

**СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**Черних Олена Петрівна**

УДК 621.383:537.221

**ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
ПЛІВКОВИХ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР  
НА ОСНОВІ СПОЛУК СИСТЕМИ Cu-In-Ga-Se**

01.04.07 - фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

**Суми - 2003**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник** - Заслужений діяч науки та техніки України, доктор фізико-математичних наук, професор,

**Бойко Борис Тимофійович,**

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, завідувач кафедри фізичного матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики.

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, професор,

**Фінкель Віталій Олександрович,**

Національний науковий центр “Харківський фізико-технічний інститут”, начальник лабораторії фізичного матеріалознавства;

кандидат фізико-математичних наук, доцент,

**Лопаткін Юрій Михайлович,**

Сумський державний університет, доцент кафедри загальної та експериментальної фізики.

**Провідна установа** - Харківський національний університет ім. В.Н.Каразіна, кафедра фізики твердого тіла, Міністерство освіти і науки України.

Захист відбудеться 17квітня 2003 року о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 55.051.02 при Сумському державному університеті за адресою 40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2, ауд. 216, корпус ЕТ.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету.

Автореферат розісланий “15” березня 2003 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

А.С.Опанасюк

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Коефіцієнт корисної дії (к.к.д.) кращих лабораторних зразків плівкових “substrate” сонячних елементів (СЕ), у конструкціях яких базовий шар  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  (CIGS) наноситься на непрозору для сонячного випромінювання підкладку, наближається до к.к.д. промислових зразків монокристалічних СЕ. Проте плівкові СЕ характеризуються суттєво нижчими матеріало- та енергоємними затратами. Тому в даний час, з одного боку, на основі високоефективних лабораторних зразків “substrate” СЕ з базовим шаром  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  інтенсивно розробляються промислові технології їх виготовлення, а з іншого - продовжується пошук нових конструктивно-технологічних рішень плівкових СЕ на базі інших сполучень системи Cu-In-Ga-Se.

З погляду фізики твердого тіла, плівкові СЕ являють собою нові об'єкти - багатошарові плівкові гетероструктури, які одержуються при високих температурах. Величина к.к.д. сонячних елементів визначається ефективністю фотоелектричних процесів – генерацією, дифузією, дрейфом, поділом і збиранням генерованих під дією світла нерівноважних носіїв заряду у фотоелектрично активній плівковій гетероструктурі, що складає основу СЕ. Таким чином, підвищення ефективності фотоелектричних процесів представляє задачу оптимізації властивостей багатошарової плівкової гетероструктури в умовах інтенсивної дифузійної та міжфазної взаємодії.

Внаслідок розвитих зерномежової та міжфазної поверхонь багатошарових плівкових гетероструктур прогнозується більш висока швидкість деградації їх фотоелектричних параметрів. Тому однією з центральних проблем фізики твердого тіла при створенні промислової технології СЕ на основі CIGS є вивчення фізичних механізмів впливу зовнішніх факторів на ефективність. Однак такі дослідження практично не проводилися.

Досягнута ефективність лабораторних зразків плівкових “substrate” СЕ на основі  $\text{CuGaSe}_2$  (CGS) у два рази нижче, ніж для СЕ на основі CIGS. Проте більша ширина забороненої зони  $\text{CuGaSe}_2$  теоретично прогнозує більші значення напруги холостого ходу ( $U_{\text{xx}}$ ) – до 1200 мВ. При цьому комплексні дослідження плівкових гетероструктур на основі CGS не виконувалися.

Теоретична ефективність плівкових СЕ може бути збільшена до 30.2% у тандемних СЕ, в яких використовуються одночасно “substrate” СЕ на основі CIGS та “superstrate” СЕ на основі CGS. При реалізації “superstrate” конструкції базові шари  $\text{CuGaSe}_2$  наносяться на прозору підкладку, через яку в базовий шар надходить сонячне випромінювання. Основна проблема при створенні ефективних тандемних СЕ пов'язана з досягненням більш високої ефективності фотоелектричних процесів у “superstrate” плівкових гетероструктур на основі  $\text{CuGaSe}_2$ . Проте комплексні дослідження фотоелектричних процесів у таких гетероструктурах не проводилися.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертація виконувалася здобувачем на кафедрі фізичного матеріалознавства для електроніки і геліоенергетики відповідно до планових завдань науково-дослідного відділу Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” та у рамках Міжнародних грантів кафедри в Інституті фізичної електроніки Штутгартського університету (Німеччина):

1. “Розробити сонячні модулі на основі плівкових та гібридних ФЕП з к.к.д. до 10% для використання в ролі відновлюваних джерел енергії” (1994-1996 рр., ДРН 0195U014005).
2. “Фізичні основи одержання металевих та напівпровідникових плівкових матеріалів для електроніки та геліоенергетики” (1997-1999 рр., ДРН 0197U001907).
3. “Фізичні основи стабілізації оптичних і фотоелектричних властивостей та ефективності роботи фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії на основі багатошарових композицій з напівпровідникових, діелектричних та металевих плівок” (2000-2002 рр., ДРН 0100U001669).
4. “Investigation of photoelectrical properties of the substrate and superstrate thin film solar cells on CIGS, CGS base” (1999-2000, Contract INTAS-96-0206).
5. “Influence of process parameters on electrical and optical properties of heterojunction solar cells based on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> absorber layers” (2000-2001, Contract DAAD).

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи була ідентифікація особливостей фотоелектричних властивостей плівкових гетероструктур з базовими шарами CuIn<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>Se<sub>2</sub> і CuGaSe<sub>2</sub>.

Досягнення поставленої мети передбачало вирішення таких *задач*:

1. Розробити комплексну методику теоретичного та експериментального досліджень фотоелектричних процесів у плівкових гетероструктурах.
2. Розробити фізичну модель впливу тривалої витримки на повітрі і робочої температури на ефективність плівкових гетероструктур на основі базових шарів CuIn<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>Se<sub>2</sub>.
3. Зіставити фізичні механізми впливу кристалічної та енергетичної структур базового шару на фотоелектричні процеси “substrate” гетероструктур на основі CuIn<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>Se<sub>2</sub> і CuGaSe<sub>2</sub>.
4. Визначити фізичні механізми впливу матеріалознавчого рішення “substrate” і “superstrate” гетероструктур на основі CGS на ефективність фотоелектричних процесів.

**Об'єктом дослідження** є фотоелектричні процеси в плівкових полікристалічних гетероструктурах.

**Предметом дослідження** є фізичні механізми впливу конструктивно-технологічних рішень плівкових гетероструктур на основі сполук системи Cu-In-Ga-Se на їх діодні та вихідні параметри.

