

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОФІЗИКИ І РАДІАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

ХРИПУНОВ ГЕННАДІЙ СЕМЕНОВИЧ

УДК 621.383:537.221

**ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ОПТИМІЗАЦІЇ ПЛІВКОВИХ СОНЯЧНИХ
ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ СУЛЬФІДУ ТА ТЕЛУРИДУ КАДМІЮ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття наукового ступеня

доктора технічних наук

Харків – 2007

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий консультант: Заслужений діяч науки і техніки України, доктор фізико-математичних наук, професор

Бойко Борис Тимофійович,

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

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор

Беляєва Алла Іванівна

Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут” МОН України, професор кафедри загальної та експериментальної фізики;

доктор технічних наук, старший науковий співробітник

Білоус Віталій Арсентійович

Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій Національного наукового центра “Харківський фізико-технічний інститут” НАН України, заступник директора;

доктор фізико-математичних наук, професор

Клюй Микола Іванович

Інститут фізики напівпровідників НАН України, провідний науковий співробітник.

Захист відбудеться “12” листопада 2007 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01 у Інституті електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61003, м. Харків, вул. Гамарника, 2, корпус У-3, НТУ “ХПІ”, ауд. 204.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61024, м. Харків, вул. Гуданова, 13. **Відгук на автореферат дисертації надсилати на адресу: 61002, м. Харків, вул. Чернишевського, 28, а/с 8812.**

Автореферат розісланий “08” жовтня 2007 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01

Пойда А.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Практичний досвід Англії, Німеччини, США та Японії переконливо показує, що, за умови державної фінансової підтримки, однією зі складових вирішення енергоекологічних проблем людства є широкомасштабне використання сонячних елементів (СЕ). В таких екологічно чистих відновлюваних джерелах енергії відбувається безпосереднє перетворення енергії сонячного випромінювання в електричну енергію. Економісти свідчать, що тільки плівкові СЕ в майбутньому потенційно спроможні конкурувати з традиційними джерелами енергії, оскільки собівартість виробленої ними електричної енергії може бути в чотири рази нижче, ніж у розповсюджених зараз кремнієвих монокристалічних приладових структурах. Такий суттєвий економічний ефект зумовлений тим, що для ефективного фотоелектрично-активного поглинання світла достатньо плівкового базового шару товщиною усього кілька мікрометрів. Окрім того, технологія виготовлення плівкових приладових структур характеризується меншою енергоємністю. Плівкові СЕ з базовим шаром CdTe є одними з найбільш перспективних для наземного застосування, оскільки у відповідності до ширини забороненої зони телуриду кадмію ($E_g=1,46$ eV) такі приладові структури мають максимальний серед одноперехідних напівпровідникових фотоелектричних перетворювачів теоретичний коефіцієнт корисної дії (ККД) – 29%. Для організації широкомасштабного промислового виробництва таких СЕ достатньо природних запасів телуру та кадмію. Комплексні хімічні дослідження доказали, що CdTe – стійка та нетоксична сполука. Максимальний ККД кращих лабораторних зразків плівкових СЕ на основі гетеросистем CdS/CdTe становить 16,5%. В таких СЕ базові шари CdTe формуються методом осадження в замкнутому об'ємі за підвищеного тиску аргону. Цей лабораторний метод проблематично адаптувати до промислових умов, оскільки використання високих температур підкладки ($\sim 600^\circ\text{C}$) і значних швидкостей осадження (≥ 100 E/c) обумовлює необхідність: застосування складних систем контролю для забезпечення необхідної однорідності на значній площині та використання спеціальних стоячих термостабільних скляних підкладок, які не містять натрію. Тому в промислових умовах для осадження базових шарів CdTe застосовують метод хімічного вакуумного випаровування, який характеризується меншими температурами осадження ($\sim 500^\circ\text{C}$), що дає можливість використовувати економічні скляні підкладки, які містять натрій. Однак при цьому ККД промислових зразків сонячних модулів не перевищує 10 %, а собівартість виробленої ними електричної енергії менша, ніж у монокристалічних кремнієвих СЕ, усього на чверть. У той же час дослідження, спрямовані на розробку СЕ на основі CdS/CdTe таким високотехнологічним та добре адаптованим до промислового виробництва методом, як термічне вакуумне випаровування, за рідким виключенням, не проводяться. Необхідно відмітити, що рівень вакуумного обладнання

підприємств електронного профілю України дає можливість реалізувати цей метод.

При створенні ефективних плівкових СЕ на основі CdS/CdTe зазвичай оптимізують кристалічну структуру та фотоелектричні властивості сполучених шарів таких приладів. Проте за останній час при використанні цього підходу прогрес у збільшенні ефективності СЕ на основі CdS/CdTe суттєво зменшився: з 1993 року по 2007 рік ККД вдалося підвищити всього на 0,7%.

З урахуванням більшої економічності та більшої радіаційної стійкості плівкові СЕ на основі CdS/CdTe є альтернативою СЕ на основі монокристалічного Si та GaAs не тільки при наземному, а і при заатмосферному використанні, за умови зменшення ваги підкладки для суттєвого збільшення приведеної потужності (відношення виробленої електричної потужності до ваги СЕ). Приведена потужність являє собою найважливішу технічну характеристику при заатмосферному використанні сонячного елемента, оскільки її величина обумовлює собівартість виводу на орбіту автономних джерел електроенергії космічних апаратів.

Одним з сучасних напрямків розвитку фотоенергетики є створення тандемних приладових структур, в яких для більш ефективного фотоелектричного перетворення сонячного випромінювання використовують кілька базових шарів з різною шириною забороненої зони. При цьому в конструкції СЕ з більшою шириною забороненої зони базового шару необхідно застосовувати прозорі тильні електроди, що дає можливість фотонам, які в ньому не поглинулися, надходити до наступного СЕ тандемної структури. Плівкові СЕ на основі CdS/CdTe в таких приладах не застосовують, оскільки до останнього часу не були розроблені прозорі тильні електроди до полікристалічних шарів CdTe р-типу електропровідності.

Отже, необхідність проведення даного дисертаційного дослідження, присвяченого розробці фізико-технологічних основ оптимізації плівкових СЕ на основі CdS/CdTe, зумовлена тим, що існуючі підходи до розробки таких приладових структур, по-перше, вже не забезпечують подальшого підвищення ККД і гальмують створення економічних промислових технологій для їх широкомасштабного виробництва, а по-друге, не дають можливості реалізувати перспективні для розвитку наземної та космічної фотоенергетики конструкції сонячних елементів.

Зв'язок роботи з науковими програмами і темами. Дисертацію виконано на кафедрі фізичного матеріалознавства для електроніки та геліоенергетики Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут" Міністерства науки і освіти України. Основні результати було одержано в ході виконання плано-вих держбюджетних тем, міжнародних проектів та чотирьох особистих грантів, наданих дисертанту Швейцарським технологічним інститутом (м. Цюрих) для стажування в лабораторії тонких плівок цього закладу в 1998, 2002, 2003, 2006 роках:

1. "Розробити сонячні модулі на основі плівкових та гібридних ФЕП з ККД до 10% для використання в ролі відновлюваних джерел енергії" (1994-1996 р., номер держреєстрації

0195Y0014005);

2. “Фізичні основи одержання металевих та напівпровідникових плівкових матеріалів для електроніки та геліоенергетики” (1997-1999 р., номер держреєстрації 0197Y001907);

3. “Highly Efficient Thin Film Solar Cells Based on Chalcogenide Semiconductors” (1995-1997, Contract INTAS - 94-3998);

4. “Thin Film Solar Cells of Compound Semiconductors” (1997-1998, Contract 7IP050129 of Swiss National Science Foundation);

5. “Preparation of Calcopryrite Thin Films and Solar Cells by Activated Deposition Method” (1995-1997, Contract INTAS - 96-0206);

6. “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 р., номер держреєстрації 0100U001669);

7. “Розробка фізичних основ технологій, які збільшують ефективність, надійність і економічність фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії” (2003-2005 р., номер держреєстрації 0103U001540).

В перелічених вище науково-дослідних роботах автор дисертації брав участь як виконавець або як відповідальний виконавець.

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи – розробка фізико-технологічних основ оптимізації плівкових сонячних елементів на основі сульфїду та телуриду кадмію, яка спрямована на підвищення їх ефективності, довговічності та технологічності, створення нових типів таких приладових структур, адаптованих до промислового виробництва та придатних для широкомасштабного використання в наземних та заатмосферних умовах.

Для досягнення сформульованої мети необхідно було вирішити **комплекс задач** фундаментального та прикладного характеру:

1. Розробити комплексний підхід, який дасть можливість ідентифікувати домінуючі фізичні механізми, що визначають ефективність плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe.
2. Встановити фізичні фактори, які необхідно враховувати при формуванні прозорих електродів високоефективних плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe різної конфігурації.
3. Визначити фізичні закономірності впливу технологічних параметрів виготовлення базового та сполучених шарів приладової структури на ефективність фотоелектричного перетворення у плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe.
4. Розробити гнучкі сонячні елементи на основі CdS/CdTe з високою приведеною потужністю.
5. Створити новий тип плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe з прозорим тильним електродом, який має двосторонню фоточутливість та може бути використаним у тандемних

фотоелектричних перетворювачах.

Об'єктом дослідження є плівкові сонячні елементи на основі сульфїду та телуриду кадмію.

Предметом дослідження є фізичні закономірності впливу технологічних параметрів виготовлення і конструкції плівкових сонячних елементів на основі сульфїду та телуриду кадмію на їх функціональні характеристики.

Методи дослідження. Формування плівок ІТО, ZnO:Al, ZnO проведено методом магнетронного розпилення, для осадження плівок CdS, CdTe, CdCl₂, Cu, Au було використано метод термічного вакуумного випаровування. Структуру та фазовий склад зразків досліджували методами рентгендифрактометрії і електронної мікроскопії. Елементний склад та розподіл домішок у плівках досліджували за допомогою рентгенівського детектора растрового електронного мікроскопа та методом вторинної іонної мас-спектрометрії, відповідно. Оптичні властивості плівок досліджували методами двоканальної оптичної спектроскопії. Фотоелектричні властивості СЕ досліджували методом темної вольт-фарадної характеристики (ВФХ), світлової та темної вольт-амперної характеристики (ВАХ), а також шляхом визначення спектральних залежностей коефіцієнта квантової ефективності. Теоретичний аналіз фотоелектричних процесів у СЕ проводився шляхом моделювання впливу світлових діодних характеристик на ККД.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Встановлено, що еволюція вихідної кристалічної та енергетичної структури фронтальних електродів, яка відбувається в процесі формування плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe тильної конфігурації, спроможна лімітувати ККД таких приладових структур.
2. Вперше визначено, що у плівкових сонячних елементах на основі CdS/CdTe тильної конфігурації збільшення ефективності розподілу нерівноважних носіїв заряду, яке зі зростанням товщини шару сульфїду кадмію обумовлено зниженням шунтування приладової структури гетеропереходом n-ІТО/pCdTe і зміщенням гетеропереходу nCdS_xTe_{1-x}-pCdTe від міжфазної границі CdS-CdTe в глибину шару телуриду кадмію, супроводжується зниженням густини потоку фотонів, які надходять до базового шару.
3. Експериментально показано, що традиційне зниження товщини базового шару телуриду кадмію у відповідності до глибини поглинання світла не призводить до збільшення ККД плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe. Це зумовлено частковим шунтуванням гетеропереходу nCdS_xTe_{1-x}-pCdTe у результаті дифузії домішки з тильного контакту, а за відсутності дифузії - збільшенням негативного впливу рекомбінації на тильній поверхні на діодні характеристики цього сепаруючого бар'єру.
4. Встановлено, що перетворення метастабільної гексагональної модифікації телуриду кадмію, яка раніше не виявлялася через вихідну текстурованість цього базового шару, у стабільну кубічну модифікацію являє собою структурний механізм, який при проведенні "хлоридної" обробки

обумовлює зростання ККД у плівкових сонячних елементах на основі CdS/CdTe, одержаних вакуумним випаровуванням.

