalline silicon solar cells / M.A. Green [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2001. – Vol. 65. – P. 9-16.
- 57 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.
- 58 Siebentritt, S. Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells / S. Siebentritt // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 403-404. – P. 1–8.
- 59 Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells / J. Meier // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 451–452. P. 518–524.
- 60 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.
- 61 Бордина, Н.М. Определение параметров вольтамперной характеристики фотопреобразователя / Н.М. Бордина, А.К. Зайцева, В.Н. Стрельцова // Гелиотехника. – 1977. – №1. – С. 17–23.
- 62 О корректности различных методов определения последовательного сопротивления фотодиодных структур / А.П. Горбань [и др.] // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1991. – № 19. – С. 85–90.
- 63 Евдокимов, В.М. Расчёт последовательного и шунтирующего сопротивлений по вольтамперной характеристике солнечного элемента / В.М. Евдокимов // Гелиотехника. – 1972. – № 6. – С. 16–22.
- 64 Burgelman, M. Calculation of CIS and CdTe module efficiencies / M. Burgelman, A. Niemegeers // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1998. – Vol. 51. – P. 129-143.
- 65 Sites, J.R. Quantification of losses in thin-film polycrystalline solar cells / J.R. Sites // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2003. – Vol. 75. – P. 243–251.
- 66 Determination of solar cell parameters from its current-voltage and spectral characteristics / M.Tivanov [et al] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2005. – Vol. 87. – P. 457–465.
- 67 Багавин, В.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур / В.В. Багавин, Ю.А. Концевой, Ю.В. Федорович. – М.: Радио и связь, 1985. – 264 с.

- 68 Емкость и электропроводность полупроводниковых структур на переменном токе / Н.А. Поклонский [и др.]. – Минск: Белгосуниверситет, 1997. – 62 с.
- 69 Каган, М.Б. Определение рекомбинационных параметров и глубины залегания *p-n*-перехода в полупроводниковых фотоэлементах / М.Б. Каган, Т.Л. Любашевская // Гелиотехника. – 1968. – № 4. – С. 11–15.
- 70 Диагностика кремниевых пластин по параметрам и тепловому излучению элементов солнечных батарей / Ю.А. Концевой [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2000. – Т. 66, № 10. – С. 32–33.
- 71 Субашиев, В.К. Определение рекомбинационных постоянных и глубины залегания *p-n*-перехода из спектральных характеристик фотоэлементов / В.К. Субашиев, Г.Б. Дубровский, В.А. Петрусевич // Физика Твёрдого Тела. – 1960. – Т. 2, № 8. – С. 1978–1980.
- 72 Дубровский, Г.Б. Определение основных параметров фотоэлементов с *p-n* переходом по спектральным характеристикам / Г.Б. Дубровский // Заводская лаборатория. – 1961. – Т. 26, № 10. – С. 1187–1191.
- 73 Евдокимов, В.М. Определение параметров неосновных носителей в полупроводниковых фотоэлементах по кривой спектральной чувствительности / В.М. Евдокимов // Гелиотехника. – 1972. – № 3. – С. 32–38.
- 74 Kazmerski, L.L. Photovoltaics: A review of cell and module technologies / L.L. Kazmerski // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 1997. – Vol. 1, № 1,2. – P. 71–170.
- 75 Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики / С. Фонаш [и др.]; под ред. Т. Коутса, Дж. Микина. – М.: Мир, 1988. – 306 с.
- 76 Schock, H.W. Thin film photovoltaics / H.W. Schock // Applied Surface Science. – 1996. – № 92 – P. 606–616.
- 77 Solar cell efficiency tables (version 19) / M.A. Green [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2002. - Vol. 10. - P. 55–61.
- 78 Solar cell efficiency tables (version 22) / M.A. Green [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2003. - Vol. 11. - P. 347–352.
- 79 Solar cell efficiency tables (version 26) / M.A. Green [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2005. - Vol. 13. - P. 387–392.
- 80 Solar cell efficiency tables (version 27) / M.A. Green [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2006. - Vol. 14. - P. 45–57.
- 81 CdTe Solar Cell in a Novel Configuration / A.N. Tiwari [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2004. - V.12. - P. 33–38.
- 82 Khrypunov, G.S. Development thin film solar cells on CdS/CdTe/ITO base / G.S. Khrypunov // Functional Materials. - 2005. - V. 12, № 3. - P. 1–4.
- 83 Morales-Acevedo, A. Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives / A. Morales-Acevedo // Solar Energy. - 2006. – Vol. 80, № 6. – P. 675–681.
- 84 Progress towards 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se polycrystalline thin-film solar cell / M.A. Contreras // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. – 1999. – Vol. 7. – P. 311–316.

- 85 Characterising superstrate CIS solar cells with electron beam induced current / J. Rechid [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 198-202.
- 86 Rau, U. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction solar cells - recent achievements, current understanding and future challenges / U. Rau, H.W. Schock // *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*. - 1999. - Vol. A 69. - P. 131-147.
- 87 Rau, U. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells / U. Rau, H.W. Schock // *Series on Photo-conversion of Solar Energy*. - 2001. - Vol. 1. - P. 277-345.
- 88 A 21.5% efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film concentrator solar cell / J.S. Ward [et al] // *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* - 2002. - Vol. 10. - P. 41-46.
- 89 Steps toward industrialization of Cu-III-VI<sub>2</sub> thin-film solar cells: a novel full in-line concept / L.X. Shaoa [et al] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2003. – Vol. 64. – P. 1505–1509.
- 90 Single source precursors for fabrication of I-III-VI<sub>2</sub> thin-film solar cells via spray CVD / J.A. Hollingsworth [et al] // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 431-432, № 1-2. – P. 63-67.
- 91 Moudakir, T. CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>S<sub>2</sub> wide gap absorber grown by close-spaced vapor transport / T. Moudakir, K. Djessas, G. Masse // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – Vol. 270. – P. 517-526.
- 92 Alberts, V. Band gap engineering in polycrystalline Cu(In, Ga)(S, Se)<sub>2</sub> chalcopyrite thin films / V. Alberts // *Materials Science and Engineering*. – 2004. – Vol. B107. – P. 139-147.
- 93 Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition / D. Lincot [et al] // *Solar Energy*. – 2004. – Vol. 77. P. 725-737.
- 94 New technologies for CIGS photovoltaics / A.E. Delahoy [et al] // *Solar Energy*. – 2004. - Vol. 77. - P. 785-793.
- 95 Why CuInGaSe<sub>2</sub> and CdTe polycrystalline thin film solar cells are more efficient than the corresponding single crystal ? / A. Bosio [et al] // *Cryst. Res. Technol.* – 2005. – Vol. 40, No. 10-11. – P. 1048 – 1053.
- 96 Flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells for space application / K. Otte [et al] // *Thin Solid Films*. 2006. - Vol. 511-512. - P. 613-622.
- 97 Shay, J.L. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications / J.L. Shay, J.H. Wernick. - New York: Pergamon Press, 1975. - 244 p.
- 98 Wagner, S. Chalcopyrites / S. Wagner // *Topics in Appl. Phys.* - 1977. - Vol. 17. - P. 171-196.
- 99 Solar cells based on CuInSe<sub>2</sub> and related compounds: Materials and device properties and processing / V. Nadenau [et al] // *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* – 1995. – Vol. 3. – P. 363-382.
- 100 Bodegård, M. Growth of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film by coevaporation using alkaline precursors / M. Bodegård, K. Cranoth, L. Stolt // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 9-16.
- 101 Milnes, A.G. Heterojunction and metal-semiconductor junctions / A.G. Milnes, D.L. Feucht. – Academic Press: New York, 1972. – 432 p.

