

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

**ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ
ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
 Cu(In,Ga)(Se,S)_2 СО СТРУКТУРОЙ
ХАЛЬКОПИРИТА**



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

**ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ
ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
 Cu(In,Ga)(Se,S)_2 СО СТРУКТУРОЙ
ХАЛЬКОПИРИТА**

Баку – "ЭЛМ" – 2013

Печатается по решению Ученого Совета
Института Физики Национальной Академии Наук Азербайджана
и
Ученого Совета Государственного научно-производственного объединения
«Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по
материаловедению»

Ответственный редактор: Т.Д.Джафаров
д.ф.-м.н., чл. корр. НАНА

Рецензент: Г.С. Оруджев
Зав. кафедрой «Электроника» Аз.ТУ,
д.ф.-м.н., проф.

В.Ф. Гременок, В.Б. Залесский, Н.Н.Мурсакулов, М.С. Тиванов. Тонкопленочные солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов Cu (In,Ga)(Se,S)₂ со структурой халькопирита. Баку, «Элм», 2013, 252 с

ISBN 5-8066-1682-7

Рассмотрены основные тенденции мирового развития полупроводниковой солнечной энергетики и ее перспективы в Республике Беларусь и Республике Азербайджан. Изложены теоретические аспекты физики солнечных элементов, обсуждены основные характеристики и вопросы диагностики фотопреобразователей. Приведены современные данные по методам формирования пленок Cu (In,Ga)(Se,S)₂ со структурой халькопирита и солнечных элементов на их основе. Показано, что такие солнечные элементы обладают преимуществами перед фотопроеобразователями на основе других полупроводниковых материалов по совокупности технических и эксплуатационных характеристик, как в наземных, так и космических условиях.

Книга рассчитана на студентов и аспирантов, а также на научных работников в области физики полупроводниковых материалов, электронных приборов и энергетических установок.

655(07)-2013

© В.Ф. Гременок, В.Б. Залесский,
Н.Н.Мурсакулов, М.С. Тиванов, 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Значительный рост промышленного производства и освоение космического пространства, сопряженные с истощением природных энергетических ресурсов и ухудшением экологической обстановки, вызывают необходимость поиска новых способов энергообеспечения. В том числе с использованием нетрадиционных и возобновляемых источников энергии, среди которых наиболее крупным потенциалом обладает солнечная энергетика – количество энергии солнечного излучения, достигающего поверхности Земли, на четыре порядка величины превышает текущие потребности человечества.

Внимание ученых и специалистов уже давно привлечено к разработке эффективных средств преобразования солнечной энергии в электрическую. Использование этого вида энергии не связано с загрязнением окружающей среды и нарушением теплового баланса планеты. Повышенный интерес к фотоэлектрическому методу преобразования энергии обусловлен реальной возможностью создания стабильных в эксплуатации, дешевых и высокоэффективных солнечных элементов (СЭ). Среди основных преимуществ СЭ можно выделить:

- прямое преобразования солнечной энергии в электрическую;
- неограниченность запаса солнечной энергии;
- децентрализованное производство энергии, что позволяет исключить создание линий электропередач;
- отсутствие вредных выбросов в окружающую среду;
- возможность размещения на несущих конструкциях строений (стены, крыши), что позволяет свести к минимуму площадь, занимаемую СЭ;

Солнечные элементы находят все более широкое применение в качестве источников энергии. Основным препятствием для развития наземной солнечной энергетики является высокая стоимость СЭ, в большей степени обусловленная ценой фотоактивного материала. С другой стороны, развитие космической солнечной энергетики в основном сдерживается проблемами транспортировки на околоземную орбиту и развертывания в космическом пространстве модулей СЭ, что связано с невысоким соотношением мощность-масса и большой площадью используемых модулей.

Переход к тонкопленочным СЭ на гибких подложках позволяет устранить названные препятствия для развития как наземной, так и космической солнечной энергетики. Перспективным материалом для тонкопленочных СЭ на гибких подложках являются полупроводниковые твердые растворы Cu(In,Ga)(Se,S)_2 (CIGSS) ввиду уникальной совокупности своих свойств: высокие значения показателя оптического поглощения, высокая радиационная стойкость, стабильность рабочих параметров, большой интервал возможных значений ширины запрещенной зоны.