5. Визначено, що основною технологічною новацією при виготовленні гнучких сонячних елементів на основі CdS/CdTe, яка забезпечує формування приладових структур з високою приведеною потужністю, є попередній відпал на повітрі фронтальних електродів ІТО (оксиди індію та олова) в режимах, відповідних умовам проведення “хлоридної” обробки.
6. Створено новий тип плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe, який має двосторонню фоточутливість та може бути використаним у тандемних фотоелектричних перетворювачах. При прикладанні прямого зсуву у таких приладових структурах виявлено ефект зміни полярності фотоструму, зумовлений наявністю потенціального бар'єру n -ІТО- p^+ CdTe.
7. Уперше експериментально доведено, що використання нанорозмірних прошарків міді призводить до покращення ефективності фотоелектричного перетворення у двосторонньо фоточутливих сонячних елементах на основі CdS/CdTe без зниження деградаційної стійкості таких приладових структур.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Виготовлені лабораторні зразки плівкових СЕ ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au тильної конфігурації на скляних підкладках з ККД 11,2%. При створенні таких СЕ гетеросистема CdS/CdTe формується шляхом термічного випаровування у промисловому вакуумі ($\approx 10^{-4}$ Па), що доводить можливість створення промислової технології означених приладових структур, адаптованої до рівня підприємств електронного профілю України, та такої, що вигідно відрізняється від існуючих світових аналогів своєю економічністю.
2. Виготовлені лабораторні зразки гнучких СЕ ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au тильної конфігурації з рекордним значенням приведеної електричної потужності - 2,5 кВт/кг, яке на порядок перевищує цей параметр для кращих існуючих аналогів монокристалічних СЕ на основі арсеніду галію. Це свідчить про перспективність розробки на основі створених гнучких приладових структур нового покоління автономних джерел електроенергії для космічних апаратів.
3. Вперше виготовлені плівкові СЕ $\text{SnO}_x\text{:F(ITO)/ZnO/CdS/CdTe/Cu/ITO}$ з прозорим тильним електродом і ККД при фронтальному напрямку освітлення - 10,7% на скляних підкладках та 10,4% на поліімідних плівках. При використанні в конструкції таких приладових структур надтонких базових шарів CdTe (1 мкм), ці СЕ мають достатньо високе значення середнього коефіцієнту пропускання у спектральному діапазоні [850-1100] нм – 55,2%, що доводить перспективність розробки на їх основі плівкових тандемних фотоелектричних перетворювачів.
4. Практичні результати роботи захищені міжнародним патентом на винахід (спосіб виготовлення плівкових СЕ на основі CdS/CdTe з двосторонньою фоточутливістю). На Ізюмському казенному

приладобудівному заводі впроваджено технологію одержання прозорих електродів без нагрівання підкладки. В Українській оптичній компанії “Єврооптика” для створення світлофільтрів запроваджено технологію одержання прозорих плівок сульфиду кадмію. В науково-дослідному технологічному інституті Національного космічного агентства України (м. Харків) впроваджені конструктивно-технологічні рішення гнучких сонячних елементів на основі сульфідів і телуриду кадмію. Це підтверджено актами у Додатках А, Б, В до дисертації.

Особистий внесок здобувача полягає в ініціюванні проведення всієї серії досліджень, що стосуються проблем створення різних типів плівкових СЕ на основі CdS/CdTe. В дисертації представлені результати, які одержано автором одноосібно і опубліковано у [14, 16, 18-22, 24, 26], а також під його науковим керівництвом і за його визначальної участі [1, 3, 4, 7, 8, 15, 17, 23, 25, 30-32, 34-38]. В цих роботах автору належить постановка задачі дослідження, вибір методів її розв’язання, виготовлення лабораторних зразків СЕ, дослідження вихідних параметрів СЕ, визначення фізичних механізмів, які обумовлюють ефективність фотоелектричного перетворення у плівкових СЕ на основі CdS/CdTe, участь у проведенні досліджень оптичних, електричних та фотоелектричних властивостей сполучених шарів СЕ, написання статей, тез та доповідей. В роботах [5, 13, 27, 28, 32] автору належить вибір методів розв’язання задачі та її практична реалізація. В роботах [6, 10-12, 29] автор розробляв та проводив експериментальну апробацію комплексного підходу до аналізу ефективності СЕ.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені та обговорені на 24 конференціях і семінарах: II Международной научно-технической конференции “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”, Харьков, 1994; Международной школе-конференции по информационным технологиям, Харьков, 1997; Third International school-conference “Physical problems in material science of semiconductors”, Chernivtsi, 1999; Третьем международном симпозиуме “Вакуумные технологии и оборудование”, Харьков, 1999; Міжнародній науковій конференції “Фізика тонких плівок. Формування, структура та фізичні властивості”, Харків, 1999; Международной научно-технической конференции “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”, Харьков, 2000; Международной научно-технической конференции “Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье”, Харьков, 2001; YIII Міжнародній конференції з фізики та технології тонких плівок, Івано-Франківськ, 2001; 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, 2001; 1-й Українській науковій конференції з фізики напівпровідників, Одеса, 2002; IX Міжнародній конференції з фізики та технології тонких плівок, Івано-Франківськ, 2003; 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, 2003; 2-й Українській науковій конференції з фізики напівпровідників, Чернівці-Вижниця, 2004; 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Bangkok, 2004; V Международной конференции “Нелинейные процессы и проблемы

самоорганизации в современном материаловедении”, Воронеж, 2004; 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, 2004; X Міжнародній конференції з фізики та технології тонких плівок, Івано-Франківськ, 2005; Всеукраїнському з’їзді “Фізика в Україні”, Одеса, 2005; International Conference “ICANS 21. Science and Technology”, Lisbon, 2005; VII Міжнародній конференції “Фізичні явища у твердих тілах”, Харків, 2005; Spring meeting “E-MRS IUMRS ICEM”, Nice, 2006; Symposium 4 “Photovoltaic, Solar Energy and Thin Film”, Cancun, 2006; 21st EUPVSE Conference, Dresden, 2006; XI Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок та наносистем, Івано-Франківськ, 2007.

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано у 38 роботах, з яких 32 (9 - без співавторів) є статтями у наукових фахових виданнях, що входять до переліку ВАК України, 1 робота є міжнародним патентом на винахід, 5 робіт є тезами доповідей на наукових конференціях, які мають пріоритетний характер.

Структура й обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, восьми розділів, висновків, списку використаних джерел (350 джерел) і 4 додатків. Вона містить 316 сторінок, 81 рисунок, 45 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **Вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначено мету і задачі дисертаційної роботи, предмет, об’єкт та методи дослідження, викладено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У **розділі 1 “Конструктивно-технологічні підходи до збільшення ефективності плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe”** представлено аналіз літератури з проблем створення ефективних СЕ. Проаналізовано вагомий внесок у розвиток фізичних уявлень про особливості кристалічної та енергетичної структури CdTe вчених Інституту фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України (М.К. Шейнкман, В.М. Комащенко із співр.), Інституту загальної фізики РАН (А.Н. Георгобіані із співр.), Чернівецького національного університету (І.М. Раренко із співр.). Визначено, що на Україні перші ефективні плівкові СЕ оригінальної конструкції на основі гетеропереходу pCu_{1,8}S-nCdTe більше 15 років тому було розроблено в Інституті фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України (В.М. Комащенко та С.Ю. Павелець із співр.). При цьому було запропоновано фізичну модель оптимізації плівкового СЕ, яка передбачала наближення вихідної кристалічної та енергетичної структури полікристалічних плівок CdTe до монокристалічних, шляхом застосування базових шарів зі стовпчастою структурою. При цьому були розвинуті фізико-технологічні основи легування шарів CdTe донорною домішкою у процесі росту у квазізамкненому об’ємі. Пізніше закордонними

дослідниками більшої ефективності та стійкості до деградації експериментально було досягнуто у плівкових СЕ на основі $p\text{CdTe}/n\text{CdS}$. Тому, починаючи з 1972 року, було проведено багато експериментальних робіт, спрямованих на створення ефективних плівкових СЕ на основі CdS/CdTe . Однак такі роботи, в основному, мали технологічний характер і були орієнтовані на емпіричне встановлення оптимальних режимів виготовлення таких СЕ. При цьому проблема створення економічної промислової вакуумної технології СЕ на основі CdS/CdTe , за рідким виключенням, була поза увагою науковців.

Аналіз літератури показав, що при розробці сучасних ефективних плівкових СЕ на основі CdTe/CdS легування базового шару здійснюється не у процесі осадження, а при проведенні “хлоридної” термообробки за рахунок еволюції електрично активних точкових дефектів. При цьому, внаслідок існування в системі $\text{CdCl}_2\text{-CdTe}$ низькотемпературної евтектики, відбувається перекристалізація базового шару, що знижує вимоги стосовно високої вихідної якості кристалічної структури CdTe , яка раніше досягалася шляхом осадження базових шарів у квазізамкненому об’ємі в умовах, близьких до термодінамічно рівноважних. Встановлено, що у базових шарах сучасних ефективних плівкових СЕ не спостерігається стовпчастої структури, а експериментально досягнута ефективність монокристалічних СЕ на основі телуриду кадмію ($\eta=11,7\%$) нижче, ніж у плівкових приладових структур ($\eta=16,5\%$).

Визначено, що суттєвою проблемою при створенні ефективних плівкових СЕ на основі CdS/CdTe залишається формування фронтальних прозорих електродів на основі легованих плівкових шарів оксидів металів, фізико-технологічні режими одержання яких були б адаптовані до технологічного процесу створення СЕ. До останнього часу фізична роль сульфїду кадмію в конструкції СЕ на основі CdS/CdTe є предметом наукових дискусій. Режими “хлоридної” обробки, яку широко застосовують для суттєвого підвищення ККД плівкових СЕ на основі CdS/CdTe , визначені емпірично та мають значний розкид. Незважаючи на велику кількість досліджень, створення стабільних тильних електродів до плівок CdTe р-типу електропровідності залишається актуальною проблемою. Наприкінці першого розділу зроблено висновок про необхідність еволюції існуючої фізичної моделі оптимізації плівкового СЕ на основі CdS/CdTe та сформульовані основні експериментальні проблеми, які необхідно вирішити для підвищення ККД та деградаційної стійкості таких приладових структур в умовах інтенсивної дифузійної, міжфазної взаємодії сполучених шарів та розвинутої зернограничної поверхні базового шару телуриду кадмію.

Розділ 2 “Розробка комплексного підходу до оптимізації технологічних параметрів виготовлення плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe ” присвячений методичному забезпеченню теоретичних та експериментальних досліджень, виконаних у роботі. Викладено технологічні операції виготовлення плівкових СЕ на основі CdS/CdTe . Формування гетеросистем (ГС) CdS/CdTe відбувалося методом термічного вакуумного випаровування. СЕ виготовлялися в

тильній (рис.1, а) або фронтальній конфігураціях (рис.1, б). Освітлення СЕ тильної конфігурації відбувається зі сторони підкладки, фронтальної – з протилежної сторони. Після формування ГС CdS/CdTe СЕ тильної конфігурації проводилася “хлоридна” обробка. Для цього на поверхню CdTe методом термічного вакуумного випаровування осаджувався шар CdCl₂ та проводився відпал на повітрі за температури 430°C протягом 25 хвилин. При виготовленні СЕ фронтальної конфігурації застосовувалися інші схеми проведення “хлоридної” обробки. Так, шар CdCl₂ осаджувався після, або до формування шару CdS, або після осадження частини шару CdTe. Після “хлоридної” обробки ГС та травлення поверхні базового шару у розчині бром у метанолі формувалися контакти. Для цього півки ZnO:Al, ІТО осаджували методами магнетронного розпилення, півки Cu, Au – методом вакуумного випаровування з наступним відпалом контакту Cu/Au на повітрі за температури 200°C.

Рис.1. Конструкції СЕ на основі CdS/CdTe

Було проведено розробку комплексного підходу, який дозволяє ідентифікувати фізичні механізми, що обумовлюють ефективність СЕ. Відповідно до еквівалентної схеми СЕ, кількісними характеристиками, які визначають ККД, є світлові діодні характеристики: густина діодного струму насичення J_0 , коефіцієнт ідеальності діода A , густина фотоструму J_f , послідовний електроопір R_n і електроопір R_{sh} , що шунтує, які розраховуються на одиницю площі СЕ. Зв'язок ККД СЕ зі світловими діодними характеристиками в неявному виді описується теоретичною світловою вольт-амперною характеристикою:

$$J_n = -J_f + J_0 \{ \exp[e(U_n - J_n R_n) / (A k T)] - 1 \} + (U_n - J_n R_n) / R_{sh}, \quad (1)$$

де J_n – густина струму навантаження; e – заряд електрона; k – стала Больцмана; T – температура сонячного елемента; U_n – напруга навантаження.

Аналіз виразу (1) показує, що зі збільшенням J_f , R_{sh} та зі зменшенням J_0 , A , R_n ефективність СЕ зростає. В роботі шляхом апроксимації за допомогою ПЕОМ одержаних експериментально значень I_n і U_n , теоретичною залежністю (1) визначали світлові діодні характеристики СЕ та вихідні параметри (густина струму короткого замикання $J_{кз}$, напругу холостого ходу $U_{хх}$, фактор заповнення світлової ВАХ – FF) та розраховували ККД СЕ.

Для ідентифікації світлових діодних характеристик, які зумовлюють зміну ефективності СЕ за зміни технології їх виготовлення, згідно з (1), проводили чисельне моделювання. Для цього для кожного набору світлових діодних характеристик проводили розрахунок теоретичної світлової ВАХ, за якою потім визначали прогнозований ККД СЕ. При кожному кроці моделювання змінювалася лише одна світлова діодна характеристика. Таке моделювання дозволяє при варіюванні технологічних режимів визначити кількісний вплив експериментально спостереженої зміни кожної з діодних характеристик на зміну ККД приладової структури. Це суттєво звуужує

напрямок подальших експериментальних досліджень з визначення фізичних механізмів впливу технологічних параметрів виготовлення на ККД СЕ.