**Методи дослідження.** Експериментальне вивчення особливостей впливу фізико-матеріалознавчого рішення на фотоелектричні властивості у СЕ на основі CIGS і CGS

проводилося шляхом атестації кристалічної структури базового шару, аналітичної обробки світлових і темнових вольт-амперних характеристик (ВАХ) та визначення спектральних залежностей коефіцієнта квантової ефективності  $Q(\lambda)$ . Теоретичний аналіз фотоелектричних процесів ґрунтувався на математичному моделюванні впливу діодних параметрів на вихідні параметри СЕ.

#### **Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Розроблено новий фізичний підхід до оптимізації фотоелектричних процесів плівкових гетероструктур, при якому шляхом моделювання впливу світлових діодних параметрів на вихідні параметри СЕ ідентифікуються один чи, у крайньому разі, два світлові діодні параметри, що визначають к.к.д. конкретного СЕ, а потім експериментально досліджується вплив кристалічної та енергетичної структур на ці діодні параметри.
2. Вперше запропонована фізична модель деградації фотоелектричних властивостей гетероструктур на основі  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  після трирічної витримки на повітрі, що базується на експериментально зафіксованому утворенні вторинних фаз та зниженні концентрації натрію в базовому шарі. Це приводить до зменшення к.к.д. за рахунок зниження світлового шунтувального опору та збільшення світлового діодного струму насичення.
3. Вперше експериментально показано, що істотна відмінність теоретичних і експериментальних значень напруги холостого ходу “substrate” СЕ на основі  $\text{CuGaSe}_2$  у порівнянні з СЕ на основі  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  зумовлена меншою структурною досконалістю базового шару та відсутністю в ньому інверсії електропровідності приповерхневої області, що сумарно приводить до підвищених значень густини світлового діодного струму насичення.
4. Вперше доведено, що більш низька ефективність “superstrate” СЕ у порівнянні з “substrate” СЕ на основі базових шарів  $\text{CuGaSe}_2$  обумовлена наявністю на міжфазній межі  $\text{ZnO-CuGaSe}_2$  прошарку, що викликає збільшення послідовного опору, та формуванням сепарувального бар’єра в дрібнокристалічній області, що приводить до існування в “superstrate” СЕ двох діодів, один із яких має більший шунтуючий електроопір і меншу густину світлового діодного струму насичення.

**Практичне значення отриманих результатів.** Вперше розроблена методика математичного моделювання кількісного впливу діодних параметрів на значення вихідних параметрів, що дозволяє істотно спростити оптимізацію технології одержання високоефективних і стабільних СЕ.

Вперше розроблена методика, яка дозволяє за межами чутливості традиційного фазового аналізу ідентифікувати наявність вторинних фаз у однофазних базових шарах системи  $\text{Cu-In-Ga-Se}$  різного складу.

Під час витримки на повітрі протягом трьох років зафіксована підвищена деградація вихідних параметрів негерметизованих СЕ на основі  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  у порівнянні із СЕ на основі монокристалічного Si, що обумовлює необхідність ретельної герметизації при розробленні промислової технології виробництва таких плівкових СЕ.

Визначено фізико-технологічні умови конденсації базового шару і режими подальшої термічної обробки, які дозволили одержати лабораторні зразки плівкових “substrate” гетероструктур на основі  $\text{CuGaSe}_2$  з ефективністю 7,7%.

Знайдені режими конденсації базових шарів, які дозволили одержати лабораторні зразки “superstrate” СЕ на основі  $\text{CuGaSe}_2$  з рекордним значенням напруги холостого ходу 830 мВ.

### **Особистий внесок здобувача.**

Дисертант провів дослідження структури та фотоелектричних властивостей лабораторних зразків СЕ на основі шарів CIGS і CGS, отриманих у різних фізико-технологічних режимах [2-6]. Шляхом структурних досліджень були визначені механізми впливу кристалічної та енергетичної структури базового шару на фотоелектричні процеси “substrate” гетероструктур на основі  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  і  $\text{CuGaSe}_2$ . У роботах [1, 6-11] автором безпосередньо визначені к.к.д., вихідні і світлові діодні параметри; досліджені їх спектральні залежності коефіцієнта квантової ефективності. У роботі [12] дисертант шляхом чисельного моделювання оцінив вплив світлових діодних параметрів на вихідні параметри плівкових СЕ. Здобувач приймав безпосередню участь у формуванні напрямку дослідження, обробці експериментальних результатів, а також у формулюванні висновків. Зразки полікристалічних сонячних елементів на основі CIGS і CGS були виготовлені за відповідними лабораторними технологіями в Інституті фізичної електроніки Штутгартського університету (Німеччина).

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертації доповідалися та обговорювалися на International school-conference “Physical problems in material science of semiconductors”, Chernivtsi, Ukraine, 7<sup>th</sup>-11<sup>th</sup> of September 1995; Міжнародній школі-конференції з інформаційних технологій “microCAD’97”, Харків, Україна, 12 – 14 травня 1997 р.; Першій міській науково-практичній конференції “Актуальні проблеми сучасної науки у дослідженнях молодих вчених м. Харкова”, Харків, Україна, 19 грудня 1997 р.; Третьому Міжнародному симпозіумі “Вакуумні технології та устаткування”, Харків, Україна, 22-24 вересня 1999 р.; УІІІ Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок, Івано-Франківськ, Україна, 14-15 травня 2001 р.; 17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 22-26 October 2001.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 12 праць, у тому числі 5 статей у спеціалізованих наукових журналах і 5 збірниках та 2 у вигляді тез доповідей на конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків та списку використаних джерел (102 найменування). Повний обсяг дисертації складає 149 сторінок, містить 51 рисунок і 18 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність обраної теми, сформульована мета та визначені основні задачі дослідження, відображені новизна отриманих результатів, їх наукове, практичне значення та апробація, визначений особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** дисертації викладений теоретичний зв'язок світлових діодних параметрів сонячного елемента з його вихідними параметрами, систематизовані методи дослідження темнових і світлових вольт-амперних характеристик СЕ. Подано наявні літературні дані про вплив робочої температури на вихідні і світлові діодні параметри СЕ. Проаналізовані сучасні конструктивно-технологічні рішення плівкових високоефективних СЕ на основі полікристалічних шарів CIGS.

У **другому розділі** описуються методи виготовлення та дослідження структури і властивостей сонячних елементів на основі гетероструктур  $\text{Mo/CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{ZnO:Al}$ ,  $\text{Mo/CuGaSe}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}/\text{ZnO:Al}$  та  $\text{ZnO:In}/\text{ZnO}/\text{CuGaSe}_2/\text{Au}$ .