В этой связи приоритетным направлением солнечной энергетики являются научные исследования и разработки в области усовершенствования технологии получения и формирования функциональных свойств тонких пленок CIGSS, а также разработка и изготовление аппаратуры для тестирования СЭ на разных стадиях технологического процесса с целью создания легких, радиационно-стойких и высокоэффективных фотопреобразователей на гибких подложках.

Данная монография актуальна, так как в ней в систематизированном виде представлены наиболее важные результаты достижений самых последних лет по основным проблемам солнечных элементов на основе полупроводниковых материалов Cu(In,Ga)(Se,S)_2 , ранее освещавшиеся лишь в периодических изданиях и материалах международных конференций.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, поскольку в ней изложены не только теоретические аспекты той или проблемы, но и показаны перспективы внедрения солнечных элементов в практику, приведены экономические оценки, описаны технологии получения элементов и конструкции действующих солнечных панелей.

Авторы благодарны всем, кто способствовал написанию и изданию этой книги. Это, прежде всего сотрудникам лаборатории физики полупроводников Государственного научно-производственного объединения «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению и лаборатории твердотельных преобразователей излучений Института Физики НАН Беларуси. Особая благодарность О. В. Ермакову за помощь в оформлении рукописи.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

I ЧАСТЬ

ОГЛАВЛЕНИЕ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1.1 АНАЛИЗ ТЕНДЕНЦИЙ РАЗВИТИЯ ГЕЛИОЭНЕРГЕТИКИ В МИРЕ И ЕЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ДЛЯ РЕСПУБЛИК БЕЛАРУСЬ И АЗЕРБАЙДЖАН	10
1.1.1. Основные предпосылки поиска НВИЭ.....	12
1.1.2. Потенциальные возможности использования солнечной энергии в Республиках Беларусь и Азербайджан.....	14
1.1.3. Общая характеристика тенденции развития гелиоэнергетики.....	20
1.2. ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОГО СВЕТА	
1.2.1. Природа и спектральный состав солнечного света.....	26
1.2.2. Непрямое энергетическое преобразование солнечного света.....	29
1.2.3. Теоретические аспекты фотовольтаики (прямое энергетическое преобразование солнечного света).....	30
1.2.4. Некоторые аспекты метрологии СЭ	47
1.3. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
1.3.1. Классификация.....	55
1.3.2. СЭ на основе кремния	56
1.3.3. СЭ на основе соединений $A^{III}B^V$	62
1.3.4. Тонкопленочные CdTe-СЭ.....	66
1.3.5. СЭ на основе многокомпонентных соединений со структурой халькопирита	67
1.4. СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ $CuInSe_2$ И РОДСТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ	
1.4.1. Подложка.....	71
1.4.2. Тыльный контакт.....	74
1.4.3. Поглощающий слой	75
1.4.3.1. Особенности кристаллической и зонной структуры соединений $A^I B^{III} C^{VI}_2$	75
1.4.3.2. $CuInSe_2$ и родственные материалы.....	80
1.4.3.3. Способы синтеза пленок $A^I B^{III} C^{VI}_2$	84
Соиспарение.....	85
Испарение соединений.....	86
Селенизация металлических предшественников (прекурсоров).....	89
Высоочастотное напыление.....	94
Магнетронное напыление при постоянном токе (DC).....	94
Электроосаждение.....	95
Метод возгонки из мишени.....	96