- 102 Майселл, Л. Технология тонких пленок: справочник: в 2 т. / Л. Майссел, Р. Глэнг. - М.: Советское радио, 1977. - Т. 1. - 686 с.
- 103 Ghosh, B. A novel back-contacting technology for CuInSe<sub>2</sub> thin films / B. Ghosh, D.P. Chakraborty, M.J. Carter // *Semicon. Sci. Technol.* - 1996. - Vol.11. - P.1358-1362.
- 104 Moons, E. Ohmic contacts to p-CuInSe<sub>2</sub> crystals / E. Moons, T. Engelhard, D. Cahen // *Journal of Electronic Materials.* - 1993. - Vol. 22, №3. - P. 275-280.
- 105 Metal contacts to CuInSe<sub>2</sub> / R.J. Matson [et al] // *Solar Cells.* - 1984. - Vol. 11. - P. 301-306.
- 106 Горюнова, Н.А. Химия алмазоподобных полупроводников / Н.А. Горюнова. - Л.: Изд-во. Ленингр. ун-та, 1963. - 240 с.
- 107 Бергер, Л.И. Тройные алмазоподобные полупроводники / Л.И. Бергер, В.Д. Прочухан. - М.: Металлургия, 1968. - 151 с.
- 108 Горюнова, Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники / Н.А. Горюнова. - М.: Советское радио, 1968. - 264 с.
- 109 Abrahams, S.C. Piezoelectric-nonlinear distribution in A<sup>I</sup>B<sup>III</sup>C<sup>V1</sup><sub>2</sub> and A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sup>V2</sup> - type chalcopyrites / S.C. Abrahams, Bernstein J.L. // *J. Chem. Phys.* - 1973. - Vol. 59, № 10. - P. 5415-5422.
- 110 Robbins, M. Solid solution formation in the systems CuM<sup>III</sup>X<sub>2</sub> - AgM<sup>III</sup>X<sub>2</sub> where M<sup>III</sup> - In,Ga; X - S, Se, Te / M. Robbins, J.C. Philips, V.C. Lambrecht // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1973. - Vol. 7, № 7. - P. 1205-1209.
- 111 Gorynova, N.A. Energy band structure of ternary diamond-like A<sup>2</sup>B<sup>4</sup>C<sup>5</sup><sub>2</sub> - type semiconductors / N.A. Gorynova, A.S. Poplavnoi, V.A. Chalgyshev // *Phys. Stat. Sol.* - 1970. - Vol. 39, № 1. - P. 9-12.
- 112 Morgan, D.J. Energy Band Structure of Semiconductor with the Space D<sub>2d</sub> / D.J. Morgan // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1970. - Vol. 48, № 2. - P. 771-779.
- 113 Shay, J.L. *P-d* hybridization on the valence bands of I-III-VI<sub>2</sub> compounds / J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper // *Phys. Rev. B.* - 1972. - Vol. 5, № 10. - P. 5003-5005.
- 114 Shay, J.L. Energy band structure of I-III-VI<sub>2</sub> semiconductors / J.L. Shay, B. Tell // *Surf. Science.* - 1973. - Vol. 37. - P. 748-762.
- 115 Shay, J.L. Schiavone L.M. Electronic structure of AgInSe<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub> / J.L. Shay, B.Tell, H.M. Kasper // *Phys. Rev. B.* - 1973. - Vol. 7, № 10. - P. 4485-4490.
- 116 Tell, B. Aspects of the band structure of CuGaS<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub> / B.Tell, P.M. Bridenbaugh // *Phys. Rev. B.* - 1975. - Vol. 12, № 8. - P. 3330-3335.
- 117 Поплавной, А.С. Структура энергетических зон CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, CuInTe<sub>2</sub> / А.С. Поплавной, Ю.И. Полыгалов, А.И. Ратнер // *Изв. ВУЗов.* - 1976. - № 6. - С. 7-12.
- 118 Jaffe, J.E. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub> / J.E. Jaffe, A. Zunger // *Phys. Rev. B.* - 1983. - Vol. 28, № 10. - P. 5822-5847.

- 119 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.
- 120 Jaffe, J.E. Theory of the band-gap anomaly in ABC<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors / J.E. Jaffe, A. Zunger // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 29, № 1. – P. 1882–1906.
- 121 Shileika, A. Energy band structure of chalcopyrite semiconductors / A. Shileika // Inst. Phys. Conf. Ser. – 1977. – № 35. – P. 129–138.
- 122 Fishman, G. Structure of the  $d$  level and  $p$ - $d$  coupling in I-III-VI<sub>2</sub> chalcopyrite compounds / G. Fishman, B. Sermage // Phys. Rev. B. – 1978. – Vol. 18, № 2. – P. 7099–7103.
- 123 Thwaites, M.J. The observation of a direct energy band gap CuInTe<sub>2</sub> single crystals using electroreflectance techniques / M.J. Thwaites, R.D. Tomlinson, M.J. Hampshire // Sol. St. Commun. – 1977. – Vol. 23, № 12. – P. 905–906.
- 124 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.
- 125 Excitonic structure of CuGaS<sub>2x</sub>Se<sub>2(1-x)</sub> and CuAlS<sub>2x</sub>Se<sub>2(1-x)</sub> / N. Yamamoto [and others] // Japan J. Appl. Phys. – 1977. – Vol. 16, № 10. – P. 1817–1822.
- 126 Yamamoto, N. Temperature dependence of tetragonal distortion and crystal field splitting in CuGaS<sub>2</sub> / N. Yamamoto, H. Horinaka, T. Miyanchi // Japan J. Appl. Phys. – 1979. – Vol. 18, № 2. – P. 255–259.
- 127 Bodnar, I.V. Composition dependence of the band gap of CuInS<sub>2x</sub>Se<sub>2(1-x)</sub> / I.V. Bodnar, B.V. Korzun, A.I. Lukomskii // Phys. Stat. Sol. (b). – 1981. – Vol. 105, № 2. – P. K143–K145.
- 128 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.
- 129 Medvedkin, D.A. Optical band gap absorption in CuInSe<sub>2</sub> / D.A. Medvedkin, Yu.V. Rud, M.A. Tairov // Phys. Stat. Sol. (b). – 1987. – Vol. 144, № 2. – P. 809–816.
- 130 Медведкин, Г.А. Полупроводниковые кристаллы фотоприемников линейно-поляризованного излучения / Г.А. Медведкин, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. – Ташкент: ФАН, 1992. – 296 с.
- 131 Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник: / под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева. – М.: Наука, 1979. – 340 с.
- 132 Preparation of CuIn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> thin film by sulfurization and selenization / T. Ohashi [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1998. – № 50 – P. 37–42.
- 133 Sequential process for the deposition of polycrystalline Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> thin films: Growth mechanism and devices / T. Walter [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1996. – Vol. 41-42. – P. 355–372.