При цьому акцентується увага на аналізі вихідних та діодних параметрів. Розрахунок вихідних параметрів СЕ (густини струму короткого замикання  $J_{\text{кз}}$ , напруги холостого ходу  $U_{\text{хх}}$ , фактору заповнення світлової вольт-амперної характеристики FF, коефіцієнта корисної дії  $\eta$ ) і діодних параметрів (густини діодного струму насичення  $J_0$ , коефіцієнта ідеальності діода  $A$ , послідовного  $R_{\text{п}}$  і шунтувального  $R_{\text{ш}}$  опорів, зведених до одиничної площі СЕ) здійснювався шляхом апроксимації експериментальної ВАХ за теоретичною залежністю

$$J_{\text{н}} = J_{\text{ф}} - J_0 \{ \exp[e(U_{\text{н}} + J_{\text{н}}R_{\text{п}})/(AkT)] - 1 \} - U_{\text{н}}/R_{\text{ш}}, \quad (1)$$

де  $J_{\text{н}}$  – густина струму, який проходить через навантаження;  $J_{\text{ф}}$  – густина фотоструму;  $e$  - заряд електрона;  $k$  – стала Больцмана;  $T$  - температура СЕ;  $U_{\text{н}}$  - спадання напруги на навантаженні.

У **третьому розділі** наведені результати експериментальних досліджень вихідних і світлових діодних параметрів модельних об'єктів, що являють собою монокристалічні кремнієві СЕ. Вибір за моделі таких СЕ зумовлений монокристалічною структурою базового шару, яка дозволяє меншій кількості структурних факторів впливати на фотоелектричні процеси. Проведені експериментальні дослідження світлових діодних параметрів СЕ із різними вихідними параметрами дозволили встановити наявність між експериментальними вихідними і діодними параметрами якісної кореляції відповідно до формули (1). Для оцінення ступеня впливу кожного із світлових діодних параметрів на вихідні параметри СЕ проведене

математичне моделювання. При різних експериментальних значеннях світлових діодних параметрів за допомогою ЕОМ відповідно із (1) розраховувалися теоретичні вихідні параметри СЕ, які потім порівнювалися з експериментальними. Проведене чисельне моделювання дозволило здебільшого виділити тільки один або два діодні параметри, зміна яких визначає зміну вихідних параметрів СЕ.

У **четвертому розділі** наведені результати досліджень впливу трирічної витримки в герметичному контейнері з повітряним середовищем на фотоелектричні властивості в сонячних модулях, які являють собою 10 СЕ на основі гетероструктури  $\text{Mo/CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2/\text{CdS/ZnO/ZnO:Al}$ , сформованих на єдиній підкладці у встановлених раніше оптимальних фізико-технологічних режимах осадження. Для аналізу часової стабільності СЕ типових сонячних модулів були обрані кращий СЕ4, середній СЕ8 і гірший СЕ10 за зазначеннями ефективності (12,4%, 12,0% і 11,0%).

Аналіз світлових ВАХ показав, що загальною тенденцією для досліджуваних СЕ є помітне зменшення їх к.к.д. після витримки на повітрі. Так, наприклад, для найбільш ефективного СЕ4 спостерігається зниження к.к.д. до 7,3%.

Для СЕ8, що раніше характеризувався середньою ефективністю, витримка на повітрі привела до зниження к.к.д. до 5,2%. Елемент СЕ10, який мав найнижчі значення вихідних параметрів, після збереження вийшов із ладу. Швидкість деградації вихідних параметрів негерметизованих СЕ на основі  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  у 5-6 разів вище, ніж для СЕ на основі монокристалічного кремнію. Ця обставина зумовлює підвищені вимоги до герметизації цих плівкових СЕ при їх промисловому виробництві. Описане поведіння вихідних параметрів досліджуваних СЕ є наслідком змін їх світлових діодних параметрів під впливом тривалої витримки на повітрі. Дослідження показали, що для різних СЕ спостережені зміни світлових діодних параметрів були якісно подібними. Так, у результаті витримки СЕ4 його  $R_{\text{ш}}$  знизилося від  $575 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  до  $131 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ , коефіцієнт ідеальності діода збільшився від 1,8 до 1,9, а густина світлового діодного струму насичення зростає від  $4,3 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$  до  $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$ .

Математичне моделювання впливу діодних параметрів на зміну вихідних параметрів показало, що для найбільш ефективного СЕ4 спостережене погіршення вихідних параметрів зумовлено збільшенням густини діодного струму насичення. Як бачимо з рис. 1,а, для СЕ4 при зменшенні опору  $R_{\text{ш}}$  від  $575 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  до  $131 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ , що відповідає експериментальній зміні цього параметра після витримки на повітрі, теоретичне значення  $U_{\text{xx}}$  практично не змінюється. У той же час при збільшенні  $J_0$  від  $4,3 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$  до  $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$  (рис. 1,а), що також відповідає експериментальній зміні цього параметра після збереження, теоретичне значення  $U_{\text{xx}}$  помітно змінюється. Таким чином, головний вплив на експериментально зафіксоване зменшення  $U_{\text{xx}}$  після витримки на повітрі від 620 мВ до 595 мВ зумовлює зростання  $J_0$ . Подібне пояснення може бути



застосоване до аналізу причин зменшення величини FF (рис. 1б) цього зразка. При цьому теоретичне

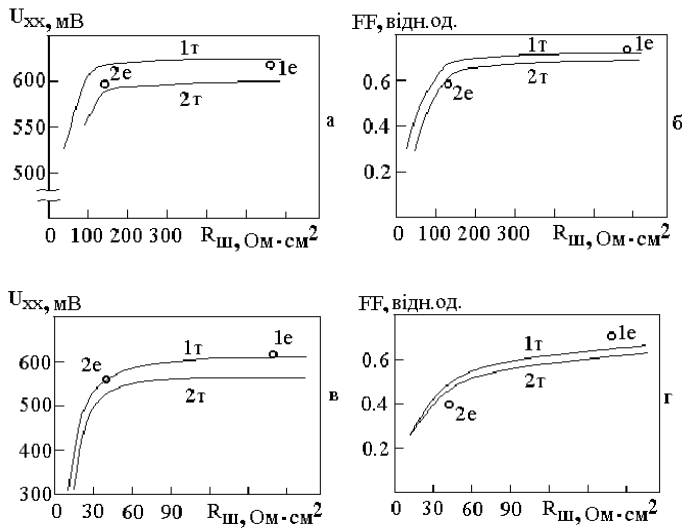


Рис.1. Математичне моделювання вихідних параметрів СЕ на основі CIGS (е - експериментальні значення діодних параметрів, г - теоретичні залежності діодних параметрів):

- а - CE4: 1 -  $J_0=4.3 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ,  $R_n=1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;  
2 -  $J_0=1.1 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ,  $R_n=1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;
- б - CE4: 1 -  $J_0=4.3 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ,  $R_n=1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;  
2 -  $J_0=1.1 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ,  $R_n=1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;
- в - CE8: 1 -  $J_0=1.1 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ,  $R_n=1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;  
2 -  $J_0=4.3 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ,  $R_n=1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;
- г - CE8: 1 -  $J_0=1.1 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ,  $R_n=1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ ;  
2 -  $J_0=4.3 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ,  $R_n=1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ .

моделювання показало, що зміна шунтувального опору не впливає на к.к.д. СЕ4. Для СЕ8 вплив обох діодних параметрів  $R_{ш}$  та  $J_0$  на зміну вихідних параметрів однаковий (рис. 1 в,г).

Для встановлення структурних механізмів деградації фотоелектричних властивостей гетероструктур було проведене комплексне вивчення структури базових шарів  $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ . Дослідження за допомогою растрової електронної мікроскопії показали, що витримка на повітрі не приводить до зміни морфології поверхні та поперечного відколу базових шарів. Вони мають стовпчасту структуру і характеризуються розміром зерна близько 2 мкм. Після трирічної витримки на повітрі на рентгенодифрактограмах базових шарів,

отриманих із фокусуванням за  $\alpha=0.5^\circ$ , спостерігався зсув дифракційних максимумів (112) і (220) у бік великих значень  $2\theta$ . Ці рентгенодифрактограми і були піддані спеціальній аналітичній обробці. При обробці спочатку порівнювалися структурні властивості п'яти хімічних сполук:  $\text{CuInSe}_2$  ( $x=0$ );  $\text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$  ( $x=0,3$ );  $\text{CuGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$  ( $x=0,5$ );  $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2$  ( $x=0,6$ );  $\text{CuGaSe}_2$  ( $x=1$ ). Ці сполуки зі структурою типу халькопіриту уявляють собою псевдотверді розчини, у котрих зміна періоду ґратки при зміні складу підлягає правилу Вегарда. Для опису кореляції між фазовим складом і кристалічною структурою за точку відліку були взяті теоретичні положення дифракційних максимумів  $\text{CuInSe}_2$ . Зсув, який викликано зміною складу, буде описуватися величиною  $\Delta_f 2\theta$ . Вона дорівнює різниці положень відповідних дифракційних максимумів однієї з п'яти аналізованих сполук і  $\text{CuInSe}_2$ . Як результат лінеаризації цих точок, була отримана система прямих ліній з різними кутами нахилу, кожна з яких відповідала визначеній кристалографічній площині (рис. 2). При подальшому обговоренні ця система прямих буде називатися як діаграма “ $\Delta_f 2\theta$ -склад”.

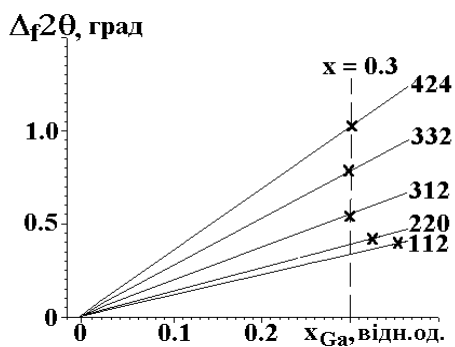


Рис. 2. Положення точок (x), відповідних hkl для базового шару CIGS після витримки на повітрі

Для експериментальної апробації діаграм “ $\Delta_f 2\theta$ -склад” були проаналізовані структурні модельні зразки з базовим шаром  $\text{CuGaSe}_2$  стехіометричного складу, збагачені міддю і галієм, які були отримані в рамках одного експерименту шляхом збільшення лінійного розміру підкладки. Експериментально доведено, що для монофазних плівок  $\text{CuGaSe}_2$  на діаграмі “ $\Delta_f 2\theta$ -склад” положення рентгенодифрактометричних рефлексів формує вертикальну лінію. Для областей шару  $\text{CuGaSe}_2$ , збагачених міддю і галієм, вертикальна лінія на

діаграмі “ $\Delta_f 2\theta$ -склад” руйнується. Експериментальні прецизійні виміри рентгенодифрактограм для цих зразків показують наявність вторинних фаз  $\text{Cu}_7\text{Se}_4$  і  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ . Таким чином, експериментально показано, що на діаграмі “ $\Delta_f 2\theta$ -склад” вертикальна лінія руйнується, якщо базовий шар містить вторинні фази.

Після трирічної витримки на повітрі базового шару  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  на експериментальній діаграмі “ $\Delta_f 2\theta$ -склад” був зафіксований зсув рефлексів (112) і (220) вправо (рис.2). При цьому положення інших дифракційних рефлексів не змінювалося. Відповідно до розробленої методики це свідчить про можливість зародження вторинних фаз після витримки базових шарів на повітрі. Можна припустити, що в процесі трирічної витримки на повітрі на торцевих скрайбованих поверхнях SE відбувається взаємодія базового шару з киснем. Згідно з літературними даними можна говорити про зародження вторинних фаз  $\text{In}_2\text{O}_3$  та  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . При цьому під окислами, що зароджуються, повинне відбуватися збіднення шару  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  атомами індію і галію. Оскільки вакансії цих атомів у  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  акцепторного типу, то їх виникнення повинно супроводжуватися підвищенням поверхневої провідності шару  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  і в результаті приводити до зниження шунтувального опору, що і спостерігалось експериментально при аналізі діодних параметрів. Для дослідження впливу витримки на повітрі на розподіл елементів по товщині гетероструктури був використаний метод вторинної іонної мас-спектрометрії. Сигнали від  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{80}\text{Se}$ ,  $^{113}\text{In}$  і  $^{65}\text{Cu}$  у шарі CIGS до і після збереження SE на повітрі виявилися відносно постійні. Проведені виміри також свідчили про наявність натрію та кисню у базових шарах  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  (рис. 3,а,б). Відомо, що наявність натрію пасивує зерномежову поверхню базового шару і тим самим позитивно впливає на ефективність фотоелектричних процесів у базових шарах гетероструктур. При проведенні аналізу гетероструктур, витриманих протягом трьох років на повітрі, було виявлене зниження змісту натрію (рис. 3,а). Збільшення при цьому швидкості зерномежової рекомбінації може викликати експериментально зафіксоване збільшення густини діодного струму насичення. Слід відзначити, що було також зафіксовано