Вимірювальну частину установки для визначення світлових та темнових ВАХ було реалізовано на 4145A Semiconductor analyzer (Hewlett Packard). Керування вимірюваннями ВАХ здійснювалося ПЕОМ. Коефіцієнт квантової ефективності $Q(\lambda)$ СЕ визначали шляхом вимірювання спектральної залежності фотоструму. Вимірювальна система передбачала можливість у процесі проведення вимірювань фотоструму подавати на СЕ, що досліджували, постійну напругу. Модуляція світлового потоку з частотою 230 Гц дозволяла при проведенні вимірювань компенсувати постійну складову фотоструму і визначати полярність перемінної складової. Керування вимірюваннями й обробка електричного сигналу здійснювалися за допомогою ПЕОМ. Вимірювання темнових ВФХ СЕ проводили височастотним LCR-метром (HP4275A, Hewlett Packard) шляхом одночасної подачі на зразок постійної напруги в інтервалі $(-2\text{В}; +2\text{В})$ і синусоїдального сигналу з частотою 100 кГц і амплітудою 10 мВ. Апаратура, яку використовували для проведення вимірювань, належала Швейцарському технологічному інституту та пройшла міжнародну сертифікацію.

Пошаровий елементний аналіз досліджуваних зразків проводили за допомогою рентгенівського детектора растрового електронного мікроскопа Philips CM30. Для дослідження розподілу домішок за глибиною застосовували метод вторинної іонної мас спектроскопії. Для цього було використано систему CAMECA - IMS₃F.

У розділі 3 **“Оптимізація технології виготовлення фронтальних прозорих електродів для плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe”** викладено результати досліджень з оптимізації технологічних параметрів магнетронного розпилення найбільш економічних, за собівартістю мішені, плівкових прозорих електродів ZnO:Al для створення ефективних СЕ на основі CdS/CdTe фронтальної конфігурації. При оптимізації необхідно було визначити режими магнетронного осадження, які б не тільки забезпечували необхідні електричні та оптичні властивості фронтальних електродів (поверхневий електроопір $R_{\square} \leq 12 \text{ Ом}/\square$ і середній коефіцієнт пропускання в діапазоні $[400-800] \text{ нм} - T_{400-800} \geq 86\%$), а й у процесі осадження плівки ZnO:Al мінімізували негативну міжфазну та дифузійну взаємодію у сформованій раніше приладовій багатошаровій системі. Для цього треба було одержувати плівкові електроди без нагрівання підкладки. Експериментально було визначено, що для оптимізації властивостей шарів ZnO:Al, одержаних методом височастотного магнетронного розпилення без нагрівання підкладки, необхідно використовувати мінімально можливі тиски аргону, за яких ще стійко працює магнетрон. Встановлено, що оптимальна питома потужність магнетрона визначається співвідношенням позитивного теплового впливу плазми на кристалічну структуру плівок ZnO:Al за рахунок підвищення температури фронту кристалізації і негативного впливу на структурну досконалість

цих шарів підвищення швидкості осадження за збільшення потужності магнетрона. Визначено, що кількість кисню в аргоні являє собою критичний технологічний параметр, що є нетрадиційним для неактивного магнетронного розпилення і зумовлено тим, що одним з факторів, завдяки якому можна інтенсифікувати процес окислення, є збільшення концентрації кисню в зоні реакції. Разом з наближенням магнетрона до підкладки це обумовлює зменшення концентрації вакансій кисню в плівках ZnO:Al, що є необхідною умовою для підвищення коефіцієнта пропускання цих шарів. Проте надлишок кисню у легованих шарах оксиду цинку суттєво знижує концентрацію основних носіїв заряду (n) за рахунок окислення легованої домішки. Експериментально показано, що плівки ZnO:Al з високими оптичними та електричними параметрами - $R_{\square}=6 \text{ Ом}/\square$ і $T_{400-800} = 88\%$ без спеціального нагрівання підкладки можуть бути одержані методом височастотного неактивного магнетронного розпилення мішені, яка складається з 98 мас.% ZnO і 2 мас.% Al₂O₃ за питомої електричної потужності магнетрона 1,3 Вт/м² і парціального тиску аргону 0,4 Па, якщо протягом першої хвилини розпилення в камеру додатково подавати кисень на рівні 0,1% щодо парціального тиску аргону.

Були проведені дослідження, спрямовані на створення фронтальних прозорих електродів ZnO:Al для СЕ тильної конфігурації на основі CdS/CdTe. При розробці електродів необхідно було визначити такі технологічні умови магнетронного розпилення, які б забезпечували оптимальні оптичні та електричні властивості плівок ZnO:Al у складі приладової структури після наступних високотемпературних осаджень сполучених шарів та термообробки виготовленого СЕ. Було встановлено, що після відпалу на повітрі за температури 430°C протягом 25 хвилин, який моделює вплив на властивості плівок ZnO:Al обов'язкової при виготовленні ефективних СЕ на основі CdS/CdTe "хлоридної" обробки, концентрація основних носіїв заряду (n) у шарах зменшується на кілька порядків, що викликає відповідне збільшення R_{\square} . Це, поза залежністю від температури осадження плівок ZnO:Al, унеможливує використання таких фронтальних електродів у конструкції ефективних СЕ тильної конфігурації на основі CdS/CdTe.

Для створення прозорих електродів для СЕ тильної конфігурації були проведені дослідження другого придатного для цього плівкового шару – ІТО. Було визначено, що у плівках ІТО поза залежністю від режимів формування, як і у плівках ZnO:Al, після відпалу на повітрі за температури 430°C протягом 25 хвилин спостерігається зростання R_{\square} , що зумовлено зменшенням n. Останнє пов'язано з відходом олова з вузлів кристалічної підґратки індію на зернограничну поверхню у процесі окислювання. Проте, на відміну від плівок ZnO:Al, завдяки більшій енергії утворення оксидів олова в порівнянні з оксидами алюмінію, зменшення концентрації основних носіїв заряду у відпалених шарах ІТО не носить такого катастрофічного характеру по відношенню до оптимального значення R_{\square} . Були визначені технологічні параметри височастотного неактивного магнетронного розпилення, що забезпечують оптимальні оптичні й електричні

властивості плівок ІТО не тільки у вихідному стані на скляних підкладках, а і у складі приладової структури СЕ на основі CdS/CdTe тильної конфігурації. Після відповідних технології створення СЕ на основі CdS/CdTe відпалів у вакуумі і на повітрі плівки ІТО, які були отримані на скляних підкладках за питомої електричної потужності магнетрона $1,5 \text{ Вт/м}^2$, парціального тиску аргону $0,8 \text{ Па}$, концентрації кисню у складі аргон-кисневої суміші $3 \text{ об.}\%$, температури осадження 450°C , мають необхідні для створення ефективних СЕ властивості: $R_{\square} = 12 \text{ Ом/}\square$ і $T_{400-800} = 90,5\%$. Для створення гнучких СЕ методом нереактивного високочастотного магнетронного розпилення на тонких поліімідних плівках фірми Upilex були отримані прозорі й електропровідні шари ІТО. Плівки ІТО, осаджені у визначених оптимальних режимах магнетронного розпилення, мають $R_{\square} = 4,6 \text{ Ом/}\square$. Середній коефіцієнт пропускання системи плівка ІТО - поліімідна плівка в спектральному діапазоні $[500-900] \text{ нм}$, що відповідає області fotocутливості ГС CdS/CdTe, складає $T_{500-900} = 68,8\%$. Після відпалу на повітрі за температури 430°C протягом 25 хвилин R_{\square} зростає до $11,1 \text{ Ом/}\square$, $T_{500-900}$ збільшується до 72% .

У розділ 4 “Дослідження фізичних закономірностей, які визначають ефективність плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe тильної конфігурації” представлені результати досліджень фізичних механізмів впливу сполучених шарів на ККД. При вивченні фізичних механізмів впливу шару сульфїду кадмію визначалися ефективність (η), вихідні параметри і світлові діодні характеристики СЕ ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au тильної конфігурації (таблиця 1), які осаджувалися на скляних підкладках і мали різну товщину шару CdS (d_{CdS}). Товщини шарів CdTe (d_{CdTe}) і CdCl₂ (d_{CdCl_2}) склали 4 мкм і $0,35 \text{ мкм}$, відповідно.

Таблиця 1

Вплив шару CdS на ККД, вихідні параметри і світлові діодні характеристики СЕ

Зразок		1	2	3	4	5
d_{CdS} , мкм		0	0,1	0,2	0,4	0,8
Вихідні параметри	V_{xx} , мВ	295	435	749	774	783
	$J_{\text{кз}}$, мА/см^2	19,7	20,3	19,7	20,1	17,0
	FF, від. од.	0,43	0,57	0,56	0,66	0,66
	η , %	2,5	5,0	8,2	10,3	8,8
Світлові діодні характеристики	$R_{\text{п}}$, $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	1,8	1,0	3,9	2,8	2,3
	$R_{\text{ш}}$, $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$	57	178	211	954	453
	J_0 , А/см^2	$9,3\cdot 10^{-5}$	$4,7\cdot 10^{-6}$	$4,1\cdot 10^{-7}$	$5,7\cdot 10^{-8}$	$1,2\cdot 10^{-8}$
	A, від. од.	2,2	1,8	2,6	2,3	2,1

	J_{ϕ} , мА/см ²	20,5	20,4	20,0	20,2	17,1
--	---------------------------------	------	------	------	------	------

Моделювання показало, що визначальний вплив на зростання η за збільшення d_{CdS} до 0,1 мкм спричиняє зниження J_0 і збільшення $R_{ш}$. Дійсно, промоделювати спостережену експериментально зміну ефективності СЕ за рахунок експериментально спостереженої зміни тільки однієї з вказаних світлових діодних характеристик не вдається (рис.2, а і б). Так, якщо розраховані з експериментальної ВАХ СЕ, в конструкції якого шар сульфїду кадмію був відсутній, світлові діодні характеристики $R_{п}$, $R_{ш}$, A , J_{ϕ} зафіксувати, а зменшувати J_0 від $9,3 \cdot 10^{-5}$ А/см² до $4,7 \cdot 10^{-6}$ А/см² (зразки 1, 2 у табл. 1), то теоретична ефективність приладової структури збільшується тільки до $\eta=4,2\%$ (рис.2, а). Якщо зафіксувати $R_{п}$, J_0 , A , J_{ϕ} , а змінювати $R_{ш}$ від 57 Ом·см² до 178 Ом·см² (зразки 1, 2 у табл. 1), то теоретична ефективність збільшується тільки до $\eta=3,2\%$ (рис.2, б). При цьому кількісний вплив зміни інших світлових діодних характеристик на зафіксовану експериментально зміну ККД за вказаного вище зростання d_{CdS} на порядок нижчий.

Рис.2. Моделювання впливу зміни світлових діодних характеристик на зміну ККД СЕ: 1, 2, 3, 4, 5 – зразки СЕ ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au (таблиця 1):

• - теоретичний ККД; ▲ - експериментальний ККД

Зростання ККД СЕ на основі CdS/CdTe за збільшення d_{CdS} від 0,1 мкм до 0,4 мкм обумовлене зниженням J_0 (рис.2, в). Так, якщо розраховані з експериментальної світлової ВАХ СЕ, в конструкції якого товщина шару сульфїду кадмію складає 0,2 мкм, світлові діодні характеристики $R_{п}$, $R_{ш}$, A , J_{ϕ} зафіксувати, а зменшувати J_0 від $4,1 \cdot 10^{-7}$ А/см² до $5,7 \cdot 10^{-8}$ А/см² (зразки 3, 4 у табл. 1), то теоретична ефективність збільшується до 10%, що практично відповідає експериментально спостереженому значенню ККД (рис.2, в). При цьому кількісний вплив зміни інших світлових діодних характеристик на зміну η на порядок нижчий.