Методы химического осаждения и пульверизация с последующим пиролизом.....	96
Метод молекулярных пучков или молекулярной эпитаксии (МВЕ).....	97
Метод лазерного осаждения.....	98
Заключение.....	99
1.4.4. Буферный слой.....	100
1.4.5. Лицевой контакт.....	103
1.4.6. Антиотражающее покрытие.....	104
1.4.6. Пути повышения КПД СЭ на основе CIGS.....	104
1.5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
1.5.1. Сканирующая зондовая микроскопия (SPM).....	105
1.5.2. Рентгеновские исследования.....	107
1.5.3. Электронный микроанализ.....	110
1.5.4. Сканирующая электронная микроскопия (SEM).....	111
1.5.5. Спектроскопическая эллипсометрия.....	111
1.5.6. Исследование оптических свойств	113
1.5.7. Измерение удельного и поверхностного сопротивления 4-зондовым методом.....	115
1.5.8. Электронная оже-спектроскопия.....	119
1.5.9. Масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS).....	120
1.5.10. Фотолюминесценция (PL).....	121
1.5.11. Сканирующая лазерная микроскопия (LBIC).....	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	124
ЛИТЕРАТУРА 1-Й ЧАСТИ.....	125
II ЧАСТЬ	
ВВЕДЕНИЕ.....	147
2.1. Перспективы применения Cu(In,Ga)(Se,S)_2 солнечных элементов в космической аппаратуре.....	152
2.2. Гибкие Cu(In,Ga)(Se,S)_2 солнечные элементы космического назначения.....	157
2.2.1. Схема солнечного элемента.....	163
2.2.2. Рулонная технология.....	170
2.2.3. Специальные требования к СЭ космического назначения.....	173
2.2.4. Герметизация.....	173
2.2.5. Регулировка ИК- излучения.....	175
2.2.6. Электрон-протонное облучение.....	176
2.2.7. Стоимость производства.....	177

2.3. Структура солнечного элемента на основе CIS.....	179
2.3.1. Влияние дефектов на стабильность CIGS пленок	180
2.3.2. Влияние натрия и кислорода	183
2.3.3. Поглощающий слой.....	186
2.3.4 Методы синтеза пленок на основе CuInSe ₂	191
2.3.5 Буферный слой.....	206
2.4. Выбор критериев для характеристики качества плёнок	211
2.4.1. Нанесение молибдена.....	211
2.4.2. Поглощающий слой.....	213
2.4.3. Химическое осаждение CdS.....	214
2.4.4 Пленки i-, n-ZnO.....	215
2.5. Технологический маршрут изготовления СЭ и технологическая оснастка для изготовления экспериментальных образцов	217
2.6. Методики исследований параметров СЭ.....	229
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	234
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	236

ВВЕДЕНИЕ

Рост энергопотребления является характерной чертой современного человечества. До недавнего времени развитие энергетики не встречало принципиальных трудностей, поскольку увеличение производства энергии происходило в основном за счет увеличения добычи полезных ископаемых (природный газ, нефть, уголь), достаточно удобных в потреблении. К настоящему времени более 75 % электроэнергии вырабатывается за счет сжигания минерального и органического топлива. Однако энергетика уже сегодня столкнулась с истощением своей традиционной сырьевой базы в силу ограниченности ископаемых энергетических ресурсов. Кроме того, нефть, газ и уголь являются ценнейшим сырьем для развивающейся химической промышленности. Сохранять высокие темпы развития энергетики путем использования лишь традиционных ископаемых источников энергии становится все труднее.

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

Подобными обстоятельствами определяется возрастающий интерес к возобновляемым источникам энергии, широкое использование которых в будущем не приведет к нарушению экологического баланса Земли [1, 2]. Когда речь заходит об энергетике, базирующейся на возобновляемых источниках энергии (альтернативной энергетике), то в первую очередь упоминают именно солнечную энергетику. Это не удивительно: интегральный поток солнечного излучения, входящего в атмосферу Земли, составляет величину около $2 \cdot 10^{17}$ Вт. В то время как суммарная установленная мощность всех электростанций мира не превышает $3 \cdot 10^{12}$ Вт, т.е. почти в 10^5 раз меньше. Использование этого вида энергии не связано с загрязнением окружающей среды и нарушением теплового баланса планеты. Повышенный интерес к фотоэлектрическому методу преобразования энергии обусловлен реальной возможностью создания стабильных в эксплуатации, дешевых и высокоэффективных солнечных элементов (СЭ). СЭ имеют как преимущества, так и недостатки.

Среди основных преимуществ выделим:

- прямое преобразование солнечной энергии в электрическую;
- неограниченность запаса солнечной энергии по сравнению с текущими потребностями человечества;
- возможность децентрализованного производства энергии, что позволяет сократить протяженность линий электропередач;
- экологическая безопасность;

- возможность интеграции в строения (стены, крыши);
- высокая надежность;
- не имеют движущихся частей, что упрощает обслуживание и увеличивает срок службы;
- не требуют высокой квалификации обслуживающего персонала;
- пригодны для создания установок практически любой мощности.