- 134 Tiwari, A.N. Analysis of the photovoltaic properties of sprayed  $\text{CuInS}_2/\text{SnO}_x/\text{F}$  solar cells / A.N. Tiwari, D.K. Pandya, K.L. Chorpa. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1987. – Vol. 15. – P. 121–133.
- 135 High efficiency graded bandgap thin film polycrystalline  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -based solar cells / M.A. Contreras [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1996. – Vol. 41-42. – P. 241–246.
- 136 Nadenau, V. Growth of  $\text{CuInTe}_2$  polycrystalline thin film / V. Nadenau, T. Walter, H.W. Schock // *J. Crystal Growth*. – 1995. – Vol. 146. – P. 251–255.
- 137 Patel, S.M. Growth of  $\text{AgInSe}_2$  thin film / S.M. Patel, A.D. Patel // *Thin Solid Films*. – 1993. – Vol. 131. – P. 53–58.
- 138 Weir, R.D. Growth and annealing of  $\text{AgInSe}_2$  thin films / R.D. Weir, P.E. Jessop, B.K. Garside // *Can. J. Phys.* – 1987. – Vol. 65. – P. 1033–1036.
- 139 Optical properties of  $\text{CuAlX}_2$  ( $\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$ ) thin films obtained by annealing of copper, aluminum and chalcogen layers sequentially deposited / C.O. El Moctar [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 371. – P. 195–200.
- 140 Schumann, B. Epitaxial layers of  $\text{CuInSe}_2$  / B. Schumann, A. Tempel, G. Kühn // *Solar Cells*. – 1986. – Vol. 16. – P. 43–63.
- 141 Thin films of  $\text{CuInSe}_2$  produced by rf-sputtering with intentional oxygen doping. T. Yamaguchi [et al] // *J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 69, № 11. – P. 7714–7719.
- 142 Bodnar, I.V. Preparation and properties of laser-evaporated  $\text{CuGa}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Se}_2$  thin films / I.V. Bodnar, V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya // *Thin Solid Films*. – 1992. - Vol. 207. – P. 54-56.
- 143 Зарецкая, Е.П. Пленки  $\text{CuInSe}_2$ , полученные лазерным испарением в среде кислорода / 6Е.П. Зарецкая, В.Ф. Гременок, И.А. Викторов // *ЖПС*. - 1994. -Т. 61, № 5-6. - С. 455-459.
- 144 Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  films and devices // U. Rau [et al] // *J. Appl. Phys.* - 1999. - Vol. 86. - P. 497-505.
- 145 Air-annealing effects on polycrystalline  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  heterojunctions / U. Rau [et al] // *Solid State Phenomena*. - 1999. - Vol. 67-68. - P. 409-414.
- 146 Noify, R., Powell R., Matson R.J. On the effect of stoichiometry and oxygen on the properties of  $\text{CuInSe}_2$  thin films and devices // *Solar Cells*. - 1987.- Vol. 21.- P. 55-63.
- 147 Structure and properties of high efficiency  $\text{ZnO}/\text{CdZnS}/\text{CuInGaSe}_2$  solar cells / W.E. Devaney [et al] // *IEEE Transaction on Electron Devices*. – 1990. – Vol. 37, № 2. – P. 428–432.
- 148 Studies of the growth mechanism of polycrystalline  $\text{CuInSe}_2$  thin films prepared by sequential process / S. Zweigart [et al] // *J. Crystal Growth*. – 1995. – Vol. 146. – P. 233–238.
- 149 Heteroepitaxy and characterization of  $\text{CuInSe}_2$  on  $\text{GaAs}(001)$  / S. Niki [et al] // *J. Crystal Growth*. – 1995. – Vol. 150. – P.1201–1205.

- 150 Flash evaporation of chalcogenide thin films / J.M. Merino [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 22–27.
- 151 Yamaguchi, T. Thin films prepared by RF sputtering from various compositional targets / T.Yamaguchi, J. Matsufura, A.Yoshida // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. –1992. – Vol. 27. – P. 25–35.
- 152 Novel approach to the chemical bath deposition of chalcogenide semiconductors / D.S. Boyele [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 150–154.
- 153 Basol, B.M. Low cost techniques for the preparation of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> absorber layers / B.M.Basol // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 514–519.
- 154 Guillen, C. Improvement of the optical properties of electrodeposited CuInSe<sub>2</sub> thin films by thermal and chemical deposition / C. Guillen, J. Herrero // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1998. – Vol. 43. – P. 47–57.
- 155 Stanbery, B.J. Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices / B.J. Stanbery // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. - 2002. - Vol. 27, № 2. - P. 73-117.
- 156 Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> thin-film solar cells. K. Ramanathan [et al] // *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* - 2003. - Vol. 11. - P. 225–230.
- 157 Development of high-efficiency CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> thin film solar cells by selenization with elemental Se vapor in vacuum. K. Kishiya [et al] // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 34, № 1. – P. 54–60.
- 158 Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> polycrystalline thin films by two-stage selenization process using H<sub>2</sub>Se-Ar gas / V. Alberts [et al] // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 31. – P. 2869–2876.
- 159 Kristensen, R.D.L. Flash evaporation of CuInSe<sub>2</sub> films / R.D.L. Kristensen, S.N. Sahu, D. Haneman // *Solar Energy Materials and Solar Cells* – 1988. – Vol. 17. – P. 329–345.
- 160 Fabrication of CuInSe<sub>2</sub> films and solar cells by the sequential evaporation of In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Cu<sub>2</sub>Se binary compounds / S.C. Park [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2001. - Vol. 69. – P. 99-105.
- 161 Sakata, H. Optical and electrical properties of flash-evaporated amorphous CuInSe<sub>2</sub> films / H. Sakata, H. Ogawa // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2000. - Vol. 63. – P. 259-265.
- 162 Structural study of flash evaporated CuInSe<sub>2</sub> thin films / A.A.S. Akl [et al] // *Vacuum*. – 2001. - Vol. 61. – P. 75-84.
- 163 Properties of flash evaporated chalcopyrite absorber films and solar cells / M. Klenk [et al] // *Thin Solid Films*. – 2001. - Vol. 387. – P. 47-49.
- 164 Preparation of device quality chalcopyrite thin films by thermal evaporation of compound materials / M. Klenk [et al] / *Semicond. Sci. Technol.* – 2002.- Vol. 17. – P. 435-439.

- 165 Issues on the chalcopyrite/defect-chalcopyrite junction model for high-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells / M. Contreras [et al] // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 63, № 13. – P. 1824–1826.
- 166 Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> polycrystalline thin films by two-stage selenization processes using H<sub>2</sub>Se-Ar gas / V. Alberts [et al] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1998. – Vol. 31. – P. 2869–2876.
- 167 Development of high-efficiency CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> thin film solar cells by selenization with elemental Se vapor in vacuum / K. Kyshiyu [et al] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 37. – P. 54–56.
- 168 Growth of CuInSe<sub>2</sub> thin films by high vapor Se treatment of co-sputtered Cu-In alloy in a graphite container / F.O. Adurodija [and others] // Thin Solid Films. – 1999. – № 338. – P.13–19.
- 169 Adurodija, F.O. Synthesis and characterization of CuInSe<sub>2</sub> thin films from Cu, In and Se stacked layers using a close graphite box / F.O. Adurodija, M.J. Carter, R. Hill // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1996. – Vol. 40. – P. 359–369.
- 170 Dhere, N.G. CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> thin film solar cells by two-selenizations process using Se vapor / N.G. Dhere, R.W. Lynn // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1996. – Vol. 41-42. – P. 271-279.
- 171 Optical characterisation of high-quality CuInSe<sub>2</sub> thin films synthesised by two-stage selenisation process / A.V. Mudry [et al] // Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 431-432. – P. 193-196.
- 172 Fabrication of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Films by Selenization Process for Solar Cells / V.F. Gremenok [et al] // International Scientific Journal for Alternative Energy Ecology. – 2004. – № 5 (15). – P. 39-43.
- 173 Preparation of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells by two-stage selenization processes using N<sub>2</sub> gas / V.F. Gremenok [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2005. – Vol. 89, № 1-2. – P. 129-137.
- 174 Shön, J.H. Structural and optical characterization of polycrystalline CuInSe<sub>2</sub> / J.H. Shön, V. Alberts, E. Bucher // Thin solid films. – 1997. – Vol. 301. – P. 115–121.
- 175 Ohashi, T. Preparation of CuIn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> thin films by sulfurization and selenization / T. Ohashi [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1998. – Vol. 50, № 1. – P. 37-42.
- 176 Liu, C.P. Preparation and characterization of CuInS<sub>2</sub> thin films completely converted from CuInSe<sub>2</sub> by sulfurization / C.P. Liu, B.H. Tseng // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 480-481. – P. 50-54.
- 177 Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V-VII групп / под ред. И. Филова. – Л.: Химия, 1989. – 340 с.
- 178 Production of high quality CuInSe<sub>2</sub> thin film from magnetron sputtered ultra-thin Cu-In multilayers / F.O. Adurodija [et al] // Journal of Materials Science Letters. – 1996. – Vol. 15. – P. 478–481.