Дослідження тонких плівок CdS методом трансмісійної електронної мікроскопії показали, що в цих шарах спостерігаються наскрізні мікропори розміром (20-60) нм. Це призводить до шунтування бар'єра, який сепарує нерівноважні носії заряду, гетеропереходом (ГП) n-ІТО/pCdTe. Відповідно до проведених досліджень, ГП n-ІТО/pCdTe має низькі світлові діодні характеристики (табл. 1, зразок 1). Це пов'язано з тим, що невідповідність кристалічних ґраток ІТО і CdTe складає 20% (для CdS і CdTe - лише 9,7%). Таким чином, зростання $R_{ш}$ за збільшення d_{CdS} обумовлене зменшенням концентрації наскрізних пор у плівках CdS. Пошаровий елементний аналіз поперечного відколу ГС CdS/CdTe свідчить про дифузію сірки в шар CdTe після проведення "хлоридної" обробки за температури 430°C протягом 25 хвилин. Відповідно до діаграми стану системи CdS-CdTe за реалізованих температур відпалу дифузія сірки приводить до формування у базово-му шарі поблизу границі CdS-CdTe прошарків твердих розчинів CdS_xTe_{1-x} ($x < 0,07$), кристалічна структура яких відповідає кубічній фазі CdTe. Прошарки твердих розчинів CdS_xTe_{1-x}

мають n-тип електропровідності, їх ширина забороненої зони залежить від елементного складу і за концентрації сірки, що спостерігається, може зменшуватися до 1,42 еВ. Зафіксований експериментально відповідний зсув краю смуги поглинання CdTe після “хлоридної” обробки свідчить про появу варизонних прошарків. Утворення твердих розчинів $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ знижує різницю між періодами кристалічної ґратки контактуючих шарів гетеросистеми, а також зміщує від дефектної міжфазної границі CdS-CdTe у глибину базового шару CdTe бар’єр $\text{nCdS}_x\text{Te}_{1-x}\text{-pCdTe}$, який розділяє генеровані під дією світла нерівноважні носії заряду. Це зменшує негативний вплив на фотоелектричне перетворення поверхневої рекомбінації і знижує рекомбінацію в області просторового заряду гетеропереходу $\text{nCdS}_x\text{Te}_{1-x}\text{-pCdTe}$, що разом призводить до експериментально спостереженого зменшення J_0 за збільшення товщини шару CdS. Існування в виготовлених СЕ ГП $\text{nCdS}_x\text{Te}_{1-x}\text{-pCdTe}$ підтверджується результатами дослідження висоти сепаруючого бар’єру, яка визначалася шляхом аналітичної обробки виміряних при різних температурах темнових ВАХ. Встановлено, що висота сепаруючого бар’єру плівкових СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au, яка складає 1,42 еВ і відповідає ширині забороненої зони $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$, суттєво більша за теоретичне значення характерне для ГП nCdS-pCdTe , (1,02 еВ). Моделювання показало, що зменшення η за збільшення d_{CdS} понад 0,4 мкм (зразки 4, 5 у табл. 1) обумовлено зниженням $J_{\text{ф}}$ (рис.2, г). Результати експериментальних досліджень свідчать про закономірне зниження коефіцієнта пропускання шарів CdS за зростання їх товщини, що обмежує кількість фотонів, які потрапляють до шару CdTe, і призводить до зниження $J_{\text{ф}}$.

Були досліджені фізичні закономірності впливу товщини шару CdTe на ефективність СЕ на основі CdS/CdTe. Шляхом варіювання d_{CdTe} експериментальних зразків СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au, за постійних $d_{\text{CdS}} = 0,4$ мкм і $d_{\text{CdCl}_2} = 0,35$ мкм, було встановлено, що максимальна ефективність спостерігається при $d_{\text{CdTe}} = 4$ мкм. При цьому визначено, що вже при $d_{\text{CdTe}} = 1$ мкм в базовому шарі CdTe поглинається більше 80% падаючого сонячного випромінювання, спектральний склад якого відповідає діапазону fotocутливості СЕ. Однак вже за зменшення d_{CdTe} до 3 мкм η істотно знижується. Моделювання показує, що це обумовлено зменшенням $R_{\text{ш}}$ і зростанням J_0 . Відповідно до результатів пошарового елементного аналізу, зміна цих світлових діодних характеристик пов’язана з дифузією міді та золота з тильного контакту Cu/Au в область ГП $\text{nCdS}_x\text{Te}_{1-x}\text{-pCdTe}$. За збільшення d_{CdTe} від 4 мкм η знижується за рахунок зменшення $R_{\text{ш}}$ і росту $R_{\text{п}}$, що обумовлено зниженням позитивного впливу “хлоридної” обробки на ККД СЕ.

В роботі були досліджені фізичні механізми впливу “хлоридної” обробки на ККД СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au. Було визначено, що при проведенні “хлоридної” обробки максимальний ККД спостерігається при $d_{\text{CdCl}_2} = 0,35$ мкм. Було встановлено, що за товщини d_{CdCl_2} до 0,06 мкм зростання η обумовлено зниженням J_0 і $R_{\text{п}}$. При фокусуванні за Бреггом-Брентано на дифрактограмі базових шарів CdTe до “хлоридної” обробки виявляються тільки два дифракційних максимуми, які можна

ідентифікувати як відбиття від площин (111) і (333) кубічної фази, текстурованої в напрямку [111]. Однак ці дифракційні максимуми можна також ідентифікувати як відбиття від площин (002) і (006) метастабільної гексагональної фази, текстурованої в напрямку [0001]. Для однозначного визначення фазового складу базових шарів CdTe були проведені “косі” зйомки, при яких методом $\theta/2\theta$ сканування проводилася реєстрація відбитків від площин обох фаз, які не паралельні поверхні підкладки. При спробі ввести в положення, що відбиває, площину (105)_h гексагональної фази разом з нею були виявлені дифракційні максимуми площин (331)_c і (422)_c кубічної фази (рис.3, а). Таким чином, у вихідному стані базові шари є двофазними. Двофазність і висока концентрація дефектів упакування є характерними для CdTe внаслідок незначного ($\cong 1\%$) розходження в енергії утворення кубічної і гексагональної фаз.

Рис.3. Рентгендифрактограми шарів CdTe

Зростання d_{CdCl_2} до 0,06 мкм приводить до формування після “хлоридної” обробки однофазної плівки CdTe стабільної кубічної модифікації (рис.3, б). Крім цього спостерігається зменшення ширини дифракційних максимумів (311)_c та (422)_c, що свідчить не тільки про зростання розмірів області когерентного розсіювання і зменшення мікрODEФОРМАЦІЇ у базовому шарі, а й вказує на зниження концентрації дефектів упакування, оскільки для ГЦК кристалів ці кристалографічні плоскості чутливі до таких структурних дефектів.

Визначене експериментально зменшення R_p після “хлоридної” обробки відбувається в результаті протікання добре дослідженої різними авторами хімічної реакції: $\text{CdCl}_{2(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})} + \text{CdTe}_{(\text{тверде тіло})} \Leftrightarrow \text{TeCl}_{2(\text{газ})} + 2\text{CdO}_{(\text{тверде тіло})}$, яка призводить до генерації у базовому шарі дрібних акцепторних комплексів $\text{Cl}_{\text{Te}}\text{-V}_{\text{Cd}}$.

Моделювання показало, що зростання η за подальшого збільшення d_{CdCl_2} до 0,35 мкм викликане зниженням J_0 . Це обумовлено зафіксованим експериментально збільшенням розмірів зерен та зменшенням макродеформацій у базовому шарі. Про останнє свідчить зафіксоване експериментально наближення періоду кристалічної ґратки плівок CdTe до теоретичного значення, що зумовлено зниженням орієнтуючого впливу на процес росту CdTe дрібнокристалічного текстурованого шару CdS гексагональної модифікації. При “хлоридній” обробці рекристалізація CdTe проходить без ліквідації за рахунок наявності в системі CdCl₂-CdTe низькотемпературної евтектики та починається з протилежної, відносно плівки CdS, зернограничної поверхні базового шару. Формування плівки CdTe за таких термодинамічно рівноважних умов приводить до оптимізації її кристалічної структури.

Встановлено, що при $d_{\text{CdCl}_2} > 0,35$ мкм зменшення ККД відбувається в результаті збільшення J_0 і R_p . Зростання d_{CdCl_2} призводить до збільшення глибини зернограничної поверхні базового шару, на якій досягається критична для початку його рекристалізації концентрація хлору. Це обумовлює

збільшення впливу шару CdS на процеси рекристалізації шару CdTe та зниження адгезії на міжфазній границі CdS/CdTe і, в результаті, – зростання J_0 . Визначене експериментально збільшення $R_{\text{ш}}$ за зростання d_{CdCl_2} більше 0,35 мкм обумовлене еволюцією точкових дефектів: за надлишку атомів хлору у базових шарах телуриду кадмію замість дрібних акцепторних рівнів $\text{Cl}_{\text{Te}} - \text{V}_{\text{Cd}}$ формуються ізоелектронні рівні $2\text{Cl}_{\text{Te}} - \text{V}_{\text{Cd}}$.

У розділі 5 “Розробка гнучких сонячних елементів на основі CdS/CdTe фронтальної конфігурації” представлені результати досліджень гнучких СЕ CdTe/CdS/ZnO:Al, які формувалися на молібденовій фользі товщиною 30 мкм з прошарком ІТО для підвищення адгезії базового шару. Як прозорі електроди в конструкції таких СЕ використовували плівки ZnO:Al, отримані методом неактивного високочастотного магнетронного розпилення без нагрівання підкладки. Низька температура сублімації шару CdCl₂ не дає можливості при формуванні СЕ на основі CdTe/CdS фронтальної конфігурації використовувати схему проведення “хлоридної” обробки, таку ж, як і для ефективних СЕ тильної конфігурації. Тому при одержанні СЕ CdTe/CdS/ZnO:Al фронтальної конфігурації були апробовані інші схеми проведення “хлоридної” обробки. Проте найбільша ефективність досліджених приладових структур складала лише 2,4%, що обумовлено неможливістю одночасного досягнення оптимальних значень $R_{\text{ш}} (\leq 2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2)$ разом з оптимальними значеннями $J_0 (\leq 10^{-8} \text{ А}/\text{см}^2)$ та $R_{\text{ш}} (\geq 1000 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2)$. Це пов’язано з тим, що для плівкових СЕ фронтальної конфігурації міжфазна взаємодія CdTe-CdCl₂ або проходить поблизу гетерограниці CdTe/CdS, що призводить до зростання J_0 та збільшення $R_{\text{ш}}$, або частина шару CdTe залишається без позитивного впливу “хлоридної” обробки, що призводить до росту $R_{\text{ш}}$. Таким чином, альтернативи оптимальній схемі “хлоридної” обробки, яка застосовується для плівкових СЕ ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au тильної конфігурації, для СЕ CdTe/CdS/ZnO:Al фронтальної конфігурації не існує.

Були виготовлені СЕ на основі CdTe/CdS фронтальної конфігурації, для яких за рахунок їх конструктивного рішення вдається провести “хлоридну” обробку за схемою, характерною для СЕ тильної конфігурації. Для запровадженої конструкції СЕ фронтальної конфігурації на першому етапі на скляній підкладці з прошарком NaCl формувалися СЕ ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au тильної конфігурації, для яких “хлоридна” обробка здійснювалася за традиційною схемою. Потім на поверхні верхнього електрода формувалася поліімідна плівка, після чого шляхом розчинення прошарку NaCl у воді приладова структура відокремлювалася від скляної підкладки і набувала гнучкої фронтальної конфігурації.

Визначено, що для таких СЕ без попереднього відпалу фронтальних електродів ІТО на повітрі за температури 430°C протягом 25 хвилин не можна сформувати ефективних приладових структур. Моделювання свідчить про те, що попередній відпал шарів ІТО призводить до зростання ефективності СЕ за рахунок збільшення $R_{\text{ш}}$ і зменшення J_0 . Пошаровий елементний аналіз показав,

що використання в конструкції СЕ відпалених шарів ІТО знижує концентрацію натрію в ГС CdS/CdTe у порівнянні з ГС, які були осаджені на невідпалені шари ІТО. У базових шарах CdTe натрій, який дифундує з прошарку NaCl і займає позицію кадмію (Na_{Cd}), являє собою акцептор, донорно-акцепторна пара $\text{Na}_{\text{Cd}}\text{-Cl}_{\text{Te}}$ – глибокий рекомбінаційний центр. Поява таких дефектів відбувається після проведення “хлоридної” обробки, як наслідок описаної вище хімічної реакції хлориду та телуриду кадмію. Наявність Na_{Cd} в області гетеропереходу знижує $R_{\text{ш}}$, утворення $\text{Na}_{\text{Cd}}\text{-Cl}_{\text{Te}}$ приводить до збільшення J_0 . При попередньому відпаленні на повітрі фронтальних електродів на зернограничній поверхні плівок ІТО відбувається формування сполучень олова з киснем, що блокує шляхи швидкої дифузії натрію в приладову гетеросистему.

При проведенні “хлоридної” обробки СЕ NaCl/ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au зростання d_{CdCl_2} до 0,07 мкм призводить до збільшення η , що рівною мірою обумовлено зниженням $R_{\text{п}}$, зростанням $R_{\text{ш}}$ і зменшенням J_0 . Якісно аналогічні фізичні закономірності були зафіксовані нами при дослідженні СЕ тильної конфігурації на скляних підкладках без прошарку NaCl.

Подальше збільшення d_{CdCl_2} приводить до зниження ККД СЕ фронтальної конфігурації, що обумовлено зниженням $R_{\text{ш}}$. Для СЕ тильної конфігурації також спостерігався подібний механізм зниження η , однак він діяв у комплексі зі зростанням J_0 і $R_{\text{п}}$. При цьому оптимальні значення d_{CdCl_2} , які забезпечують максимальний ККД приладових структур, для СЕ фронтальної конфігурації в кілька разів нижче. Експериментально було визначено, що навіть за такої незначної d_{CdCl_2} спостерігається перекристалізація базового шару CdTe, яка приводить до істотного збільшення розмірів зерен (рис. 4).