Основные недостатки:

- зависимость уровня вырабатываемой энергии от освещенности, что требует аккумуляирования электроэнергии от СЭ для ее последующего использования в условиях недостаточной освещенности;
- высокая себестоимость электроэнергии.

Несмотря на приведенные недостатки, уже сегодня СЭ используются в некоторых специфических областях энергетики, где необходимо производство относительно небольшого количества электроэнергии [1, 3]:

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

Однако широкое внедрение наземной солнечной энергетики возможно лишь при существенном снижении стоимости электроэнергии, полученной за счет преобразования энергии солнечного излучения [3, 4].

Авторы благодарны всем, кто способствовал написанию и изданию этого обзора. Прежде всего, сотрудникам лаборатории физики полупроводников Объединенного института физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси и лаборатории фотопреобразователей Института физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси. Особая благодарность О.В. Ермакову за помощь в оформлении рукописи.

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

Истощение природных ресурсов и ухудшение экологической обстановки вызывают необходимость поиска новых путей энергообеспечения, в том числе с использованием нетрадиционных и возобновляемых источников энергии (НВИЭ).

Развитие современной энергетики может быть проиллюстрировано так называемой 3Э-трилеммой [2, 5] (рис. 1). Активизация экономики (Э: Экономика) и рост численности населения требуют увеличения производства энергии (Э: Энергетика). Однако это создает экологические проблемы (Э: Экология) за счет увеличения уровня загрязнения окружающей среды. И наоборот, если принимаются меры, направленные на снижение вредных выбросов, то это тормозит развитие экономики. Единственным способом разрешения этой трилеммы является развитие экологически чистых способов производства энергии.

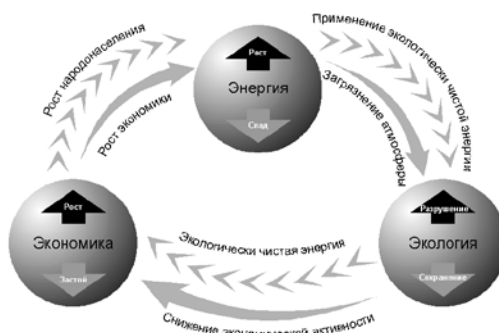


Рис. 1. 3Э-трилемма развития энергетики [2, 5]

Европейская комиссия по энергетике приводит данные [6], что

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

Из НВИЭ самым крупным потенциалом обладает солнечная энергия. На рис. 2 продемонстрировано, какую часть поверхности Земли необходимо занять СЭ, чтобы удовлетворить нынешний уровень энергопотребления всей планеты [2].

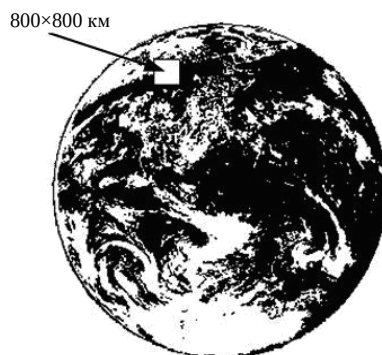


Рис. 2. Для удовлетворения энергетических потребностей современной цивилизации достаточно использования СЭ общей площадью 800×800 км [2]

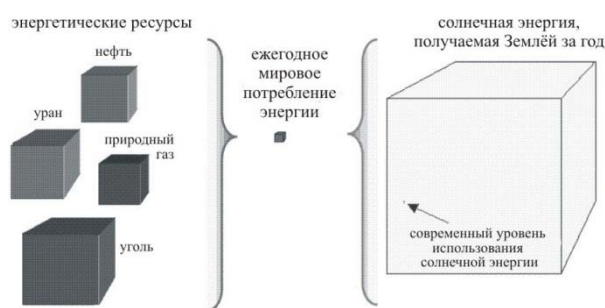


Рис. 3. Энергетические ресурсы и потребление энергии [2 ,6]

Запасы многих топливных ресурсов на Земле ограничены (рис. 3) [2, 6–8]. Подсчитано, что месторождения нефти будут разработаны в течение следующих 43 лет, угля – в течение 174 лет, природного газа – в течение 56 лет, урана – 66 лет. Но солнечная энергия будет существовать на протяжении всей жизни человечества.