- 179 Структурные характеристики плёнок  $\text{CuInSe}_2$ , полученных методом двухступенчатой селенизации слоёв Cu-In / Е.П. Зарецкая [и др.] // Доклады НАН Беларуси. – 2000. – Т. 44, № 5. – С. 44–48.
- 180 Formation of  $\text{CuInSe}_2$  thin films by thermal diffusion of selenium into Cu-In layers / V.F. Gremenok [et al] // Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, 22-26 October 2001 / Munich, 2001. - P. 1086-1089.
- 181 Способ получения халькопиритных  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  или  $\text{CuGaSe}_2$  тонких пленок: пат. 5894 Респ. Беларусь, МПК7 Н 01 L 31/18 / Ф.В. Курдесов, В.Б. Залесский, В.И. Ковалевский, В.Ф. Гременок; заявитель ГНУ Ин-т электрон. НАН Беларуси - № а 20010307; заявл. 02.04.01; опубл. 30.03.04 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2004. – № 1. – С. 208.
- 182 Способ получения халькопиритных  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  тонких плёнок: пат. 2212080 Россия, МПК7 Н 01 L 31/18 / Ф.В. Курдесов, В.Б. Залесский, В.И. Ковалевский, В.Ф. Гременок; заявитель ГНУ Ин-т электрон. НАН Беларуси - № 2001130947; заявл. 16.11.01; опубл. 10.09.03 // Официальный бюл. / Российское агенство по пат. и товар. знак. - 2003. - № 25 (III ч.).- С. 587.
- 183 Способ получения плёнок твердых растворов  $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_x\text{In}_x\text{VI}_2$ : пат. 7739 Респ. Беларусь, МПК7 Н 01 L 31/18 / В.Ф. Гременок, Е.П. Зарецкая, В.Б. Залесский; заявитель ГНУ Ин-т физ. тверд. тела и полупр. НАН Беларуси - № а 20030307; заявл. 10.04.03; опубл. 30.03.06 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2006. – № 1. – С. 141.
- 184 Получение и исследование пленок  $\text{CuInSe}_2$  для солнечных элементов многокристалльных модулей / В.Б. Залесский [и др.] // Новые технологии изготовления многокристалльных модулей: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 25-29 сентября 2000 г. / БГУИР; редкол.: М.П. Батура [и др.]. - Минск, 2000. - С. 30-33.
- 185 Свойства пленок  $\text{CuInSe}_2$ , полученных селенизацией слоев Cu-In / Е.П. Зарецкая [и др.] // ЖТФ. - 2000. – Т. 70, вып. 10. – С. 141-142.
- 186 Properties of  $\text{CuInSe}_2$  polycrystalline thin films prepared by selenization of co-sputtered Cu-In alloys / E.P. Zaretskaya [et al]// Polycrystalline Semiconductors VI: scien. art. / Scitec Publ.; edited by O. Bonnaund. - Switzerland, 2001. - P. 287-292.
- 187 Залесский, В.Б. Синтез  $\text{CuInSe}_2$  светопоглощающих слоёв в квазизамкнутой системе в потоке инертного газа / В.Б. Залесский, Ф.В. Курдесов, В.Ф. Гременок // Высокие технологии в промышленности России: материалы VII Междунар. науч.-техн. конф., Москва, 29-30 июня 2001 г. / Цехномаш; редкол.: В.В. Лунин [и др.]. - Москва, 2001. - С. 87-91.
- 188 Optical characterisation of high-quality  $\text{CuInSe}_2$  thin films synthesised by two-stage selenisation process / A.V. Mudry [et al] // Thin Solid Films. - 2003. - Vol. 431-432. - P. 193-196.

- 189 Influence of the growth temperature on the structural quality of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  and  $\text{CuInSe}_2$  thin films for solar cells applications / M.V. Yakushev [et al] // *Thin Solid Films.* – 2004. – Vol. 451-452. – P. 133-136.
- 190 Влияние условий синтеза на свойства пленок  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  / Е.П. Зарецкая [и др.] // Актуальные проблемы физики твердого тела: материалы Междунар. науч. конф., Минск, 26–28 Октября 2005 г.; в 2 т. / Изд. Центр БГУ; редкол.: Н.М. Олехнович [и др.]. – Минск, 2005. – Т. 1. – С. 452-455.
- 191 Formation of  $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$  thin film by thermal diffusion of sulfur and selenium vapors into Cu-In alloy within a closed graphite container / F. Adurodiya [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 1999. – Vol. 50. – P. 287–297.
- 192 Preparation of  $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  thin film by sulfurization and selenization / T. Ochashi [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 1998. – Vol. 50. – P. 37–42.
- 193 Structural, electrical, and optical properties of  $\text{CuGaSe}_2$  rf sputtered thin films / J. Martil [et al] // *J. Appl. Phys.* – 1990. – Vol. 68, №1. – P. 189–194.
- 194 Yamaguchi, T. Structural properties of  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  thin films prepared by Rf sputtering / T. Yamaguchi, J. Matsufusa, A. Yoshida // *J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 72, № 12. – P. 5657–5662.
- 195  $\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$  junction fabricated by DC magnetron sputtering of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{In}_2\text{Se}_3$  / J.H. Ermer [et al] // *Solar Inc., IEEE.* – 1985. – Vol. 68. – P. 1655-1658.
- 196 Thornton, J.A. Fundamental processes in sputtering of relevance to the fabrication of thin film solar cells / J.A. Thornton // *Solar Cells.* – 1987. – Vol. 21. – P. 41–54.
- 197 Properties of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  prepared by electrodeposition / L.Thouin [et al] // *J. Electroanal. Chem.* – 1994. – 374, 81.
- 198 Qui, X. Heterojunctions cells on electrodeposited  $\text{CuInSe}_2$  films / X. Qui, I. Shih // *Solar Energy Mater.and Solar Cells.* – 1987. – Vol. 15. – P. 219–223.
- 199 Preparation and structure of annealed  $\text{CuInSe}_2$  electrodeposited films / E. Tzvetkova [et al] // *Thin Solid Films.* – 1997. – № 317. – P. 101–106.
- 200 CIS and CIGS based photovoltaic structures developed from electrodeposited precursors / P.J. Sebastian [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 1999. – Vol. 59. – P. 125–135.
- 201 Growth phases during electrochemical selenization of vacuum deposited CuIn layers for the formation of semiconducting  $\text{CuInSe}_2$  films / A.C. Rastogi [et al] // *Thin Sold Films.* – 1999. – № 357. – P. 179–188.
- 202 Savadogo, O. Chemically and electrochemically deposited thin films for solar energy materials / O. Savadogo // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 1998. – Vol. 52. – P. 361–388.
- 203  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  based photovoltaic structure by electrodeposition and processing / E. Calixto [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* – 1998. – Vol. 55. – P. 23–29.