Рис.4. Поверхня шару CdTe

Відповідно до проведених досліджень, для СЕ тильної конфігурації надлишкова товщина CdCl_2 приводить до росту макродеформацій у шарах CdTe, що виявляється експериментально у збільшенні періоду їх кристалічної ґратки. Експериментально встановлено, що у вихідному стані рівень макродеформацій у базових шарах СЕ фронтальної конфігурації вище, ніж у приладових структур тильної конфігурації, внаслідок більшої, в порівнянні зі склом, різниці у коефіцієнтах термічного розширення хлориду натрію та базової гетеросистеми. Тому зниження ККД внаслідок збільшення макродеформацій у базовому шарі для СЕ фронтальної конфігурації виявляється за меншої d_{CdCl_2} . Зростання макродеформації у базовому шарі знижує ККД СЕ за рахунок погіршення адгезії, зменшення рухливості неосновних носіїв заряду, уведення додаткових дислокацій та нестабільності електрофізичних властивостей плівок.

За оптимальної для СЕ фронтальної конфігурації $d_{\text{CdCl}_2} = 0,07$ мкм і незмінної $d_{\text{NaCl}} = 0,4$ мкм були проведені дослідження впливу шару CdS на ефективність СЕ NaCl/ІТО/CdS/CdTe/Cu/Au. Встановлено, що оптимальна d_{CdS} складає 0,6 мкм. Зниження d_{CdS} від 0,6 мкм призводить до

зменшення ККД СЕ за рахунок зменшення $R_{\text{ш}}$. Для СЕ тильної конфігурації також спостерігався подібний механізм зменшення ККД, однак він діяв у комплексі зі зростанням J_0 і спостерігався при $d_{\text{CdS}} < 0,4$ мкм. Для СЕ тильної конфігурації було встановлено, що зниження $R_{\text{ш}}$ за зменшенням d_{CdS} пов'язано з формуванням наскрізних мікропор у шарі CdS. У шарах CdS, сформованих на прошарку NaCl, поява наскрізних мікропор спостерігається за більших d_{CdS} . Збільшення d_{CdS} від 0,6 мкм обмежує $J_{\text{кз}}$ на рівні $17,7 \text{ mA/cm}^2$ за рахунок зниження потоку фотонів, що надходять у базовий шар телуриду кадмію. Для зниження негативного впливу шару NaCl на ефективність СЕ d_{NaCl} була зменшена до мінімально технологічно припустимого значення (0,2 мкм), за якого удавалося відокремлювати у водному розчині гнучкий СЕ від скляної підкладки. Це дозволило збільшити ККД гнучких СЕ фронтальної конфігурації до $\eta = 7,8\%$, що було обумовлено зменшенням J_0 за рахунок зменшення концентрації Na у ГС CdS/CdTe. У результаті висвітлення приладової структури протягом 230 хвилин за потужності світлового потоку 100 mW/cm^2 вдалося підвищити ККД гнучких СЕ фронтальної конфігурації до рекордного для цього типу приладових структур на основі CdS/CdTe значення - $8,9\%$ ($U_{\text{xx}}=750 \text{ mV}$, $J_{\text{кз}}=17,8 \text{ mA/cm}^2$, $\text{FF}=0,67$), що було обумовлено зростанням $R_{\text{ш}}$. Необхідно відмітити, що ефективність кращих світових аналогів гнучких СЕ на основі CdS/CdTe фронтальної конфігурації, які формуються на молібденовій фользі, досягає лише 7%.

У розділі 6 “Розробка гнучких сонячних елементів на основі CdS/CdTe тильної конфігурації” наведені результати досліджень СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au тильної конфігурації, які формувалися на прозорих поліімідних плівках фірми Upilex. Такі СЕ мають високу питому потужність. Це зумовлено тим, що за рахунок заміни скляної підкладки на тонку поліімідну плівку вдається знизити вагу приладової структури більш ніж у 56 разів. Шляхом варіювання товщини сполучених шарів приладової структури визначено, що для гнучких СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au оптимальна товщина шару CdS на 0,1 мкм перевищує оптимальне значення d_{CdS} для сформованих на скляних підкладках СЕ тильної конфігурації і складає 0,5 мкм. Оптимальна d_{CdCl_2} складає 0,11 мкм, що в кілька разів нижче оптимального значення характерного для СЕ сформованих на скляних підкладках. Математичне моделювання впливу світлових діодних характеристик на ефективність приладових структур та відповідні структурні дослідження свідчать про те, що фізичні закономірності впливу шарів CdS та CdCl₂ на ККД СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au тильної конфігурації не залежали від типу використаної підкладки. Подальші дослідження дозволили визначити, що як для СЕ на скляних підкладках, так і для гнучких СЕ ITO/CdS/CdTe/Cu/Au тильної конфігурації попередній відпал шарів ITO на повітрі за температури 430°C протягом 25 хвилин забезпечує стабілізацію періоду кристалічної ґратки і ступеня переважної орієнтації цих шарів до процесу подальшого формування приладової структури. Внаслідок цього для СЕ, сформованих на скляних підкладках, попередній відпал на повітрі фронтальних електродів ITO за рахунок

зменшення J_0 призвів до збільшення η від 10,3% до 11,2% ($U_{xx}=793$ мВ, $J_{k3}=19,9$ мА/см², $FF=0,71$).

Для базових шарів гнучких СЕ, сформованих на попередньо відпалених шарах ІТО, у порівнянні з плівками, сформованими на невідпалених шарах ІТО, спостеріг-гається зниження періоду кристалічної ґратки (a) від 6,492 Е до 6,487 Е, що наближує a до теоретичного значення (6,481 Е). Таким чином, плівки CdTe, виготовлені на попередньо відпалених шарах ІТО, мають менші макродеформації. Визначено, що попередній відпал шарів ІТО призводить до збільшення η гнучких СЕ тильної конфігурації від 8,5% ($U_{xx}=733$ мВ, $J_{k3}=19,3$ мА/см², $FF=0,60$) до 11,4% ($U_{xx}=765$ мВ, $J_{k3}=20,9$ мА/см², $FF=0,71$), що обумовлено зменшенням J_0 . Для гнучких СЕ при $\eta=11,4\%$ було досягнуто рекордне значення електричної потужності на одиницю ваги - 2,5 кВт/кг. Необхідно відмітити, що приведена потужність кращих світових аналогів монокристалічних приладових структур, які уявляють собою концентраторні трикаскадні сонячні елементи InGaP/GaAs/Ge, на порядок менша.

У розділі 7 “Розробка плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe з прозорим тильним електродом” наведені результати досліджень щодо оптимізації товщини базового шару CdTe і технології формування прозорих тильних електродів ІТО для використання плівкових СЕ SnO_x:F/CdS/CdTe/ІТО тильної конфігурації у тандемних фотоелектричних перетворювачах. Було встановлено, що за товщини шару CdTe 3 мкм, температури осадження плівок ІТО 250°C КПД плівкових СЕ SnO_x:F/CdS/CdTe/ІТО досягає 7,9% ($U_{xx} = 702$ мВ, $J_{k3} = 18,2$ мА/см², $FF=0,62$). Дослідження спектрів пропускання ГС SnO_x:F/CdS/CdTe з товщиною базового шару 3 мкм свідчить про те, що в діапазоні (850-1100) нм, який відповідає спектральному інтервалу, розташованому між довгохвильовими краями fotocутливості CdTe і CuInSe₂ (напівпровідник, який перспективно використовувати в якості вузькозоно-вого базового шару в тандемній структурі), середній коефіцієнт пропускання складає більше 70%. Отже, розроблені плівкові СЕ можуть бути використані в тандемних фотоелектричних перетворювачах. На поліімідних плівках фірми Uplex отримані СЕ ІТО/CdS/CdTe/ІТО з $\eta=6,1\%$ ($U_{xx}=636$ мВ, $J_{k3}=17,8$ мА/см², $FF=0,54$).

Для визначення особливостей фізичних механізмів переносу заряду у СЕ SnO_x:F/CdS/CdTe/ІТО були проведені порівняльні дослідження температурних залежностей темнових ВАХ СЕ з тильними контактами Cu/Au та ІТО. Показано, що для обох типів СЕ наявність фронтального ПП nCdS_xTe_{1-x}-pCdTe при зворотних зсувах і при прямих зсувах до 0,7 В визначає термічно активований рекомбінаційний механізм переносу заряду. За більших прямих зсувів на вид темнових ВАХ впливає вбудоване електричне поле тильного контакту. Наявність потенціального бар'єра p+CdTe-Cu/Au, висота якого складає 0,30 еВ, призводить до термоемісійного механізму переносу заряду у СЕ з тильним контактом Cu/Au за прямого зсуву понад 1 В:

$$J_n \sim \exp(-E_{at}/kT), \quad (6)$$

де J_n – густина темного струму насичення тильного контакту; $E_{ат}$ - енергія активації струму насичення тильного контакту, яка пов'язана з висотою потенційного бар'єра тильного контакту ($E_{бк}$) співвідношенням: $E_{ат}=E_{бк}/A$, A - коефіцієнт ідеальності.

На темнових ВАХ СЕ з тильним контактом ІТО при прямому зсуві понад 0,8 В температурної залежності густини темного струму насичення тильного контакту не спостерігається. За таких значень напруги залежність $J(V)$ є лінійною в координатах $\lg J-V^{-1/2}$, що свідчить про реалізацію тунельно-рекомбінаційного механізму переносу заряду у СЕ:

$$J_n \sim \exp \{-B(V_{бк}-V)^{-1/2}\}, \quad (7)$$

де B – параметр, обумовлений фізичними характеристиками матеріалу n-типу електропровідності, $V_{бк}$ - контактна різниця потенціалів ($E_{бк}=eV_{бк}$).

Дослідження темнових ВАХ були доповнені дослідженнями темнових ВФХ. На ВФХ обох типів СЕ можна виділити кілька характерних ділянок. Перша ділянка відповідає зворотному зсуву та низькому прямому зсуву ($V < 0,3$ В). На цій ділянці ВФХ обох типів СЕ є лінійною в координатах S^2/C^2-V (C - електрична ємність, S - площа СЕ). На першій ділянці густина струму, який протікає крізь СЕ, набагато менша за густину струму насичення тильного контакту J_n . Вся напруга, що прикладається, падає на фронтальному ГП $nCdS_xTe_{1-x}$ - $pCdTe$. Отже, на цій ділянці загальна ємність СЕ відповідає ємності p-n гетеропереходу. Друга характерна ділянка на залежностях $C/S(V)$ досліджених приладових структур спостерігається за прямого зсуву більш ніж 1 В для СЕ $SnO_x:F/CdS/CdTe/Cu/Au$ і 0,8 В для СЕ $SnO_x:F/CdS/CdTe/ITO$. На цій ділянці значень напруги ВФХ обох типів СЕ також є лінійними в координатах S^2/C^2-V . На цій ділянці вся напруга, що прикладається, падає, в основному, на тильному контакті. Дійсно, за таких прямих зсувів геометричні розміри області просторового заряду (ОПЗ) ГП $nCdS_xTe_{1-x}$ - $pCdTe$ і, відповідно, електроопір ОПЗ зменшуються. Тому в цьому випадку загальна ємність СЕ визначається ємністю діодної структури тильного контакту, яка включається у зворотному напрямку.

По лінійній частині залежності S^2/C^2-V визначалися висота потенціального бар'єру тильного контакту і концентрація носіїв заряду поблизу тильного контакту (N_T). Для СЕ на основі $CdS/CdTe$ з тильним контактом Cu/Au $E_{бк} = 0,25$ еВ, що співпадає зі значенням цього параметра, визначеного шляхом аналізу темної ВАХ, $N_T=9,5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3}$. Для СЕ з тильним контактом ІТО $E_{бк}=2,20$ еВ, $N_T=2,2 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Високі значення N_T і $E_{бк}$ обумовлюють експериментально зафіксований тунельно-рекомбінаційний механізм переносу заряду у плівкових СЕ $SnO_x:F/CdS/CdTe/ITO$ при прямому зсуві понад 0,8 В.

Для досліджених СЕ були запропоновані наступні фізичні механізми формування тильних контактів. Для обох типів СЕ після травлення шару $CdTe$ в розчині бром у метанолі на його поверхні формується прошарок аморфного телуру товщиною близько 2-3 нм, який

характеризується незначною електропровідністю. Високочастотне магнетронне осадження шарів ІТО за температури поверхні CdTe 250°C викликає дифузію телуру в базовий шар, в якому він виступає як акцептор, та призводить до кристалізації прошарку телуру, що обумовлює збільшення його електропровідності. Завдяки цьому формується тунельний контакт n-ІТО/p⁺CdTe. Для СЕ з тильним контактом Cu/Au відпал контакту на повітрі за температури 200°C обумовлює формування на поверхні базового шару сполучення типу p⁺Cu_xTe_{1-x}, яке уявляє собою вироджений напівпровідник з суттєво більшою електропровідністю в порівнянні з кристалічним телуrom. Дифундуючи в базовий шар CdTe атоми міді являють собою дрібні акцептори. Ці обидва фактори обумовлюють формування тунельного контакту Cu-p⁺CdTe з низьким контактним електроопором.