Мировое производство СЭ в 1997 г. составило 96 МВт при спросе на рынке в 160 МВт, уже в 2005 г. дефицит составил более 200 МВт. Рост дефицита ожидает нас и в ближайшее время.

Актуальны ли проблемы развития солнечной энергетики для Республики Беларусь? Проведем несложный расчет [9]. Возьмем среднегодовое значение мощности солнечного излучения $0,12 \text{ кВт/м}^2$ (такое значение зарегистрировано для Могилева). Расчет показывает, что если СЭ расположить с наклоном $30-40^\circ$ к югу, то величина среднегодовой мощности солнечного излучения будет повышена до $0,15 \text{ кВт/м}^2$ [9]. Даже при эффективности СЭ, равной 10 %, за год с 1 м^2 может быть получено $0,15 \cdot 0,1 \cdot 24 \cdot 365 = 131,4 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$ электроэнергии. Это означает, что для покрытия годовой потребности Беларуси в электроэнергии, никогда не превышавшей 50 млрд. кВт·ч, необходимо установить СЭ на площади 380 км^2 (менее 0,2 % территории республики).

Республика Беларусь собственными природными ресурсами обеспечивает около 15 – 18 % своих топливно-энергетических потребностей. Недостающее количество топлива и энергии поставляется из России и других стран, на что расходуется ежегодно 1,7 – 2,0 млрд. долларов США. В связи с этим для Республики Беларусь чрезвычайно актуален вопрос поиска собственных экологически чистых источников энергии.

Проведенный предварительный анализ возможности использования НВИЭ показал [9], что Республика Беларусь располагает существенной сырьевой базой, составляющей по оценкам ряда специалистов 12 – 20 млн. т.у.т. в год. Структура его выглядит следующим образом: солнечная энергия – 37,2 %; биомасса – 27,4 %; энергия ветра – 7,0 %; вторичные ресурсы – 15,7 %; энергия редуцированного природного газа – 1,9 %; энергия рек и водотоков – 0,8 %.

1.1.1. Основные предпосылки поиска НВИЭ

Основным методом выработки электроэнергии в настоящее время по-прежнему остается достаточно архаичное и расточительное сжигание угля, торфа, жидкого и газообразного углеводородного топлива. При сжигании ископаемого органического топлива в атмосферу выбрасываются углекислый (CO_2), угарный (CO) и сернистый (SO_2) газы, оксиды азота (NO_2 и NO), формальдегид (HCON), сажа, тяжелые металлы.

Как считают многие специалисты в области климатологии и метеорологии, повышение содержания углекислого газа в атмосфере непосредственно ответственно за глобальное потепление, обусловленное парниковым эффектом. В развитых странах выделяемый при сжигании органического топлива углекислый газ составляет 75 % от общего количества парниковообразующих газов, и значительная его часть выбрасывается электростанциями [1]. Существует тесная корреляция между ростом концентрации двуокиси углерода в атмосфере и средней температурой в северном полушарии (рис. 4) [9, 10].

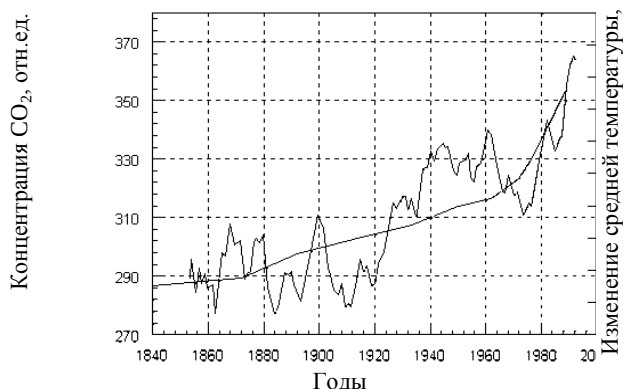


Рис. 4. Корреляция между ростом концентрации CO₂ в атмосфере (монотонная кривая) и увеличением средней температуры в северном полушарии (ломанная кривая) [9, 10]

В сентябре 1995 г. около 2500 ученых-синоптиков, входящих в Межправительственный совет по изменению климата (IPCC) объявили, что Земля вступила в период климатической нестабильности, который, вероятно, вызовет «широкомасштабные экономические, социальные и природные изменения в следующем столетии». В отчете утверждается, что выбросы парниковообразующих газов и аэрозолей могут вызвать продолжительные засухи, наносящие ущерб урожаям в континентальных внутренних областях, появление новых и возврат прежних заболеваний, возникновение ураганов чрезвычайной разрушительной силы и повышение уровня моря.