- 204 Photovoltaic windows by chemical bath deposition / J. Herrero [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 28–33.
- 205  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  –based photovoltaic cells from electrodeposited and chemical bath deposited precursors / R.N. Bhattacharya [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1998. – Vol. 55. – P. 83–94.
- 206 15,4 %  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  –based photovoltaic cells from solution-based precursor films / R.N. Bhattacharya [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 396–399.
- 207 Study of polycrystalline  $\text{CuGaSe}_2$  thin films deposited by MOCVD onto ZnO substrates / G. Orsal [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 135–139.
- 208 Bougnot, J. Chemical spray pyrolysis of  $\text{CuInSe}_2$  thin films / J. Bougnot, S. Duchemin, M. Savelli // *Solar Cells*. – 1986. – Vol. 16. – P. 221–236.
- 209 Reddy, K.T.R. Structural properties of  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  thin films deposited by spray pyrolysis / K.T.R. Reddy, R.B.V. Chalapathy // *J. Cryst. Res Technol.* – 1999. – Vol. 34, № 1. – P. 127–132.
- 210 Reddy, K.T.R. Preparation and properties of sprayed  $\text{CuGa}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{Se}_2$  thin films / K.T.R. Reddy, R.B.V. Chalapathy // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1998. – Vol. 500. – P. 19–24.
- 211 Safarman, W.N. Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$  films and devices / W.N. Safarman, J. Zhu // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 473–477.
- 212 Growth of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin films by coevaporation using alkaline precursors / M.B. Ard [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 9-16.
- 213 Шука А.Л. Получение тонких пленок с помощью лазерного излучения / А.Л. Шука // *Зарубежная электронная техника*. - 1973. - Т. 72, № 24. - С. 38-65.
- 214 Лазерное напыление тонких пленок / А.Н. Пилянкевич [и др.]. - Киев, 1980. - 84 с - (Препринт / Акад. наук Украины. Ин-т проблем материаловедения; № 3).
- 215 Chrisey D.B. Pulsed laser deposition of thin films / D.B. Chrisey, G.K. Hubler. - John Wiley & Sons, Inc., 1994. - 648 p.
- 216 Preparation and properties of laser –evaporated  $\text{CuGa}_{0,1}\text{In}_{0,9}\text{Se}_2$  thin films / I.V. Bodnar // *Thin Solid Films*. – 1992. – Vol. 207. – P. 54-56.
- 217 Laser ablation of  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuInGaSe}_2$  alloys for solar cell applications / A.E. Hill [et al] // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* - 1993. - Vol. 285. - P. 483-489.
- 218 Laser ablation deposition as a preparation method for sensor materials / S. Leppavuori [et al] // *Sensors and Actuators A*. - 1994. - Vol. 41-42. - P. 145-149.
- 219 Pulsed laser deposition and characterization of  $\text{CuInSe}_2$  thin films for solar cell applications / R. Schaffler [et al] // *Materials Science Forum*. - 1995. - Vol. 173-174. - P. 135-140.

- 220 Structural properties of thin  $Zn_{0.62}Cu_{0.19}In_{0.19}S$  alloy films grown on Si (111) substrates by pulsed laser deposition / G. Wagner [et al] // *Thin Solid Films*. - 2000. - Vol. 356. - P. 80-85.
- 221 Chalcopyrite  $Cu(Ga,In)Se_2$  thin films produced by laser-assisted evaporation / V.F. Gremenok [et al] // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 1993. - Vol. 32, Suppl. 32-3. - P.90-91.
- 222 Оптические константы лазерноосажденных пленок  $CuGaSe_2$  вблизи фундаментального края поглощения / В.В. Киндяк [и др.] // *ФТП*. - 1993. - Т. 27, вып. 7. - С. 1154-1157.
- 223 Фотоэлектрические свойства лазерно-осажденных слоев  $p-CuInSe_2$  и структур на их основе / Е.П. Зарецкая [и др.] // *ЖПС*. - 1994. - Т. 60, № 3-4. - С. 336-340.
- 224 Laser deposited  $Cu(In,Ga)Se_2$  thin films: preparation and characterization / V.F. Gremenok [et al] // *J. Cryst. Res. Techn.* - 1996. - Vol. 31, № 2. - P. 485-488.
- 225 Kindyak, A.S. Energy gap variations in thin laser-deposited  $Cu(In,Ga)Se_2$  films / A.S. Kindyak, V.V. Kindyak, V.F. Gremenok // *Materials Letter*. - 1996. - Vol. 28. - P. 273-275.
- 226 Структурные свойства лазерно-осажденных пленок  $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$  / Е.П. Зарецкая [и др.] // *Письма в ЖТФ*. - 1996. - Т. 22, вып. 14. - С. 53-57.
- 227 Characterization of  $Cu(In,Ga)Se_2$  laser-deposited thin films: structural and photosensitive properties / E.P. Zaretskaya [et al] // *Ternary and Multinary Compounds: scien. art. / Inst. Phys. Publ.*; edited by R.D. Tomlinson. - London, 1998. - P. 361-364.
- 228 Characterization by photoluminescence of  $Cu(Ga,In)Se_2$  thin films prepared by laser deposition / A.I. Mudryi [et al] // *Ternary and Multinary Compounds: scien. art. / Inst. Phys. Publ.*; edited by R.D. Tomlinson. - London, 1998. - P. 465-468.
- 229 Иванов, В.А. Фотоэлектрические свойства тонких пленок  $p-CuInSe_2$ , полученных импульсным лазерным испарением / В.А. Иванов, И.А. Викторов, В.Ф. Гременок // *ЖПС*. - 1999. - Т. 66, № 1. - С. 138-141.
- 230 Фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных структур  $In/p-(Cu,Ag)Ga(Se,Te)_2$  / И.В. Боднар [и др.] // *ЖПС*. - 1999. - Т. 66, № 1. - С. 141-143.
- 231 Пленки халькопиритных полупроводников I-III-VI<sub>2</sub>: получение, исследование и применение / В.Ф. Гременок [и др.] // *Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. науч. ст. / Бел. наука; под науч. ред. Н.М. Олехновича*. - Минск, 2003. - С. 298-305.
- 232 Photoelectrical properties of  $In/p-(Cu,Ag)(In,Ga)(Se,Te)$  surface-barrier structures / Yu.V. Rud [et al] // *Polycrystalline Semiconductors V: scien. art. / Scittec Publ.*; edited by J.H. Werner. - Switzerland, 1999. - P. 415-420.
- 233 Гременок, В.Ф. Исследование фоточувствительных структур на основе полупроводниковых соединений  $A^I B^III C^VI_2$  / В.Ф. Гременок // *Актуальные проблемы физики твердого тела: материалы Междунар. науч. конф.*,

- Минск, 26–28 Октября 2005 г.; в 2 т. / Изд. Центр БГУ; редкол.: Н.М. Олехнович [и др.]. - Минск, 2005.- Т. 1. - С. 372-375.
- 234 Солнечные элементы на основе пленок  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ , полученных импульсным лазерным испарением / В.Ф. Гременок [и др.] // ФТП. – 2002. – Т. 36, № 3. – С. 360-363.
- 235 Large-area CIGS modules: Pilot line production and new developments / M. Powalla [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 2006. – Vol. 90. – P. 3158–3164.
- 236 New developments in  $\text{Cu(In,Ga)(S, Se)}_2$  thin film modules formed by rapid thermal processing of stacked elemental layers / V. Probst // [et al] // Solar Energy Materials & Solar Cells. - 2006. – Vol. 90. – P. 3115–3123.
- 237 Buffer layers in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  solar cells and modules / D. Hariskos [et al] // Thin Solid Films. - 2005. - Vol. 480-481. - P. 99-109.
- 238 Ortega-Borges, R. Mechanism of chemical bath deposition of cadmium sulphide thin films in the ammonia-thiourea system. In situ kinetic study and modelization / R. Ortega-Borges, D. Lincot // J. Electrochem. Soc. – 1993. – Vol. 140, № 12. – P. 3464-3473.
- 239 Progress towards modelling the CdS chemical bath deposition process / M. Kostoglou [et al] // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 387. – P. 115-117.
- 240 Оптимизация буферного CdS-слоя для эффективных солнечных элементов на основе  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  / А.М. Поликанин [и др.] // ЖПС. – 2004. – Т. 71, № 5. – С. 683-688.
- 241 Тонкопленочные солнечные элементы на основе  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  слоев, полученных методом селенизации металлических прекурсоров / В.Б. Залеский [и др.] // Оптоэлектронные и информационные технологии: сб. науч. тр. / УП АРТИ-ФЕКС; под науч. ред. А.А. Ковалева. - Минск, 2003. - С. 212-225.
- 242 Гременок, В.Ф. Тонкопленочные солнечные элементы на основе  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  слоев / В.Ф. Гременок // Российские технологии для индустрии: материалы 9-го Международного Семинара, Санкт-Петербург, 30 Мая – 1 Июня 2005 г. / ФТИ РАН; редкол.: Г.Ф. Терещенко [и др.]. - С.-Петербург, 2005. - С. 59-60.
- 243 Investigation of  $\text{CuInZnSe}_2$  Thin Films for Solar Cell Applications / V.F. Gremenok [et al] // Thin Solid Films. – 2005. - Vol. 487, № 1-2. – P. 193-198.
- 244 Preparation of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  thin film solar cells by two-stage selenization processes using  $\text{N}_2$  gas / V.F. Gremenok [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2005. -Vol. 89, № 1-2. – P. 129-137.
- 245 Siebentritt, S. Alternative buffers for chalcopyrite solar cells / S. Siebentritt // Solar Energy. – 2004. – Vol. 77. – P. 767-775.
- 246 Interface engineering between  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{ZnO}$  / J. Kessler [et al] // IEEE. - 1993.- Vol. 1, № 93.- P. 447-451.
- 247 The path to  $\text{ZnO}$  devices: donor and acceptor dynamics / D. Look [et al] // Phys. Stat. Sol. (a). – 2003. - Vol. 195, № 1. - P. 171-177.