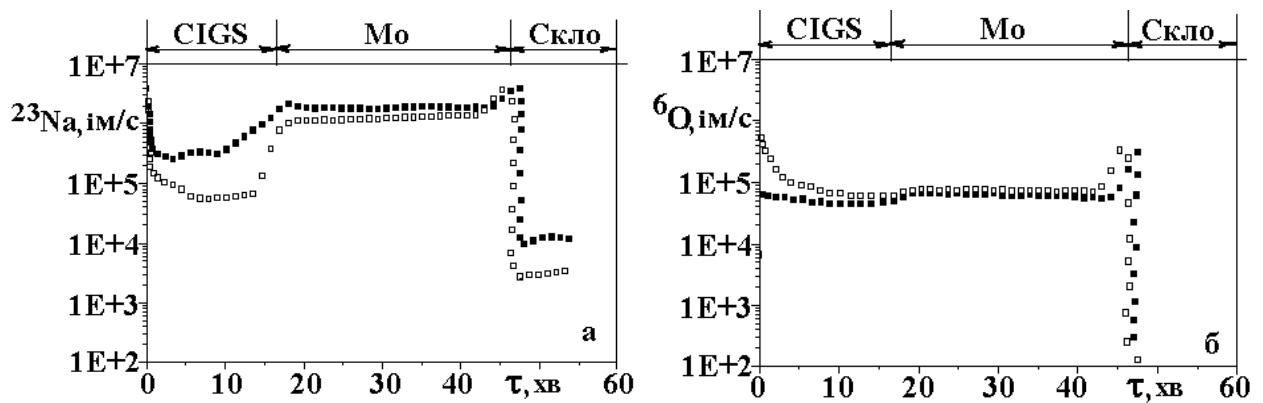


Рис.3. Розподілення натрію (а) і кисню (б) у гетероструктурі до(■) і після (□) витримки на повітрі

зростання кількості кисню (рис. 3,б) в приповерхневих прошарках базового шару, що згідно з описаним вище механізмом може зумовлювати зростання електропровідності базового шару поблизу поверхні та також приводити до збільшення  $J_0$ .

Були досліджені фізичні закономірності впливу температури на фотоелектричні параметри досліджених гетероструктур після витримки протягом трьох років на повітрі. Показано, що із підвищенням температури від  $25^{\circ}\text{C}$  до  $60^{\circ}\text{C}$  к.к.д. досліджених СЕ зменшується, що викликано зниженням напруги холостого ходу і фактором заповнення світлової ВАХ. Проведене математичне моделювання показало, що зазначена залежність цих вихідних параметрів від температури зумовлена ростом діодного струму насичення і зменшенням шунтуючого опору при підвищенні робочої температури. Можна припустити, що спостережені зміни світлових діодних параметрів пов'язані з рекомбінаційним механізмом проходження діодного струму і з напівпровідниковою природою шунтувального опору.

У **п'ятому розділі** наведені результати досліджень кристалічної та енергетичної структури базового шару і фотоелектричних властивостей “substrate” гетероструктур на основі  $\text{CuGaSe}_2$  в залежності від температури формування ( $T_{\text{п}}$ ) і режимів наступної термічної обробки.

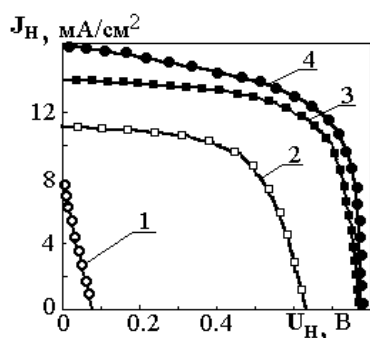


Рис. 4. Світлові ВАХ зразка СЕ на основі СГС, отриманих при різних температурах  $T_{\text{п}}=530^{\circ}\text{C}$  (1);  $T_{\text{п}}=585^{\circ}\text{C}$  (2);  $T_{\text{п}}=630^{\circ}\text{C}$  (3);  $T_{\text{В}}=200^{\circ}\text{C}$ , 2 хви-лини (4)

Експериментальне спостереження збільшення ефективності у типових плівкових “substrate” СЕ у середньому від 0,2% до 6,4% при підвищенні температури конденсації базового шару від  $530^{\circ}\text{C}$  до  $630^{\circ}\text{C}$  зумовлено зростанням  $U_{\text{хх}}$  від 71 мВ до 752 мВ,  $J_{\text{кз}}$  від  $8 \text{ mA/cm}^2$  до  $14 \text{ mA/cm}^2$  (рис. 4) і фактору заповнення ВАХ від 0,30 до 0,61. При цьому густина діодного струму насичення знижується від  $9,6 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  до  $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ; світловий послідовний опір зменшується від  $2,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  до  $0,6 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ; шунтувальний опір збільшується від  $49 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  до  $743 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  і коефіцієнт ідеальності зменшується від 4,0 до 3,1.

Математичне моделювання показало, що поліпшення вихідних параметрів досліджуваних СЕ при зростанні температури  $T_n$  до  $585^\circ\text{C}$  досягається за рахунок зменшення щільності діодного струму насичення і збільшення шунтувального опору. Зростання ефективності СЕ до 6,4% при температурі підкладки  $630^\circ\text{C}$  зумовлене збільшенням густини діодного струму насичення. Подальше зростання температури осадження підкладки викликає розм'якшення скла.

Результати структурних досліджень базового шару свідчать, що оптимізація діодних параметрів при збільшенні температури  $T_n$  супроводжується поліпшенням кристалічної структури базового шару: збільшенням ступеня переважної орієнтації, збільшенням розмірів о.к.р. та зменшенням ступеня розвинутої зерномежової поверхні. Проте ступінь структурної досконалості базових шарів  $\text{CuGaSe}_2$  нижчий, ніж у базових шарах  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ , отриманих в аналогічних режимах осадження.

Окрім меншої структурної досконалості базових шарів  $\text{CuGaSe}_2$ , більш істотна відмінність теоретичних і експериментальних значень напруги холостого ходу СЕ з такими базовими шарами в порівнянні з СЕ з базовими шарами  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  обумовлено особливостями їх енергетичної структури. За сепарувальний бар'єр у досліджуваних гетероструктурах використовується  $n^+-i$ -р структура з істотно вищою концентрацією електронів у  $n^+$ -шарі широкозонного "вікна"  $\text{ZnO:Al}$  у порівнянні з концентрацією дірок у базовому шарі. Згідно з літературними даними, поза залежністю від елементного складу сполук системи  $\text{Cu-In-Ga-Se}$  різниця енергій між рівнем Фермі та енергією валентної зони для вільної поверхні складає 0,8 еВ. З урахуванням значень ширини забороненої зони  $E_g=1,3$  еВ для  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  це приводить до інверсії типу провідності поверхневого прошарку базового шару, що віддаляє область розподілу нерівноважних носіїв заряду від міжфазної поверхні. Для базових шарів  $\text{CuGaSe}_2$  із  $E_g=1,68$  еВ аналогічної інверсії типу провідності не спостерігається. Це забезпечує спостережену експериментальну відмінність у величині густини діодного струму насичення за рахунок різного ступеня впливу поверхневої рекомбінації на фотоелектричні властивості таких гетероструктур.