Для аналізу фотоелектричних процесів були досліджені спектральні залежності коефіцієнта квантової ефективності $Q(\lambda)$ СЕ SnO_x:F/CdS/CdTe/ІТО. Показано, що для збільшення ККД таких СЕ необхідно збільшувати внесок у фотовідгук від нерівноважних носіїв заряду, генерованих під дією коротко-хвильових фотонів сонячного спектра у прошарку nCdS_xTe_{1-x}. Вперше експериментально виявлено, що поза залежністю від напрямку висвітлення за збільшенням прямого зсуву спостерігається ефект зміни полярності фотоструму у всьому спектральному діапазоні фоточутливості плівкових СЕ з тильним контактом ІТО (рис.5). Зміна полярності фотоструму обумовлена високим потенційним бар'єром тунельного контакту n⁺ІТО/p⁺CdTe, що за прямого (відносно ГП nCdS_xTe_{1-x}-pCdTe) зсуву призводить до формування поблизу тильного контакту області вбудованого електричного поля, здатного ефективно розділяти генеровані під дією світла нерівноважні носії заряду.

У кліматичній камері були проведені прискорені порівняльні дослідження деградації СЕ з тильним контактом ІТО і вихідним ККД 7,7% та СЕ з тильним контактом Cu/Au і вихідним ККД 10,4%. Моделювання показало, що більша вихідна ефективність плівкових СЕ SnO_x:F/CdS/CdTe/Cu/Au обумовлена меншими значеннями J_0 і R_p . Це пов'язано з тим, що дифузія міді з тильного контакту Cu/Au по зернограничній поверхні CdTe призводить до формування поблизу границь зерен вбудованого електричного поля гомопереходу p⁺CdTe-pCdTe, яке витісняє генеровані під дією світла електрони в об'єм зерна. Це знижує J_0 за рахунок зниження негативного впливу зернограничної рекомбінації. Менший R_p , СЕ з тильними контактами Cu/Au обумовлений меншим контактним електроопором, оскільки було визначено, що висота потенційного бар'єру p⁺CdTe-Cu/Au суттєво нижча за $E_{\text{БК}}$ n-ІТО/p⁺CdTe.

Рис.5. $Q(\lambda)$ плівкового СЕ SnO_x:F/CdS/CdTe/ІТО при прямому зсуві

а), б) - при висвітленні з боку SnO_x:F; в), г) - при висвітленні з боку ІТО

Було встановлено, що через 2 роки ККД СЕ SnO_x:F/CdS/CdTe/ІТО збільшується до 9,0%, що обумовлено зниженням J_0 . Подальше збільшення часу експлуатації таких СЕ до 6 років за рахунок

збільшення J_0 викликає зниження η . Проте ефективність залишається вище, ніж у вихідному стані ($\eta=8,6\%$). На залежності КПД СЕ $\text{SnO}_x\text{:F/CdS/CdTe/Cu/Au}$ від часу експлуатації спостерігається монотонне зниження η до $6,9\%$ після 6 років, що обумовлене збільшенням $R_{\text{ш}}$. Аналіз розподілу міді і золота у приладовій структурі після експлуатації СЕ $\text{SnO}_x\text{:F/CdS/CdTe/Cu/Au}$ протягом 6 років свідчить про дифузію атомів міді і золота до базового шару і накопичення їх поблизу міжфазної границі CdTe/CdS . Накопичення атомів золота і міді в області вбудованого електричного поля гетеропереходу $n\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}\text{-pCdTe}$ приводить до часткового шунтування цього сепаруючого бар'єра. Аналіз розподілу індію в СЕ $\text{SnO}_x\text{:F/CdS/CdTe/ITO}$ після такого ж часу експлуатації свідчить про відсутність дифузії індію до базового шару телуриду кадмію.

У розділі 8 “Розробка плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe з нанорозмірними сполученими шарами” з метою поєднання високої вихідної ефективності приладових структур CdS/CdTe з тильним електродом Cu/Au з високою стабільністю СЕ з тильним електродом ITO , розглянуто вплив нанорозмірних прошарків міді, які осаджувалися після “хлоридної” обробки на поверхню протравлених базових шарів, на ефективність плівкового СЕ $\text{SnO}_x\text{:F/CdS/CdTe/Cu/ITO}$. При цьому для зниження матеріалоемності приладової структури та збільшення ефективності при освітленні з тильної сторони (зі сторони шару ITO) аналізувалися такі двосторонні фоточутливі СЕ з різною товщиною шару телуриду кадмію.

Показано, що за зменшення товщини базового шару від $d_{\text{CdTe}}=3$ мкм до $d_{\text{CdTe}}=0,8$ мкм оптимальна товщина прошарку міді зменшується від $d_{\text{Cu}}=0,8$ нм до $d_{\text{Cu}}=0,3$ нм. Максимальна вихідна ефективність СЕ $\eta=10\%$ ($U_{\text{xx}}=730$ мВ, $J_{\text{кз}}=19,3$ mA/cm^2 , $\text{FF}=0,71$) при висвітленні з фронтальної сторони (зі сторони $\text{SnO}_x\text{:F}$) спостерігається при $d_{\text{CdTe}}=2,5$ мкм та $d_{\text{Cu}}=0,6$ нм. Як показало моделювання, за збільшення d_{CdTe} від визначеного оптимального значення, ККД знижується за рахунок збільшення послідовного електроопору, за зменшення - за рахунок зниження електроопору, що шунтує, та збільшення густини світлового діодного струму насичення. Спостережена зміна діодних характеристик відбувається за рахунок наближення області просторого заряду ГП $n\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}\text{-pCdTe}$ до тильного електрода $n\text{ITO/p}^+\text{CdTe}$, поверхня якого характеризується високою швидкістю рекомбінації.

Шляхом прискорених випробувань приладових структур плівкових СЕ $\text{SnO}_x\text{:F/CdS/CdTe/Cu/ITO}$ було визначено, що протягом 7 років вихідні параметри таких СЕ не деградують. При цьому після 1,3 року спостерігалось збільшення ефективності до $10,3\%$ ($U_{\text{xx}}=710$ мВ, $J_{\text{кз}}=19,4$ mA/cm^2 , $\text{FF}=0,75$). Моделювання показало, що збільшення ефективності при застосуванні нанорозмірних прошарків міді в СЕ з тильних контактам ITO , як і для СЕ з тильним контактом Cu/Au , обумовлена зменшенням послідовного електроопору та густини діодного струму насичення за рахунок описаної вище комплексної дифузійної взаємодії міді с базовим шаром телуриду кадмію протравленим у розчині бром у метанолі. При цьому на відміну від СЕ з тильним

контактом Cu/Au, в СЕ з тильних контактам ІТО, внаслідок нанорозмірної товщини прошарку міді атоми цього елементу не спроможні при дифузії до базового шару у значній концентрації накопичуватися в області просторового заряду ГП $n\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ - $p\text{CdTe}$, що обумовлює високу деградаційну стійкість таких приладових структур. Дифузійні механізми оптимізації ефективності СЕ з нанорозмірним прошарком міді підтверджуються експериментально встановленим визначальним впливом температури осадження шарів ІТО на ККД таких приладових структур. Так, якщо осадження ІТО проводити без нагрівання підкладки, то плівкові СЕ $\text{SnO}_x\text{:F/CdS/CdTe/Cu/ITO}$ мають низьку ефективність за рахунок обмеження напруги холостого ходу ($\eta=3,2\%$, $U_{xx}=380$ мВ, $J_{k3}=18,5$ mA/cm^2 , $\text{FF}=0,46$). Експериментально встановлено, що низькі значення напруги холостого ходу не пов'язані з низькою якістю сепаруючого бар'єра, оскільки за зміни потужності освітлення напруга холостого ходу не змінюється. При цьому для густини струму короткого замикання спостерігається практично лінійна залежність від потужності освітлення за її зменшення від 100 mW/cm^2 до 10 mW/cm^2 . Спостережені особливості формування напруги холостого ходу в таких приладових структурах пов'язані з тим, що СЕ працює в режимі збагаченого діода. В цьому режимі тильний контакт являє собою діод, який шунтує СЕ і таким чином обмежує напругу холостого ходу та обумовлює відсутність традиційної залежності U_{xx} від потужності освітлення. Формування такого тильного діода пов'язане зі збільшенням у базовому шарі розмірів області просторового заряду тунельного контакту $n\text{ITO}/p^+\text{CdTe}$ за зниження поверхневої електропровідності плівок телуриду кадмію. Відпал приладової структури у вакуумі за температури 300°C протягом 25 хвилин призводить до збільшення U_{xx} у два рази і відповідного збільшення η до $8,2\%$.

Максимальна ефективність плівкових СЕ $\text{SnO}_x\text{:F/CdS/CdTe/Cu/ITO}$ при висвітленні з тильної сторони (зі сторони ІТО), яка була зафіксована для приладових структур з товщиною базового шару 1 μm після прискорених випробувань відповідних 1 року, була вища за вихідну та складала $3,7\%$ ($U_{xx}=600$ мВ, $J_{k3}=13,8$ mA/cm^2 , $\text{FF}=0,45$). Антологічна тенденція зміни ефективності СЕ спостерігалася при висвітленні приладових структур з фронтальної сторони. Після відповідних 1 року випробувань ККД СЕ підвищувався до $8,1\%$ ($U_{xx}=676$ мВ, $J_{k3}=19,6$ mA/cm^2 , $\text{FF}=0,61$). У таких СЕ з надтонким базовим шаром телуриду кадмію середній коефіцієнт пропускання всієї приладової структури, сформованої на скляній підкладці, у спектральному діапазоні $[850-1100]$ нм досягає $55,2\%$.

Для гнучких СЕ $\text{ITO/CdS/CdTe/Cu/ITO}$, сформованих на поліімідних плівках фірми Uprilex, оптимізація товщини базового шару ($d_{\text{CdTe}}=3$ μm) та товщини прошарку міді ($d_{\text{Cu}}=0,6$ нм) дозволила одержати приладові структури з ККД $=9,2\%$ ($U_{xx}=750$ мВ, $J_{k3}=19,2$ mA/cm^2 , $\text{FF}=0,64$) при висвітленні з фронтальної сторони.

Експериментально було встановлено, що нанесення нанорозмірних буферних шарів оксиду

цинку між фронтальним електродом ІТО та шаром CdS призводить до збільшення електроопору, що шунтує, та зниження густини світлового діодного струму насичення за рахунок зниження негативного впливу ГП n-ІТО/pCdTe на процес розподілу нерівноважних носіїв заряду області просторового заряду ГП nCdS_xTe_{1-x}-pCdTe. Оптимізація товщини нанорозмірного буферного шару оксиду цинку ($d_{\text{ZnO}}=100$ нм) дозволила при освітленні з фронтальної сторони (зі сторони SnO_x:F) підвищити КПД СЕ SnO_x:F/ZnO/CdS/CdTe/Cu/ІТО сформованих на скляних підкладках до 10,7% ($U_{\text{xx}}=780$ мВ, $J_{\text{кз}}=20,5$ мА/см², FF=0,67), а гнучких СЕ ІТО/ZnO/CdS/CdTe/Cu/ІТО - до 10,4% ($U_{\text{xx}}=808$ мВ, $J_{\text{кз}}=18,7$ мА/см², FF=0,69).

У додатку А наведено акт передачі та використання науково-технічних результатів дисертаційного дослідження, щодо впровадження на Ізюмському казенному приладобудівному заводі технології реактивного та нереактивного магнетронного розпилення прозорих електродів ZnO:Al без нагрівання підкладки.

У додатку Б наведено акт передачі та використання науково-технічних результатів дисертаційного дослідження, щодо впровадження в науково-дослідному технологічному інституті Національного космічного агентства України конструктивно-технологічних рішень гнучких сонячних елементів на основі сульфіду і телуриду кадмію.

У додатку В наведено акт передачі наукових результатів дисертаційної роботи, щодо впровадження в Українській оптичній компанії “Сврооптика” технології одержання прозорих плівок сульфіду кадмію для створення світлофільтрів.

У додатку Г наведена розроблена комп'ютерна програма для моделювання кількісного впливу світлових діодних характеристик на ефективність плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe.

ВИСНОВКИ

В результаті проведених комплексних та систематичних досліджень вирішено актуальну науково-технічну проблему, що стосується розробки фізико-технологічних основ оптимізації плівкових сонячних елементів на основі сульфіду та телуриду кадмію. Це дало можливість розробити плівкові СЕ нового покоління, які адаптовані до промислового виробництва, мають покращені функціональні характеристики та придатні для широкомасштабного використання в наземних та заатмосферних умовах.