- 248 RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cell applications / J. Lee [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2000. – Vol. 64. – P. 185-195.
- 249 Structural and Optical Characteristics of Zinc Oxide Thin Films Formed by Reactive Magnetron Sputtering / O. Goncharova [et al] // *Plasma Physics and Plasma Technology: IV International Conference Proceedings*, Minsk, 15-19 September 2003: in 2 vol. /IMAP NASB; editors: V.S. Burakov [et al]. - Minsk, 2003. - Vol. 2. - P. 622-625.
- 250 Свойства пленок оксида цинка, полученных методом реактивного магнетронного распыления цинковой мишени / В.Б. Залесский [и др.] // *Оптоэлектронные и информационные технологии: сб. науч. тр. / УП АРТИ-ФЕКС; под науч. ред. А.А. Ковалева*. - Минск, 2003. - С. 185-200.
- 251 Получение тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления и исследование их электрических и оптических характеристик / В.Б. Залесский [и др.] // *Физика и Технология Тонких Пленок: материалы IX Междунар. конф., Харьков, 19-24 Мая 2003 г.: в 3 т. / Харьков; редкол.: В.М. Шулаев [и др.]*. - Харьков, 2003. - Т. 2. - С. 114-115.
- 252 Разработка образцов нового поколения солнечных батарей и фотопреобразователей для КА связи и ретрансляции: отчет о НИР / Институт Электроники НАН РБ; рук. В.Б. Залесский. – Минск, 2002. – 160 с. -№ ГР 20022926.
- 253 Physical Characterization of Thin-film Solar Cells / K. Durose [et al] // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* – 2004. – Vol. 12. – P. 177–217.
- 254 Yu, E.T. Nanoscale characterization of semiconductor materials and devices using scanning probe techniques / E.T. Yu // *Materials Science and Engineering*. – 1996. – Vol. R17. – P. 147–206.
- 255 Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учеб. пособие / В.Л. Миронов; Рос. Акад. Наук, И-т физики микроструктур. - Нижний Новгород, 2004. - 110 с.
- 256 Binnig, G. Scanning tunneling microscopy / G. Binnig, H. Rohrer // *IBM Journal of Research and Development*. – 2000. – Vol. 44, № 1-2. – P. 279-293.
- 257 Binnig, G. Atomic force microscope / G. Binnig, C.F. Quate, C.H. Gerber // *Physical Review Letter*. – 1986. – Vol. 56, № 9. – P. 930–933.
- 258 Meyer, E. Atomic force microscopy / E. Meyer // *Progressing Surface Science*. – 1992. – Vol. 41. – P. 3–49.
- 259 Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface / C.M. Mate [et al] // *Physical Review Letter* 1987. – Vol. 59, № 17. – P. 1942–1945.
- 260 Xu, Q, Hsu JWP. Electrostatic force microscopy studies of surface defects on GaAs/Ge films / Q. Xu, J.W.P. Hsu // *J. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 85, № 5. – P. 2465–2472.

- 261 Vatel, O. Kelvin probe force microscopy for potential distribution measurement of semiconductor devices / O. Vatel, M. Tanimoto // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 77, № 6. – P. 2358–2362.
- 262 Williams, C. C. Two-dimensional dopant profiling by scanning capacitance microscopy / C.C. Williams // *Annual Reviews of Materials Science.* – 1999. – Vol. 29. – P. 471-478.
- 263 Marchiando, J.F. Regression procedure for determining the dopant profile in semiconductors from scanning capacitance microscopy data / J.F. Marchiando, J.J. Kopanski // *J. Appl. Phys.* – 2002. – Vol. 92, № 10. – P. 5798–5809.
- 264 Фелдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фелдман, Д. Майер; под ред. В.В. Белошвицкого. - М.: Мир, 1989. - 341 с.
- 265 Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. - М.: Высшая школа, 1973. - 655 с.
- 266 JCPDS-International center for diffraction data, PCPDFWIN, v. 2.00, 1998.
- 267 Палатник, Л.С. Основы пленочного полупроводникового материаловедения / Л.С. Палатник, В.К. Сорокин. - М.: Энергия, 1973. - 295 с.
- 268 Майселл, Л. Технология тонких пленок: справочник: в 2 т. / Л. Майселл, Р. Глэнг. - М.: Советское радио, 1977. - Т. 1. - 686 с.
- 269 Brewster, D. Treatise on Optics / D. Brewster. – London: Longman, Rees, Orme, Brown, Green and Taylor, 1831. – 108 p.
- 270 Rothen, A. The Ellipsometer, an Apparatus to Measure Thicknesses of Thin Surface Films / A. Rothen // *Review of Scientific Instruments.* – 1945. – Vol. 16, № 2. – P. 26–30.
- 271 Bruggeman, D.A.G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen substanzen / D.A.G. Bruggeman // *Annals of Physics (Leipzig).* – 1935. – Vol. 24. – P. 636–679.
- 272 Optical characterization of  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  alloy thin films by spectroscopic ellipsometry / P.D. Paulson [et al] // *J. Appl. Phys.* - 2003. - Vol. 94, № 2. - P. 879-888.
- 273 Уханов, Ю.И. Оптические свойства полупроводников / Ю.И. Уханов; под ред. В.М. Тучкевича. - М.: Наука, 1977. - 366 с.
- 274 Валеев, А.С. Определение оптических постоянных тонких слабопоглощающих слоев / А.С. Валеев // *Оптика и спектроскопия.* - 1963. - Т. XV, вып. 4. - С. 500-511.
- 275 Minkov, A. Method for determining the optical constants of a thin film on a transparent substrate / A. Minkov // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 1989. - Vol. 22. - P. 199-205.
- 276 Павлов, Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / Л.П. Павлов. - М.: Высшая школа, 1987. – 239 с.
- 277 Meyer, D.L. Contact resistance: its measurement and relative importance to power loss in a solar cell / D.L. Meyer, D.K. Schroder // *IEEE Transaction electron devices.* – 1984. – Vol. ED-31, № 5. - P. 6647-6653.
- 278 Кучис, Е.В. Методы исследования эффекта Холла / Е.В. Кучис. – М.: Сов. Радио, 1974. - 328 с.