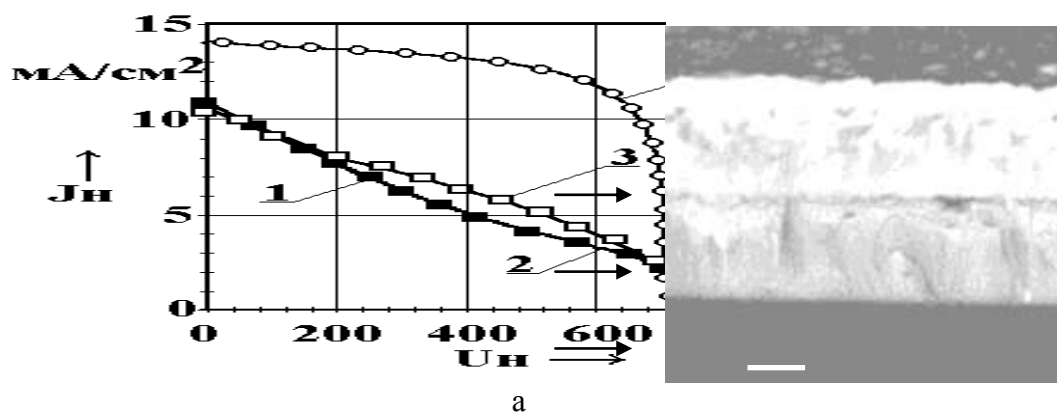
Експериментально показано, що відпал СЕ з базовим шаром  $\text{CuGaSe}_2$  на повітрі при температурі  $T_B=200^\circ\text{C}$  протягом 2 хвилин зменшує негативний вплив поверхневої рекомбінації і приводить до збільшення к.к.д. до 7,7% у результаті зниження густини світлового діодного струму насичення до  $5,2 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup> (рис. 4, крива 4).

У **шостому розділі** наведені результати аналізу фотоелектричних властивостей "superstrate" гетероструктур на основі  $\text{CuGaSe}_2$ , отриманих у різних фізико-технологічних режимах осадження базового шару і підданих тривалій обробці світлом.

Аналіз кристалічної структури базових шарів "superstrate" гетероструктур на основі  $\text{CuGaSe}_2$  показав, що отримані при найбільш високій з можливих температур конденсації

(630°C) шари  $\text{CuGaSe}_2$  мають найбільшу кристалічну досконалість. Відповідно при збільшенні температури конденсації базового шару відбувається збільшення к.к.д. до 2,4 %. При цьому в лабораторних зразках вдалося досягти рекордного значення напруги холостого ходу для СЕ з базовим шаром  $\text{CuGaSe}_2$  - 830 мВ. На експериментальній світловій ВАХ типових СЕ спостерігається точка перегину (рис. 5, крива 1+2), що не дозволяє апроксимувати її однією теоретичною ВАХ.

Перша ділянка в порівнянні з другою ділянкою світлової ВАХ характеризується більшими значеннями густини струму короткого замикання (наприклад,  $11 \text{ mA/cm}^2$  і  $5 \text{ mA/cm}^2$  відповідно), меншими значеннями фактору заповнення (0,28 і 0,58 відповідно) і напруги холостого ходу (746 мВ і 831 мВ відповідно). Порівняння світлових діодних параметрів показало, що більш низькі значення напруги холостого ходу зумовлені більшою густиною діодного струму насичення ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$  і  $8,8 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ), меншим шунтувальним опором ( $600 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  і  $1122 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ ). Велика густина струму короткого замикання пов'язана з меншим послідовним опором ( $5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  і  $12 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  відповідно). На наш погляд, особливості світлової ВАХ можуть бути пояснені в рамках дводіодної моделі, в якій передбачається існування в "superstrate" гетероструктурах двох паралельно ввімкнених сонячних елементів, один із яких має менший послідовний та шунтувальний опори і більшу густину світлового діодного струму насичення. При малих значеннях навантаження напруга, що віддається навантаженню СЕ із низьким послідовним електроопором, більша. У цьому випадку другий СЕ працює в режимі споживача і є додатковим навантаженням першого СЕ. У точці перегину напруга, що віддається навантаженню першим і другим СЕ, однакова. При більших значеннях навантаження напруга, що віддається навантаженню другим СЕ, більша ніж перша, і в цьому випадку перший СЕ починає працювати в режимі споживача. При цьому стає очевидним, що визначені світлові діодні характеристики на



мкм

б

Рис. 5. Світлові ВАХ "superstrate" СЕ до (1+2) і після (3) світлового опрацювання протягом 250 хвилин (а) та поперечного відколу гетероструктури CGS/ZnO/скло після світлового опрацювання (б)

кожній з ділянок світлових ВАХ не є характеристиками паралельно з'єднаних сонячних елементів, а лише якісно їм відповідають і являють собою деякий результуючий еквівалент.

На наш погляд, до того, що спостерігається дводіодна модель гетероструктури, приводить кристалічна структура базового шару в області бар'єра, що сепарує. На міжфазній межі  $\text{ZnO-CuGaSe}_2$  у проміжках між великими зернами базових шарів, орієнтованих в переважних кристалографічних напрямках, розміщена дрібнокристалічна область. Сонячний елемент, який утворений дрібнокристалічною частиною базового шару, має діод з низькими випрямними характеристиками, інший діод має оптимальні випрямні характеристики, що приводить до рекордних експериментальних значень напруги холостого ходу. Дослідження поперечного відколу "superstrate" гетероструктури на міжфазній межі  $\text{ZnO-CuGaSe}_2$  показали, що на відміну від міжфазної поверхні  $\text{Mo-CuGaSe}_2$  "substrate" гетероструктур існує прошарок з продуктів міжфазної взаємодії, який обумовлює експериментально спостережені підвищені значення послідовного опору за рахунок збільшення кількостей міжфазних поверхонь у гетероструктурі.

Очевидно, що більша ефективність "substrate" СЕ (рис. 4,5, крива 4) в порівнянні з "superstrate" СЕ на основі  $\text{CuGaSe}_2$  (рис. 5, крива 1+2) зумовлена тим, що в першому випадку сепарувальний бар'єр утворюється на протилежній границі базового шару в області стовпчастої структури, яка характеризується суттєво нижчим ступенем розвинутої зерномежевої поверхні та відсутністю прошарку вторинних фаз.