Другой аспект проблемы – экономический. К примеру, Беларусь является импортером как готовой электроэнергии, так и органического топлива, используемого для выработки электроэнергии на тепловых электростанциях. Так в 1997 г. суммарное потребление энергоресурсов в Беларуси составило 34,9 млн. т.у.т. (т.е. $2,8 \cdot 10^{11}$ кВт·ч выработанной электроэнергии). В объеме всего импорта республики доля энергоресурсов достигает 60 %, что в денежном выражении составляет около 2 млрд. долларов США ежегодно [9].

Беларусь находится практически в центре европейского региона, в наибольшей степени ответственного за загрязнение атмосферы побочными продуктами промышленности, энергетики, транспорта и сельского хозяйства, а также наиболее подверженного возможным климатическим изменениям, что уже ощутимо сказывается, например, на сельскохозяйственном производстве. Установление несколько более теплого, но влажного климата в наших условиях, в отличие от Западной Европы, означает более холодное лето с большим количеством влаги в виде дождей и туманов. В то же время более теплую зиму с чередованием заморозков и оттепелей при большом количестве дождей и мокрого снега, с последующими весенними паводками, что неблагоприятно как для сельскохозяйственной, так и для различной производственной деятельности, коммуникаций и пр. Следует также учитывать, что через Беларусь проходят мощные топливные коммуникации в Западную Европу. Нельзя исключать вероятность их повреждения в результате стихийных бедствий, аварий или преднамеренных актов с катастрофическими экологическими последствиями.

Неизбежное истощение ископаемых топливно-энергетических ресурсов в обозримом будущем может создать дополнительные предпосылки для возникновения локальных вооруженных конфликтов за контроль над нефтяными и газовыми ресурсами и топливными

магистралями вследствие неравномерного распределения и доступа к этим ресурсам различных стран и организаций.

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

1.1.2. Потенциальные возможности использования солнечной энергии в Республике Беларусь

На территорию Беларуси за год поступает около $3 \cdot 10^{14}$ кВт·ч солнечной энергии, что эквивалентно 40 млрд. т.у.т. и более чем на три порядка величины превышает общее потребление энергоносителей в государстве. В табл. 1 приведены сравнительные данные глобального солнечного потока для некоторых регионов планеты.

На рис. 5 представлена годовая вариация среднесуточной солнечной энергии, падающей на

Таблица 1

Глобальные параметры солнечного климата

Регион	Годовое количество солнечной энергии, падающей на квадратный метр горизонтальной площадки, кВт·ч/м ²		Относительная величина E_S	E_S/E_0
	На входе в атмосферу (E_0)	Среднее у поверхности (E_S)		
ОАЭ	3684	2435	1	0,66
Куба	3684	2325	0,95	0,63
Лос-Анджелес	3410	2121	0,87	0,62
Тунис	3337	1990	0,82	0,6
Греция	3252	1994	0,82	0,61
Китай восточный	3337	1839	0,76	0,55
Испания	3159	1778	0,73	0,56
Италия, Неаполь	3159	1747	0,72	0,55
Япония, Токио	3337	1655	0,68	0,5
Азербайджан, Баку	3200	1600	0,66	0,5
США, Нью-Йорк	3159	1564	0,64	0,5
Швейцария	2969	1408	0,58	0,47
Беларусь, центр	2655	1184	0,49	0,45
Беларусь, северо-запад	2655	1176	0,48	0,44
Дания	2518	1176	0,48	0,47

Германия, центр	2764	1137	0,47	0,41
Финляндия, юг	2296	1124	0,46	0,49
Шотландия	2518	1049	0,43	0,42
Англия, Манчестер	2655	1015	0,42	0,38