- 279 Cherns, D. High-Resolution Transmission Microscopy of Surfaces and Interfaces in Analytical Techniques for Thin-Film Analysis / D. Cherns; edited by K.N. Tu, R. Rosenberg. – San Diego: Academic, 1988. – P. 297–335.
- 280 Williams, D.B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science / D.B. Williams, C.B. Carter. – New York: Plenum, 1996. – 729 p.
- 281 Shroder, D.K. Semiconductor Material and Device Characterization / D.K. Shroder. – New York: Wiley, 1990. – P. 490–494.
- 282 Miller, R.C. Some remarks on excitation spectra versus photoluminescence spectra for the evaluation of quantum wells / R.C. Miller, R. Bhat // Journal of Applied Physics. – 1988. – Vol. 64, № 7. – P. 3647–3649.
- 283 Pankove, J.I. Optical Processes in Semiconductors / J.I. Pankove. – New York: Dover, 1971. – 340 p.
- 284 Yu, P. Fundamental of Semiconductors / P. Yu, M. Cardona. – 2nd edn. – Berlin: Springer, 1999. – P. 333–361.
- 285 Gilliland, G.D. Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors / G.D. Gilliland // Materials Science and Engineering Reports. – 1997. – Vol. 18. – P. 99–354.
- 286 Defect level identification in  $\text{CuInSe}_2$  from photoluminescence studies / G. Dagan [et al] // Chem. Mater. - 1990. - Vol. 2. - P. 286-293.
- 287 O'Connor, D.V. Time-correlated Single Photon Counting / D.V. O'Connor, D. Phillips. – San Diego: Academic, 1984. – 260 p.
- 288 Theory and experiment for a germanium p-n junction / F.S. Goucher [et al] // Physical Review. – 1951. – Vol. 81. – P. 637-642.
- 289 Пак, П.Ю. Исследование слоев МЛЭ КРТ методом сканирующей лазерной микроскопии / П.Ю. Пак, В.А. Фатеев, В.В. Шашкин // Прикладная физика. – 2003. – № 6. – С. 113-119.
- 290 Sawyer, W.D. An improved method of light-beam-induced current characterization of grain boundaries / W.D. Sawyer // Journal of Applied Physics. – 1986. – Vol. 59. – P. 2361-2365.
- 291 Galloway, S.A. Characterisation of thin-film CdS/CdTe solar cells using electron beam induced current / S.A. Galloway, P.R. Edwards, K. Durose // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1999. – Vol. 57. – P. 61-74.
- 292 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.
- 293 Hiltner, J.F. Micron-resolution photocurrent of CdTe solar cells using multiple wavelengths / J.F. Hiltner, J.R. Sites // Proceedings of the Materials Research Society. – 2001. – Vol. 668. – P. H981-H986.



## ПРИЛОЖЕНИЕ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ СЭ

Условимся считать  $J_{SC} \approx J_{ph}$  и введем обозначение  $V_T = \frac{AkT}{e}$ .

Уравнение ВАХ СЭ в этом случае можно записать в следующем виде:

$$J = J_{SC} - J_0 \left( \exp \left( \frac{U + JR_S}{V_T} \right) - 1 \right) - \frac{JR_S + U}{R_P}. \quad (\text{A.1})$$

Запишем уравнение ВАХ СЭ в точках  $(U = 0, J = J_{SC})$  и  $(U = U_{OC}, J = 0)$ :

$$\begin{aligned} 0 &= -J_0 \left( \exp \left( \frac{J_{SC} R_S}{V_T} \right) - 1 \right) - \frac{J_{SC} R_S}{R_P}; \\ 0 &= J_{SC} - J_0 \left( \exp \left( \frac{U_{OC}}{V_T} \right) - 1 \right) - \frac{U_{OC}}{R_P}. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Продифференцируем выражение (A.1) по напряжению:

$$J'_U = -J_0 \frac{1 + J'_U R_S}{V_T} \exp \frac{U + JR_S}{V_T} - \frac{1 + J'_U R_S}{R_P}.$$

Из того же выражения (A.1) следует, что

$$\begin{aligned} \exp \frac{U + JR_S}{V_T} &= \frac{1}{J_0} \left[ J_{SC} - J + J_P - \frac{U + JR_S}{R_P} \right]. \\ J'_U &= -\frac{1}{V_T} \frac{1 + J'_U R_S}{1 + J'_U R_S} \left( J_{SC} - J + J_0 - \frac{U + JR_S}{R_P} \right) - \frac{1 + J'_U R_S}{R_P}. \\ J'_U \left[ V_T + R_S \left( J_{SC} - J + J_0 - \frac{U + JR_S}{R_P} \right) + V_T \frac{R_S}{R_P} \right] &= -J_{SC} + J - J_0 + \frac{U + JR_S}{R_P} - \frac{V_T}{R_P}. \end{aligned}$$

$$J'_U = \frac{J - J_{SC} - J_0 + \frac{U + JR_S}{R_P} - \frac{V_T}{R_P}}{V_T - R_S \left( J - J_{SC} - J_0 + \frac{U + JR_S}{R_P} - \frac{V_T}{R_P} \right)}.$$

$$J'_U{}^{-1} = U'_J = \frac{V_T}{J - J_{SC} - J_0 + \frac{U + JR_S}{R_P} - \frac{V_T}{R_P}} - R_S. \quad (\text{A.3})$$

Обозначим

$$J'_U{}^{-1} \Big|_{U=0} = a = \frac{V_T}{-J_0 + \frac{J_{SC}R_S}{R_P} - \frac{V_T}{R_P}} - R_S, \quad (\text{A.4})$$

$$J'_U{}^{-1} \Big|_{J=0} = b = \frac{V_T}{-J_0 - J_{SC} + \frac{U_{OC}}{R_P} - \frac{V_T}{R_P}} - R_S,$$

$$\gamma = \exp \frac{U_{OC}}{V_T} - 1.$$

Из выражения (A.2) находим одно из уравнений для определения параметров СЭ:

$$J_0 = \frac{J_{SC}}{\gamma} - \frac{U_{OC}}{\gamma R_P}. \quad (\text{A.5})$$

С учетом последнего выражения формулы (A.3) и (A.4) можно записать в виде:

$$a = \frac{V_T R_P}{-J_{SC} \frac{R_P}{\gamma} + \frac{U_{OC}}{\gamma} + J_{SC} R_S - V_T} - R_S. \quad (\text{A.6})$$

$$b = \frac{V_T R_P}{-J_{SC} \frac{R_P}{\gamma} + \frac{U_{OC}}{\gamma} - J_{SC} R_P + U_{OC} - V_T} - R_S. \quad (\text{A.7})$$

Получим выражение, позволяющее вычислять диодный коэффициент  $A$ . Для этого введем функцию мощности  $J \cdot U$ , снимаемой с нагрузки.

$$JU'_{J} = U + JU'_{J} = \left| A.3 \right| = U + J \left( \frac{V_T}{J - J_{SC} - J_0 + \frac{U + JR_S}{R_P} - \frac{V_T}{R_P}} - R_S \right).$$

Пользуясь тем, что  $1 + \frac{R_S}{R_P} \approx 1$ , из условия  $J \cdot U'_{J} = 0$  находим

величины  $U_M, J_M$ :

$$U_M + J_M \left( \frac{V_T}{J_M - J_{SC} - J_0 + \frac{U_M}{R_P} - \frac{V_T}{R_P}} - R_S \right) = 0.$$

$$U_M - J_M R_S \left( J_M - J_{SC} - J_0 + \frac{U_M}{R_P} \right) - \frac{V_T}{R_P} U_M - J_M R_S + V_T J_M = 0.$$

$$V_T = \frac{U_M - J_M R_S \left( J_{SC} + J_0 - J_M - \frac{U_M}{R_P} \right)}{J_M - \frac{U_M - J_M R_S}{R_P}}.$$

$$V_T = \frac{U_M - J_M R_S \left( J_{SC} + J_0 - J_M - \frac{U_M}{R_P} \right)}{J_M - \frac{U_M}{R_P}}.$$