Показано, що наступне світлове опрацювання "superstrate" СЕ на основі  $\text{CuGaSe}_2$  сонячним світлом протягом 250 хвилин приводить до збільшення к.к.д. від 2,3% до 3,5% (рис. 5, крива 3) за рахунок зростання фактору заповнення ВАХ від 0,27 до 0,46. Дослідження поперечного відколу "superstrate" гетероструктур показали, що після світлової обробки прошарок на міжфазній межі зникає. Таким чином, підвищення к.к.д. СЕ після світлового опрацювання відбувається за рахунок зменшення його послідовного електроопору.

## ВИСНОВКИ

1. Запропоновано та апробовано новий фізичний підхід до оптимізації фотоелектричних властивостей гетероструктур на основі сполук системи  $\text{Cu-In-Ga-Se}$ . Шляхом моделювання впливу світлових діодних параметрів на вихідні параметри СЕ на основі відповідних базових шарів теоретично ідентифікуються один, чи, у крайньому разі, два світлові діодні параметри, що визначають к.к.д., а потім експериментально досліджується вплив кристалічної та енергетичної структур на ці діодні параметри, що дозволяє запропонувати фізично-матеріалознавче рішення для покращання фотоелектричних властивостей гетероструктур.

2. Шляхом чисельного моделювання показано, що зафіксоване експериментально зниження зі швидкістю 1,7% у рік ефективності негерметизованих плівкових СЕ з базовим шаром  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  при їх витримці на повітрі обумовлене збільшенням густини діодного струму насичення і зниженням шунтуючого опору.
3. Розроблена фізична модель деградації фотоелектричних властивостей негерметизованих СЕ на основі  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  після витримки на повітрі протягом трьох років: на поверхні базового шару зароджуються вторинні фази  $\text{In}_2\text{O}_3$  і  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , що супроводжуються генерацією вакансій акцепторного типу, а в об'ємі – зменшується концентрація атомів натрію, що зумовлює зростання рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. В результаті зменшується к.к.д., з одного боку, за рахунок зниження шунтувального опору, а з іншого - за рахунок збільшення світлового діодного струму насичення. Такий механізм деградації СЕ зумовлює підвищені вимоги до їх герметизації при подальшому промисловому виробництві.
4. Шляхом математичного моделювання визначено, що істотна відмінність теоретичних і експериментальних значень напруги холостого ходу “substrate” СЕ на основі  $\text{CuGaSe}_2$  у порівнянні із СЕ на основі  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  зумовлено більш високими значеннями діодного струму насичення.
5. Визначено фізичний механізм зниження ефективності процесу поділу нерівноважних носіїв заряду в СЕ на основі  $\text{CuGaSe}_2$ : базові шари  $\text{CuGaSe}_2$  характеризуються меншою структурною досконалістю і відсутністю інверсії типу провідності приповерхневої області, що сумарно приводить до підвищення значень густини діодного струму насичення. Визначені оптимальні режими термічної обробки досліджених “substrate” СЕ на основі  $\text{CuGaSe}_2$ , які дозволяють запобігти підвищенню густини діодного струму насичення і збільшити к.к.д. до 7,7%.
6. Шляхом чисельного моделювання визначено, що зниження ефективності в “superstrate” у порівнянні з “substrate” СЕ на основі  $\text{CuGaSe}_2$  обумовлене більш високими значеннями густини діодного струму насичення і послідовного опору.
7. Менша ефективність процесів розподілу та збирання нерівноважних носіїв заряду в “superstrate” гетероструктурах у порівнянні з “substrate” на основі  $\text{CuGaSe}_2$  обумовлена наявністю на міжфазній межі  $\text{ZnO-CuGaSe}_2$  прошарку з продуктів міжфазної взаємодії, який збільшує послідовний опір, та формуванням сепарувального бар'єра в дрібнокристалічній області, що приводить до існування в “superstrate” гетероструктурі двох паралельно з'єднаних СЕ. Один із СЕ має високі значення густини світлового діодного струму насичення та низький шунтувальний опір. Визначено оптимальні режими світлової обробки “superstrate” СЕ на основі  $\text{CuGaSe}_2$ , що дозволяють істотно збільшити к.к.д. за рахунок експериментально зафіксованого зникнення прошарку.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

1. Boyko B.T., Khrypunov G.S., Chernykh O.P. Specific photoelectric and optical properties of CdS/CdTe film heterosystems with solid solution interlayers // Functional materials. – 2000. – Vol. 3. – P. 406-409.
2. Balboul M.R., Jasenek A., Chernykh O., Rau U., Schock H.W. CuGaSe<sub>2</sub>-based superstrate solar cells // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 387. – P. 74-76.
3. Бойко Б.Т., Хрипунов Г.С., Черних О.П. Дослідження вихідних та діодних параметрів плівкових ФЕП на основі CuGaSe<sub>2</sub> // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 3. – С. 435-440.
4. Boyko B.T., Kopach V.R., Khrypunov G.S., Chernykh O.P., Klochko N.P., Zakharchenko O.S. Storage and temperature effect on electrical parameters of film solar cells with CuIn<sub>0,71</sub>Ga<sub>0,29</sub>Se<sub>2</sub> base layer // Functional materials. – 2001. – Vol. 8, N 3. – P. 522-528.
5. Бойко Б.Т., Черних О.П., Хрипунов Г.С., Копач Г.І. Плівкові фотоелектричні перетворювачі на основі CuGaSe<sub>2</sub> // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 4. – С. 549-558.
6. Копач В.Р., Листратенко А.М., Хрипунов Г.С., Черных Е.П. Зависимость электрических параметров и спектрального отклика кремниевых фотопреобразователей от условий диффузионного легирования и морфологии поверхности их базовых кристаллов // Вестник Харьковского государственного политехнического университета “Новые решения в современных технологиях”. – 1998. – Вып. 17. – С. 76-77.
7. Boyko B.T., Borschev V.N., Chernykh E.P., Kopach V.R., Listratenko A.M. Performance and internal parameters of ukrainian n<sup>+</sup>-p single crystal silicon solar cells at present and in future // International school-conference on physical problems in material science of semiconductors. – Chernivtsi (Ukraine). – 1995. – P. 230.
8. Бойко Б.Т., Черных Е.П., Копач В.Р., Хрипунов Г.С. Влияние толщины и уровня легирования базовых кристаллов на выходные параметры кремниевых фотопреобразователей // Международная школа-конференция по информационным технологиям “microCAD’97”. – Харьков (Украина). – 1997. – С. 356-359.
9. Черных Е.П. Электрические параметры кремниевых фотопреобразователей на основе легированных бором кристаллов кремния // 1-я городская научно-практическая конференция “Актуальные проблемы современной науки в исследованиях молодых ученых Харькова”. – Харьков (Украина). – 1997. – С. 94-95.
10. Khrypunov G., Boyko B., Chernykh O. The investigation of solid solutions thin interlayers in CdS/CdTe film heterosystems // Transaction of third international symposium “Vacuum Technology and Technique”. – Kharkov (Ukraine). – 1999. – Vol. 2. – P. 255-258.