Основні наукові і практичні результати роботи можна сформулювати у виді таких загальних висновків:

1. Технологія одержання прозорих електродів повинна бути адаптована до технології виготовлення плівкових СЕ на основі сульфіду і телуриду кадмію наступним чином:

- мінімізація негативного теплового впливу на сформовану раніше приладову структуру фронтальної конфігурації при одночасній оптимізації електричних та оптичних властивостей електроду досягається при високочастотному неактивному магнетронному осадженні без нагрівання підкладки шарів ZnO:Al за питомої електричної потужності магнетрона $1,3 \text{ Вт/м}^2$ та за нетрадиційного додавання протягом першої хвилини розпилення в середовище аргону кисню на рівні 0,1% щодо парціального тиску аргону, оптимальне значення якого становить 0,4 Па;
 - для приладових структур тильної конфігурації неактивне високочастотне магнетронне розпилення шарів ITO за питомої електричної потужності магнетрона $1,5 \text{ Вт/м}^2$, парціального тиску аргону 0,8 Па, концентрації кисню у складі аргон-кисневої суміші 3 об.% та температури осадження 450°C дає можливість формувати фронтальні прозорі електроди з оптимальним значенням поверхневого електроопору, незважаючи на закономірне зниження концентрації основних носіїв заряду у цих шарах в процесі “хлоридної” обробки SE.
2. Вперше показано, що конкуруючі фізичні закономірності впливу шару сульфїду кадмію на ефективність плівкових сонячних елементів на основі CdS/CdTe тильної конфігурації, які визначають оптимальну товщину цієї плівки, не залежать від типу таких приладових структур. За мірою зростання товщини шару сульфїду кадмію збільшення електроопору, що шунтує і зменшення густини діодного струму насичення, що обумовлено зниженням шунтування приладової структури гетеропереходом nITO- pCdTe і зміщенням гетеропереходу nCdS_xTe_{1-x}-pCdTe від міжфазної границі CdS-CdTe у глибину шару CdTe, супроводжується зниженням густини фотоструму в результаті зменшення коефіцієнта пропускання світла шару сульфїду кадмію.
 3. Вперше експериментально доведено, що оптимальна товщина базового шару телуриду кадмію у плівкових SE на основі CdS/CdTe тильної конфігурації обмежена частковим шунтуванням приладової структури у процесі її виготовлення в результаті дифузії домішки з тильного контакту, а за відсутності дифузії - зростанням негативного впливу рекомбінації на поверхні тильного контакту на діодні характеристики гетеропереходу nCdS_xTe_{1-x}-pCdTe, який в цій приладовій структурі здійснює розподіл генерованих під дією світла нерівноважних носіїв заряду.
 4. Визначено домінуючі структурні механізми впливу “хлоридної” обробки гетеросистем CdS/CdTe, одержаних методом термічного вакуумного випаровування, на ККД плівкових SE на їх основі. За мірою зростання товщини шару CdCl₂ при проведенні “хлоридної” обробки зростання ефективності приладових структур обумовлено перетворенням метастабільної гексагональної модифікації телуриду кадмію в кубічну модифікацію, а потім - оптимізацією кристалічної й енергетичної структури цієї стабільної фази. Проте при досягненні цілком визначеної для кожного типу SE товщини шару хлориду кадмію експериментально виявляється

- зростання макродеформацій у базовому шарі CdTe, що призводить до зниження ККД.
5. Вперше експериментально доведено, що для створення гнучких СЕ на основі CdS/CdTe тильної та фронтальної конфігурації з високою приведеною потужністю необхідно шляхом попереднього відпалу на повітрі забезпечити стабілізацію кристалічної структури прозорих електродів ІТО до наступних технологічних операцій формування таких приладових структур. Це дає можливість підвищити ККД для СЕ тильної конфігурації за рахунок зниження рівня макродеформацій у базовому шарі, а для СЕ фронтальної конфігурації – за рахунок блокування шляхів прискореної дифузії з підкладки натрію, який частково шунтує ГП $n\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ - $p\text{CdTe}$ та формує у CdTe центри рекомбінації.
 6. Створено новий тип СЕ на основі CdS/CdTe з прозорим тильним електродом, який має двосторонню фоточутливість і може бути використаний при створенні ефективних тандемних фотоелектричних перетворювачів. Встановлено, що за збільшення прямого зсуву, поза залежністю від напрямку висвітлення, наявність тильного потенціального бар'єру $n\text{ITO}-p^+\text{CdTe}$ призводить до ефекту зміни полярності фотоструму у всьому інтервалі фоточутливості СЕ на основі CdS/CdTe.
 7. Вперше встановлено, що нанесення нанорозмірних прошарків міді на тильну поверхню базового шару дає можливість у плівкових СЕ на основі CdS/CdTe/ІТО поєднати високу вихідну ефективність приладових структур з тильним електродом Cu/Au з високою стабільністю приладових структур з тильним електродом ІТО. Визначено, що використання нелегованих нанорозмірних прошарків оксиду цинку, які формуються між прозорим фронтальним електродом і шаром сульфїду кадмію, покращує ефективність розподілу нерівноважних носіїв заряду.
 8. При термічному випаровуванні базової гетеросистеми CdS/CdTe у промисловому вакуумі ($\approx 10^{-4}$ Па) одержані лабораторні зразки: плівкових СЕ тильної конфігурації на скляних підкладках з ККД 11,2%; гнучких СЕ фронтальної конфігурації з ККД 8,9 %; гнучких СЕ тильної конфігурації з ККД 11,4% і рекордною приведеною потужністю - 2,5 кВт/кг; плівкових СЕ, які мають двосторонню фоточутливість, з ККД 10,7% на скляних підкладках і з ККД 10,4 % на поліїмідних плівках; плівкових СЕ з надтонкою товщиною базового шару CdTe (1 мкм) з ККД 8,1 %, які мають достатньо високе значення середнього коефіцієнта пропускання у спектральному діапазоні [850-1100] нм – 55,2%. Це доводить можливість створення адаптованих до рівня підприємств електронного профілю України промислових технологій виробництва розроблених плівкових СЕ на основі CdS/CdTe з покращеними функціональними характеристиками.

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

1. Boyko B.T., **Khrypunov G.S.**, Korach V.R. Electric properties of transparent polycrystalline ZnO:In films deposited by magnetron sputtering // *Functional Materials*.- 1998.- V.5, №1.- P.130-132.
2. Ковтун Н.А., Бойко Б.Т., **Хрипунов Г.С.**, Копач В.Р. Электрические свойства прозрачных поликристаллических пленок ZnO:Al, полученных методом магнетронного распыления // *Вопросы атомной науки и техники*.- 1999.- Т.10, №2.- С.75-78.
3. Boyko B.T., **Khrypunov G.S.**, Yurchenko G.V. Development of ITO film deposition technology for back wall solar cells // *Functional Materials*.- 1999.- V.6, №5.- P.943-945.
4. Бойко Б.Т., **Хрипунов Г.С.**, Юрченко Г.В. Вплив сполучених шарів на фотоелектричні властивості плівкових полікристалічних гетеросистем на основі телуриду кадмію // *Український фізичний журнал*.- 2000.- Т.45, №11.- С.1352-1355.
5. Boyko B.T., **Khrypunov G.S.**, Korach V.R., Yurchenko G.V. ZnO:Al film wide band window development for high efficiency solar cells based on CuInSe₂ // *Functional Materials*.- 2000.- V.7, №4(2).- P.812-814.
6. Boyko B.T., **Khrypunov G.S.**, Korach V.R., Yurchenko G.V. Study of photoelectric processes in film heterosystems based on polycrystalline Cu-In-Se layers // *Functional Materials*.- 2000.- V.7, №2.- P.271-274.
7. Boyko B.T., **Khrypunov G.S.**, Chernykh O.P. Specific photoelectric and optical properties of CdS/CdTe film heterosystems with solid solution interlayer // *Functional Materials*.- 2000.- V.7, №3.- P.406-409.
8. Бойко Б.Т., **Хрипунов Г.С.**, Ковтун Н.А., Черніков А.І. Дослідження електричних та оптичних властивостей полікристалічних шарів ZnO:Al, отриманих методом реактивного магнетронного розпилення // *Фізика і хімія твердого тіла*.- 2001.- Т.2, №2.- P.189-194.
9. Boyko B.T., Kovtun N.A., Panchekha P.A., **Khrypunov G.S.**, Chernikov A.I. Study of structure and electrical properties of doped ZnO films produced by reactive magnetron sputtering method // *Functional Materials*.- 2001.- V.8, №4.- P.653-657.
10. Boyko B.T., Korach 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_{0.71}Ga_{0.29}Se₂ base layer // *Functional Materials*.- 2001.- V.8, №3.- P.522-528.
11. Бойко Б.Т., Черних О.П., **Хрипунов Г.С.**, Копач Г.І. Плівкові фотоелектричні перетворювачі на основі CuGaSe₂ // *Фізика і хімія твердого тіла*.- 2001.- Т.2, №4.- С.549-558.
12. Бойко Б.Т., **Хрипунов Г.С.**, Черних О.П. Дослідження вихідних та діодних параметрів плівкових ФЕП на основі CuGaSe₂ // *Фізика і хімія твердого тіла*.- 2001.- Т.2, №3.- P.435-440.
13. Tiwari A.N., **Khrypunov G.**, Kurtzesau F., Batzner D.L., Romeo A. and Zogg H. CdTe Solar Cell in a

- Novel Configuration // Progress in Photovoltaic: Research and Applications.- 2004.- V.12, №1.- P.33-38.
14. **Khrypunov G.S.** Development of ITO layers for high efficiency CdTe solar cells // Functional Materials.- 2004.- V.11, №2.- P.279-283.
 15. **Хрипунов Г.С.,** Бойко Б.Т. Гибкие солнечные элементы ITO/CdS/CdTe/Cu/Au // Физическая инженерия поверхности.- 2004.- Т.2, №1.- С.1-5.
 16. **Khrypunov G.S.** Structure, optical and electrical properties of ITO films on flexible polyimide substrates // Functional Materials.- 2004.- V.11, №4.- P.1-5.
 17. **Хрипунов Г.С.,** Мериуц А.В. Аналіз діодних характеристик плівкових сонячних елементів на основі CdTe // Український фізичний журнал.- 2004.- Т.49, №11.- С.1188-1191.
 18. **Хрипунов Г.С.** Особливості фотоелектричних процесів у плівкових гетеросистемах CdS/CdTe/ITO // Український фізичний журнал.- 2005.- Т.50, №4.- С.390-395.
 19. **Хрипунов Г.С.** Влияние тыльного контакта на электрические свойства пленочных солнечных элементов на основе CdS/CdTe // Прикладная физика.- 2005.- С.101-106.
 20. **Хрипунов Г.С.** Плівкові сонячні елементи NaCl/ITO/CdTe/Cu/Au // Фізика і хімія твердого тіла.- 2005.- Т.6, №1.- P.153-156.
 21. **Хрипунов Г.С.** Структурные механизмы оптимизации фотоэлектрических свойств пленочных гетеросистем CdS/CdTe // Физика и техника полупроводников.- 2005.- Т.39, №10.- С.1266-1270.
 22. **Khrypunov G.S.** Thin film solar cells on CdS/CdTe/ITO base // Functional Materials.- 2005.- V.12, №3.- P.517-520.
 23. **Бойко Б.Т., Хрипунов Г.С.,** Мериуц А.В., Черних О.П. Дослідження плівкових сонячних елементів ITO/CdS/CdTe/Cu/Au // Фізика і хімія твердого тіла.- 2005.- Т.6, №2.- С.295-298.
 24. **Хрипунов Г.С.** Влияние тыльного контакта на электрические свойства пленочных солнечных элементов на основе CdS/CdTe // Физика и техника полупроводников.- 2006.- Т.40, №1.- С.117-121.
 25. **Khrypunov G.,** Romeo A., Kurtzesau F., Batzner D.L., Zogg H. and Tiwari A.N. Recent developments in evaporated CdTe solar cells // Solar Energy Materials&Solar Cells.- 2006.- V.90, №6.- P.664-677.
 26. **Khrypunov G.S.** Optimization of the frontal electrode for flexible CdTe thin film solar cells // Functional Materials.- 2006.- V.13, №1.- P.113-118.
 27. **Kurdesau F., Khripunov G.,** Cunha A.F., Kaelin M., Tiwari A.N. Comparative study of ITO layers deposited by DC and RF magnetron sputtering // Non-crystalline materials.- 2006.- V.352.- P.1466-1470.