Поскольку  $V_T = \frac{AkT}{e}$ , находим искомое выражение:

$$A = \frac{e}{kT} \frac{U_M - J_M R_S \left( J_{SC} + J_0 - J_M - \frac{U_M}{R_P} \right)}{J_M - \frac{U_M}{R_P}}. \quad (\text{A.8})$$

Получим выражение, позволяющее вычислять параллельное (шунтирующее) сопротивление  $R_P$ . Воспользовавшись выражениями (A.6, A.7), имеем:

$$a + R_S = \frac{V_T R_P}{-J_{SC} \frac{R_P}{\gamma} + \frac{U_{OC}}{\gamma} + J_{SC} R_S - V_T}, \quad (\text{A.9})$$

$$b + R_S = \frac{V_T R_P}{-J_{SC} \frac{R_P}{\gamma} + \frac{U_{OC}}{\gamma} - J_{SC} R_P + U_{OC} - V_T}. \quad (\text{A.10})$$

Соотношение (A.10) перепишем в виде

$$-J_{SC} \frac{R_P}{\gamma} + \frac{U_{OC}}{\gamma} - V_T = \frac{V_T R_P}{\beta + R_S} + J_{SC} R_P - U_{OC}$$

и подставим в (A.9). Тогда

$$a + R_S = \frac{V_T R_P}{\frac{V_T R_P}{b + R_S} + J_{SC} R_P + R_S - U_{OC}}$$

$$\frac{V_T}{a + R_S} = \frac{V_T}{b + R_S} + J_{SC} \left( 1 + \frac{R_S}{R_P} \right) - \frac{U_{OC}}{R_P}.$$

Воспользуемся тем, что  $1 + \frac{R_S}{R_P} \approx 1$ . Получим:

$$\frac{V_T}{a + R_S} = \frac{V_T}{b + R_S} + J_{SC} - \frac{U_{OC}}{R_P}.$$

$$\frac{U_{OC}}{R_P} = \frac{V_T}{b + R_S} - \frac{V_T}{a + R_S} + J_{SC} \cdot$$

$$R_P = \frac{U_{OC}}{\frac{V_T}{b + R_S} - \frac{V_T}{a + R_S} + J_{SC}}. \quad (\text{A.11})$$

Далее рассмотрен вывод выражения, позволяющего вычислять последовательное сопротивление  $R_S$ . Из выражения (A.7) находим:

$$\frac{V_T}{b + R_S} = -J_{SC} \frac{1}{\gamma} + \frac{U_{OC}}{\gamma R_P} - J_{SC} + \frac{U_{OC}}{R_P} - \frac{V_T}{R_P}.$$

$$\frac{V_T}{b + R_S} = -J_{SC} \frac{\gamma + 1}{\gamma} + \frac{1}{R_P} \left( U_{OC} \frac{\gamma + 1}{\gamma} - V_T \right).$$

Согласно полученной формуле (A.11)

$$\frac{1}{R_P} = \frac{1}{U_{OC}} \left[ \frac{V_T}{b + R_S} - \frac{V_T}{a + R_S} + J_{SC} \right].$$

Комбинация двух последних выражений дает следующее:

$$\frac{V_T}{b + R_S} = -J_{SC} \frac{\gamma + 1}{\gamma} + \frac{1}{U_{OC}} \left( \frac{V_T}{b + R_S} - \frac{V_T}{a + R_S} + J_{SC} \right) \left( U_{OC} \frac{\gamma + 1}{\gamma} - V_T \right).$$

$$\frac{U_{OC}}{b + R_S} = -\frac{J_{SC}}{V_T} U_{OC} \frac{\gamma + 1}{\gamma} +$$

$$+ \left( \frac{1}{b + R_S} - \frac{1}{a + R_S} \right) \left( U_{OC} \frac{\gamma + 1}{\gamma} - V_T \right) + \frac{J_{SC}}{V_T} \left( U_{OC} \frac{\gamma + 1}{\gamma} - V_T \right)$$

$$\frac{1}{a + R_S} \left( U_{OC} \frac{\gamma + 1}{\gamma} - V_T \right) - \frac{1}{b + R_S} \left( \frac{U_{OC}}{\gamma} - V_T \right) = -J_{SC} \cdot$$

$$\frac{1}{b + R_S} \left( \frac{U_{OC}}{\gamma} - V_T \right) - \frac{1}{a + R_S} \left( U_{OC} \frac{\gamma + 1}{\gamma} - V_T \right) = J_{SC} \cdot$$

Введем промежуточные обозначения:

$$C = \frac{U_{OC}}{\gamma} - V_T, \quad D = U_{OC} \frac{\gamma + 1}{\gamma} - V_T.$$

Тогда

$$\frac{C}{b + R_S} - \frac{D}{a + R_S} = J_{SC}. \quad (\text{A.12})$$

$$D - C = U_{OC}.$$

Обозначим  $q = C + D$ .

$$q = U_{OC} \frac{\gamma + 2}{\gamma} - 2V_T.$$

Запишем (A.12) в следующем виде:

$$C \frac{a + R_S}{b + R_S} - D \frac{b + R_S}{a + R_S} = J_{SC} \frac{R_S^2 + R_S(a + b) + ab}{a + b + ab}.$$

$$Ca + CR_S - Db - DR_S = J_{SC} R_S^2 + J_{SC} (a + b) R_S + J_{SC} ab.$$

$$J_{SC} R_S^2 + [J_{SC} (a + b) + D - C] R_S + J_{SC} ab - Ca + Db = 0.$$

$$R_S = \frac{1}{2J_{SC}} \left[ - \frac{J_{SC} (a + b) + D - C}{- \sqrt{[J_{SC} (a + b) + D - C]^2 - 4J_{SC} (J_{SC} ab - Ca + Db)}} \right].$$

Значение  $R_{S+}$ , которому соответствует положительное значение квадратного корня, отброшено из соображения необходимости удовлетворения условиям  $1 + \frac{R_S}{R_P} \approx 1$  и  $J_0 > 0$ .

Займемся преобразованием подкоренного выражения:

$$\begin{aligned} & [J_{SC} (a + b) + D - C]^2 - 4J_{SC} (J_{SC} ab - Ca + Db) = J_{SC}^2 (a + b)^2 + \\ & + 2J_{SC} (a + b) (D - C) + (D - C)^2 - 4J_{SC} (J_{SC} ab - Ca + Db) = \\ & = J_{SC}^2 (a^2 + b^2 + 2ab) + 2J_{SC} (Da - Ca + Db - Cb) + (D - C)^2 - 4J_{SC}^2 ab + \\ & + 4J_{SC} Ca - 4J_{SC} Db = J_{SC}^2 (a^2 + b^2 - 2ab) + 2J_{SC} (Da + Ca - Db - Cb) + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + D - C^2 = J_{SC}^2 a - b^2 + 2J_{SC} a C + D - b C + D + D - C^2 = \\
 & = \left| \begin{array}{l} C + D = q, \\ D - C = U_{OC} \end{array} \right| = J_{SC}^2 a - b^2 + 2J_{SC}q a - b + U_{OC}^2.
 \end{aligned}$$

Искомое конечное выражение для определения последовательного сопротивления будет иметь следующий вид:

$$R_S = -\frac{1}{2} \left[ \left( a - b^2 + \frac{2q}{J_{SC}} a - b + \left( \frac{U_{OC}}{J_{SC}} \right)^2 \right)^{1/2} + a + b + \frac{U_{OC}}{J_{SC}} \right]. \quad (A.13)$$

Полученные выражения (A.5, A.8, A.11, A.13) позволяют определять параметры уравнения СЭ из единственной ВАХ.