11. Бойко Б.Т., Копач Г.И., Черных Е.П., Хрипунов Г.С. Пленочные фотоэлектрические преобразователи на основе  $\text{CuGaSe}_2$  // Международная конференция по физике и технологии тонких пленок “МКФТТП-УИП”. - Ивано-Франковск (Украина). – 2001. – С. 25-26.
12. Khrypunov G., Boyko B., Chernykh O., Meriuts A. The simulation of diode parameter influence on photovoltaic characteristics of the  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  thin film solar cells // 17<sup>th</sup> European photovoltaic solar energy conference and exhibition. Munich (Germany). – 2001. – P. 1140-1142.

## АНОТАЦІЯ

**Черних О.П. Фотоелектричні властивості плівкових полікристалічних гетероструктур на основі сполук системи Cu-In-Ga-Se. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07. - Фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2003.

У дисертації експериментально та теоретично проведені комплексні дослідження фотоелектричних властивостей плівкових полікристалічних гетероструктур із базовими шарами CIGS та CGS.

Експериментальне вивчення особливостей впливу матеріалознавчого рішення на фотоелектричні властивості у СЕ на основі CIGS і CGS проводилося шляхом атестації кристалічної структури базового шару, аналітичної обробки світлових і темнових ВАХ та визначення спектральних залежностей коефіцієнта квантової ефективності. Теоретичний аналіз фотоелектричних процесів ґрунтувався на математичному моделюванні впливу діодних параметрів на вихідні параметри СЕ.

У роботі вперше запропонована фізична модель деградації фотоелектричних властивостей СЕ на основі  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  після витримки на повітрі протягом трьох років.

Вперше експериментально виявлено фізичні причини істотної відмінності теоретичних і експериментальних значень напруги холостого ходу “substrate” СЕ на основі  $\text{CuGaSe}_2$  у порівнянні з СЕ на основі  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ .

Вперше виявлено фізичні механізми зниження ефективності “superstrate” СЕ у порівнянні з “substrate” СЕ на основі базових шарів  $\text{CuGaSe}_2$ .

**Ключові слова:** сонячні елементи, гетероструктура, діодні та вихідні параметри, к.к.д., базові шари.

## ABSTRACT

**Chernykh O.P. – Photoelectric properties of film polycrystalline heterostructures on the compound base of Cu-In-Ga-Se system. - Manuscript.**

The Thesis for the obtaining of the scientific degree of the candidate of science in the physics and mathematics corresponding to the specialty 01.04.07. – State solid physics. – Sumy state university, Sumy, 2003.

In the manuscript complex researches of photoelectric properties of thin film polycrystalline heterostructures based on CIGS and CGS layers are experimentally and theoretically carried out.

The experimental study of technology influence on solar cell photoelectric properties of solar cells based on CIGS and CGS layers was carried out by attestation of base layer crystal structure, analyzing of illuminated and dark current-voltage characteristics and definition of spectral dependencies of quantum efficiency factor. The theoretical analysis of photoelectric processes was based on mathematical modeling of influence diode parameters on photovoltaic parameters of solar cells.

At the first time the physical model of photoelectric properties of  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  thin film solar cells after air storage during three years is offered.

At the first time the physical reasons of essential difference of theoretical and experimental values of a open circuit voltage for “substrate”  $\text{CuGaSe}_2$  thin film solar cells in comparison with  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  thin film solar cells are experimentally revealed.

At the first time the physical mechanisms of efficiency reduction of “superstrate” solar cells in comparison with “substrate” solar cells based on  $\text{CuGaSe}_2$  are revealed.

**Keywords:** solar cells, heterostructure, diode and photovoltaic parameters, efficiency, base layers.

## АННОТАЦИЯ

**Черных Е.П. Фотоэлектрические свойства пленочных поликристаллических гетероструктур на основе соединений системы Cu-In-Ga-Se. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика твердого тела. - Сумской государственный университет, Сумы, 2002.

В диссертации экспериментально и теоретически проведены комплексные исследования фотоэлектрических свойств пленочных поликристаллических гетероструктур на основе базовых слоев CIGS и CGS.

Экспериментальное изучение особенностей влияния физико-материаловедческого решения на фотоэлектрические свойства в солнечных элементах (СЭ) на основе CIGS и CGS проводилось путем аттестации кристаллической структуры базового слоя, аналитической обработки световых и темновых вольт-амперных характеристик и определения спектральных

зависимостей коэффициента квантовой эффективности. Теоретический анализ фотоэлектрических процессов основывался на математическом моделировании влияния диодных параметров на выходные параметры СЭ.

В работе впервые была предложена физическая модель деградации фотоэлектрических свойств солнечных элементов на основе  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  после их выдержки на воздухе в течение трех лет, которая базируется на экспериментально зафиксированном образовании вторичных фаз и снижении концентрации натрия в базовом слое.

Экспериментально показано, что существенное отличие теоретических и экспериментальных значений напряжения холостого хода “substrate” солнечных элементов на основе  $\text{CuGaSe}_2$  в сравнении с солнечными элементами на основе  $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$  обусловлено меньшим структурным совершенством базового слоя и отсутствием в нем инверсии электропроводности приповерхностной области, что суммарно повышает значение плотности светового диодного тока насыщения.

Определены физико-технологические условия конденсации базового слоя и режимы последующей термической обработки, что позволило получить лабораторные образцы пленочных “substrate” СЭ на основе  $\text{CuGaSe}_2$  с эффективностью 7,7%.

Впервые доказано, что более низкая эффективность “superstrate” солнечных элементов в сравнении с “substrate” солнечными элементами на основе базовых слоев  $\text{CuGaSe}_2$  обусловлена наличием на границе  $\text{ZnO-CuGaSe}_2$  межфазной прослойки, что увеличивает последовательное сопротивление и формированием сепарирующего барьера в мелкокристаллической области, что приводит к существованию в “superstrate” гетероструктуре двух диодов, один из которых имеет большее шунтирующее сопротивление и меньшую плотность светового диодного тока насыщения.

Определены режимы осаждения базовых слоев, которые позволили получить лабораторные образцы “superstrate” солнечных элементов на основе  $\text{CuGaSe}_2$  с рекордным значением напряжения холостого хода 830 мВ.

**Ключевые слова:** солнечные элементы, гетероструктура, диодные и выходные параметры, к.п.д., базовые слои.