28. Romeo A., **Khrypunov G.**, Kurtzesau F., Arnold M., Batzner D.L., Zogg H. and Tiwari A.N. High-efficiency flexible CdTe solar cells on polymer substrates // *Solar Energy Materials&Solar Cells.*- 2006.- V.90, №18-19.- P.3407-3415.
29. Копач В.Р., Листратенко А.М., **Хрипунов Г.С.**, Черных Е.П. Зависимость электрических параметров и спектрального отклика кремниевых фотопреоб-разователей от условий диффузионного легирования и морфологии поверхности их базовых кристаллов // *Вестник ХГПУ “Новые решения в современных технологиях”.*- 1998.- В.17.- С.76-77.
30. Бойко Б.Т., **Хрипунов Г.С.**, Ковтун Н.А. Электрические и оптические свойства поликристаллических слоев ИТО, полученных методом магнетронного распыления при комнатной температуре подложки // *Вестник ХГПУ.*- 2000.- В.103.- С.16-19.
31. **Хрипунов Г.С.** Меріуц А.В. Плівкові сонячні елементи на основі CdTe // *Наукові Вісті НТУ “Київський політехнічний інститут”.*- 2004.- №4.- С.1-4.
32. **Хрипунов Г.С.**, Бойко Б.Т., Копач Г.І., Меріуц А.В., Кудій Д.А., Новиков В.О. Оптимізація фотоелектричних процесів у плівкових сонячних елементах на основі CdTe // *Науковий вісник Чернівецького університету.*- 2005.- В.237.- Фізика. Електроніка.- С.80-85.
33. International Patent GB 2405030 A. Bifacial thin film solar cells / Tiwari A.N., **Khrypunov G.**, Kurdezesau F., Barzner D.L., Romeo A., application number GB200300 18906 200030813, priority number GB200300 18906 200030813 dated lodged - 13.08.2003, dated published - 16.02.2005.
34. Бойко Б.Т., **Хрипунов Г.С.**, Харченко Н.М., Ковтун Н.А. Гетерофазность пленок теллурида кадмия, полученных методами вакуумной конденсации // *Материалы V международной конференции “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении”.*- Воронеж (Россия).- 2004.- Т.1.- С.97-99.
35. Romeo A., **Khrypunov G.**, Kurtzesau F., Batzner D.L., Zogg H. and Tiwari A.N. High efficiency flexible CdTe solar cell on polymer substrate // *Technical Digest of the 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference.*- Bangkok (Thailand).- 2004.- P.715-716.
36. Копач Г.І., **Хрипунов Г.С.**, Бойко Б.Т., Кудий Д.А. Фронтальные пленочные солнечные элементы на основе CdTe // *Матеріали X міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок (МКФТТП- X).*- Івано-Франківськ (Україна).- 2005.- Т.1.- С.56.
37. Копач Г.І., **Хрипунов Г.С.**, Кудій Д.А., Черних О.П. Фізичні основи оптимізації параметрів гнучких фотоелектричних перетворювачів на основі CdTe // *Всеукраїнський з'їзд “Фізика в Україні”.*- Одеса (Україна).- 2005.- Т.1.- С.161.
38. Romeo A., **Khrypunov G.**, Galassini S., Zogg H., Tiwari A.N. New device configurations for CdTe solar cells // *Proceeding of Symposium 4 “Photovoltaic, Solar Energy and Thin Film”.*- Cancun (Mexico).- 2006.- Invited Talk S4-5 (1-4 PP).

Хрипунов Г.С. Фізико-технологічні основи оптимізації плівкових сонячних елементів на основі сульфїду та телуриду кадмію.- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла.- Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України.- Харків.- 2007.

Дисертацію присвячено розробці фізико-технологічних основ оптимізації плівкових сонячних елементів (СЕ) на основі CdTe/CdS. Встановлено, що еволюція вихідної кристалічної та енергетичної структури фронтальних електродів, яка відбувається в процесі формування СЕ на основі CdTe/CdS тильної конфігурації, спроможна лімітувати ККД таких приладових структур. Визначено, що у плівкових СЕ на основі CdS/CdTe збільшення товщини шару CdS призводить до покращення діодних характеристик гетеропереходу $n\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}\text{-pCdTe}$ та до зниження його шунтування гетеропереходом $n\text{-ITO-pCdTe}$. Проте ці позитивні процеси супроводжуються зниженням густини потоку фотонів, які надходять до базового шару. Встановлено, що перетворення метастабільної гексагональної модифікації CdTe у стабільну кубічну модифікацію являє собою структурний механізм, який при проведенні “хлоридної” обробки обумовлює підвищення ККД в одержаних вакуумним випаровуванням плівкових СЕ на основі CdS/CdTe. Показано, що мінімізація товщини базового шару CdTe у відповідності до глибини поглинання світла не призводить до збільшення ККД плівкових СЕ на основі CdS/CdTe. Це зумовлено частковим шунтуванням гетеропереходу $n\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}\text{-pCdTe}$ у результаті дифузії домішки з тильного контакту, а за відсутності дифузії - збільшенням негативного впливу рекомбінації на тильній поверхні. Доведено, що в плівкових СЕ на основі CdS/CdTe попередній відпал на повітрі фронтальних електродів ITO за температури 430°C призводить до підвищення ККД за рахунок зниження макродеформацій у базовому шарі та блокування шляхів прискореної дифузії натрію до приладової ГС. Розроблені гнучкі СЕ на основі CdS/CdTe з ККД 11,4% та рекордною приведеною потужністю 2,5 кВт/кг. Створені плівкові СЕ на основі CdS/CdTe, які мають двосторонню фоточутливість з ККД 10,7% на скляних підкладках і 10,4 % на поліїмідних плівках. Розроблені плівкові СЕ з надтонкою товщиною CdTe, які можуть застосовуватися в тандемних структурах, оскільки мають достатньо високий середній коефіцієнт пропускання у спектральному діапазоні [850-1100] нм – 55,2%.

Ключові слова: сульфїд та телурид кадмію, підкладка, плівкові сонячні елементи, базовий полікристалічний шар, “хлоридна” обробка, ефективність, приведена електрична потужність, вихідні параметри, світлові діодні характеристики, чисельне моделювання.

Khrypunov G.S. The physical and technological bases of the optimization thin film solar cells

on cadmium sulfide and cadmium telluride base.- Manuscript.

Thesis for Doctor of Technical Sciences degree on specialty 01.04.07 - Physics of solid state.- Institute of electrophysics & radiation technologies NAS Ukraine.- Kharkov.- 2007.

The thesis is devoted to the development of physical and technological bases of the optimization of thin film solar cells (SC) on CdTe/CdS base. It was defined, that the efficiency of superstrate SC on CdTe/CdS base can be limited by evolution of crystal and energy structure of frontal electrodes, which occurs during preparation of the such device. It was determined, that the thickness increase of CdS layers results in the increase of nCdS_xTe_{1-x}-pCdTe heterojunction quality and in decrease of the n+ITO-pCdTe heterojunction shunting. However these positive processes are accompanied by reduction of photons flow, which acts in CdTe base layer. It was shown, that at “chloride” treatment there is the transformation of the non-stability hexagonal phase of CdTe layers in the stable cubic phase. This structural mechanism results in the increase of efficiency of thin film SC on CdS/CdTe base received by vacuum evaporation method. It was shown, that the minimization of thickness of CdTe base layer according to depth of light absorption does not result in increase of efficiency of the solar cells on CdS/CdTe base. It is connected either shunting of the nCdS_xTe_{1-x}-pCdTe heterojunction as a result of the impurity diffusion from the back contact or with increase of negative influence of the recombination on the back surface. It was determined, that the preliminary annealing on air at the temperature 430°C of the frontal electrodes ITO results in the increase of the efficiency of the thin film solar cells on CdS/CdTe base. It is connected with decrease of macrodeformation in base layer and with the blocking of ways of accelerated sodium diffusion in this device. The flexible solar cells ITO/CdS/CdTe/Cu/Au with the efficiency 11,4% and with the record specific power – 2,5 kW/kg have been developed. The solar cells on CdS/CdTe/ITO base, which have bifacial photosensitivity and efficiency 10,7% on glass substrates and 10,4 % on the polyimide film have been created. The solar cells with super thin CdTe base layer have been developed. These solar cells can be used in tandem photoelectrical convectors as they have high transmission coefficient in spectral range [850-1100] μm – 55,2%.

Keywords: cadmium sulfur and telluride, substrate, film solar cells, polycrystalline base layers, “chloride” treatment, efficiency, initial parameters, light diode characteristics, numerical modeling.

Хрипунов Г.С. Физико-технологические основы оптимизации пленочных солнечных элементов на основе сульфида и теллурида кадмия.- Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела.- Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины.- Харьков.- 2007.

Диссертация посвящена разработке физико-технологических основ оптимизации пленочных солнечных элементов (СЭ) на основе CdS/CdTe, которая направлена на повышение их эффективности (КПД), долговечности и технологичности, создание новых типов таких приборных

структур, адаптированных к промышленному производству и пригодных для широкомасштабного использования в наземных и заатмосферных условиях.

Для идентификации физических механизмов, определяющих КПД пленочных СЭ на основе CdTe/CdS, использован новый физический подход, который заключается в численном моделировании влияния световых диодных характеристик на эффективность и соответствующих результатам моделирования, комплексных экспериментальных исследованиях сопрягающихся слоев приборных структур.

Установлено, что эффективность пленочных СЭ на основе CdS/CdTe тыльной конфигурации может лимитироваться эволюцией исходной кристаллической и энергетической структуры фронтальных электродов, которая происходит в процессе формирования таких солнечных элементов. Показано, что для приборных структур тыльной конфигурации неактивное высокочастотное магнетронное распыление слоев ИТО при удельной мощности магнетрона $1,5 \text{ Вт/м}^2$, парциальном давлении аргона $0,8 \text{ Па}$, концентрации кислорода в составе аргонокислородной смеси $3 \text{ об.}\%$ и температуре осаждения 450°C позволяет сформировать фронтальные прозрачные электроды с оптимальными значениями поверхностного сопротивления, несмотря на закономерное снижение концентрации основных носителей заряда в этих слоях в процессе “хлоридной обработки” СЭ. Минимизация негативного теплового воздействия на сформированную ранее приборную структуру фронтальной конфигурации при одновременной оптимизации оптических и электрических свойств электрода достигается при высокочастотном неактивном магнетронном осаждении без нагрева подложки слоев ZnO:Al при удельной мощности магнетрона $1,3 \text{ Вт/м}^2$ и нетрадиционном добавлении в течение первой минуты распыления в среду аргона кислорода на уровне $0,1\%$ относительно парциального давления аргона, оптимальное значение которого составляет $0,4 \text{ Па}$.

Определено, что увеличение эффективности разделения неравновесных носителей заряда, которое с ростом толщины слоя CdS обусловлено снижением шунтирования приборной структуры гетеропереходом (ГП) $n\text{-ITO-pCdTe}$ и смещением ГП $n\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}\text{-pCdTe}$ от межфазной границы CdS-CdTe в глубину слоя CdTe, сопровождается уменьшением плотности потока фотонов, поступающих в базовый слой. Экспериментально показано, что минимизация толщины слоя CdTe в соответствии с глубиной поглощения света не приводит к увеличению КПД пленочных СЭ на основе CdS/CdTe. Это обусловлено либо частичным шунтированием ГП $n\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}\text{-pCdTe}$ в результате диффузии примеси из тыльного контакта, а при ее отсутствии - ростом негативного влияния рекомбинации на тыльной поверхности на диодные характеристики этого сепарирующего барьера. Установлено, что превращение метастабильной гексагональной модификации CdTe в стабильную кубическую модификацию, представляет собой структурный механизм, который при проведении “хлоридной” обработки обеспечивает увеличение КПД пленочных СЭ на основе

CdS/CdTe, полученных термическим вакуумным испарением. Доказано, что основой оптимизации технологии получения гибких СЭ на основе CdS/CdTe с высокой приведенной мощностью является предварительный отжиг на воздухе фронтальных электродов ИТО в режимах, соответствующих условиям проведения “хлоридной” обработки. Создан новый тип пленочных СЭ на основе CdS/CdTe, который имеет двухстороннюю фото-чувствительность и может использоваться в тандемных фотоэлектрических преобразователях. При прикладывании прямого смещения в таких СЭ, вне зависимости от направления освещения, обнаружен эффект изменения полярности фототока, который обусловлен наличием потенциального барьера n -ИТО- p^+ CdTe. Экспериментально доказано, что использование наноразмерных слоев меди приводит к увеличению КПД двусторонне фоточувствительных СЭ на основе CdS/CdTe без снижения деградационной стойкости таких приборных структур.

Изготовлены пленочные СЭ ИТО/CdS/CdTe/Cu/Au тыльной конфигурации на стеклянных подложках с КПД 11,2%. При создании таких СЭ базовая гетеросистема CdS/CdTe формируется методом термического испарения в промышленном вакууме ($\sim 10^{-4}$ Па), что доказывает возможность создания промышленной технологии изготовления указанных приборных структур, адаптированной до уровня предприятий электронного профиля Украины и такой, что выгодно отличается от существующих мировых аналогов своей экономичностью. Изготовлены гибкие СЭ ИТО/CdS/CdTe/Cu/Au тыльной конфигурации с рекордным значением приведенной мощности - 2,5 кВт/кг, которое на порядок превышает этот параметр для лучших существующих аналогов монокристаллических СЭ на основе арсенида галлия. Впервые изготовлены пленочные СЭ $\text{SnO}_x\text{:F(ИТО)/ZnO/CdS/CdTe/Cu/ИТО}$ с прозрачным тыльным электродом с КПД при фронтальном направлении освещения – 10,7% на стеклянных подложках и 10,4% на полиимидных пленках. При использовании в конструкции таких приборных структур сверхтонких базовых слоев CdTe (1 мкм) эти СЭ имеют достаточно высокий средний коэффициент пропускания в спектральном диапазоне [859-1100] нм - 55,2%, что доказывает перспективность их использования в тандемных фотоэлектрических преобразователях.

Ключевые слова: сульфид и теллурид кадмия, подложка, пленочный солнечный элемент, поликристаллический базовый слой, “хлоридная” обработка, эффективность, выходные параметры, световые диодные характеристики, численное моделирование.

Підписано до друку 05.10.07. Формат 60x84/16.

Папір офсетний. Друк ризографія.

Ум. друк. арк. 1,8. Тир. 100 прим. Зам. № 244-07.

Надруковано СПД ФО Бровін О.В. Св-во 2708608999.

61022, м. Харків, майдан свободи, 7. Т. (057) 758-01-08