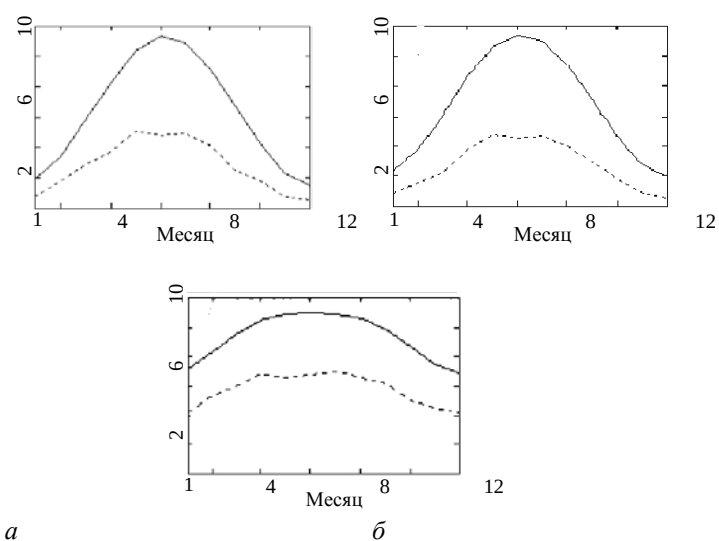


Рис. 5. Годовая вариация интегрального среднесуточного потока энергии солнечного излучения: а – для центральной Беларуси; б – для центральной Германии; в – для Карибского бассейна и Кубы; сплошная линия – за световой день на 1 м^2 горизонтальной площадки на входе в атмосферу ($\text{кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2$), штриховая линия – за световой день на 1 м^2 горизонтальной площадки у поверхности Земли ($\text{кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2$) [11, 12]

1 м^2 горизонтальной поверхности в центре Беларуси на входе в атмосферу и у поверхности Земли. Эти же величины представлены и для центральных районов Германии. Центральная Германия выбрана для сопоставления ввиду относительной близости солнечно-климатических условий с Беларусью, как это следует из табл. 1. В качестве примера максимальной солнечной освещенности приведены аналогичные параметры для Кубы. Графики на рис.5 построены с использованием базы данных NASA Langley Research Center, созданной в результате выполнения программы World Climate Research Program/Surface Radiation Budget (WCRP/SRB) [11, 12].

На рис. 6 и 7 представлены карты распределения светового потока и облачности центральноевропейского региона для зимнего и летнего сезонов. Как можно видеть, по параметрам облачности Беларусь находится даже в более выгодном положении, чем Германия, тем более Голландия и

Великобритания, особенно в зимнее время. Еще одно преимущество – более низкая средняя температура воздуха, поскольку эффективность работы полупроводниковых СЭ повышается с понижением температуры. Например, специалисты Фотовольтаического Центра Сиднейского университета провели сравнительные испытания кремниевых СЭ в Антарктиде на Южном полюсе [12]. Оказалось, что если для обычных условий эксплуатации (при 300 К) их эффективность составляла 23,5 %, то при $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ (239 К) она повысилась до 25,9 %, т.е. примерно на 10 %. Соответственно, в условиях Беларуси при средней дневной температуре января $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ выигрыш в эффективности может достигать 6 - 7 %.

Если бы из указанного выше количества солнечной энергии, приходящей на долю Беларуси, удалось преобразовать в электричество всего 0,001 %, то общая выработка электроэнергии составила бы $\sim 10^9$ кВт·час ($4 \cdot 10^5$ т.у.т.) за год, что соответствует ~ 350 МВт установленной мощности. Для выработки такого количества электроэнергии общая площадь СМ (модуль СЭ, солнечный модуль) должна составлять порядка 23 км^2 при средней эффективности 10%. Этой энергии хватило бы для обеспечения около 1,75 млн. человек, если предполагать требуемую величину энергообеспечения на мировом уровне 5 кВт·час в сутки (0,2 кВт установленной мощности) в расчете на одного человека [13]. В качестве сравнения можно привести такую цифру: для энергообеспечения США (700 ГВт) необходимо покрыть СМ примерно 10 % территории штата Невада [14], размеры которого близки к размерам Беларуси.

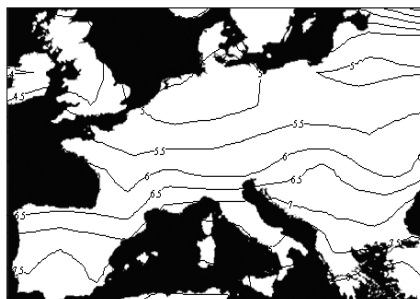
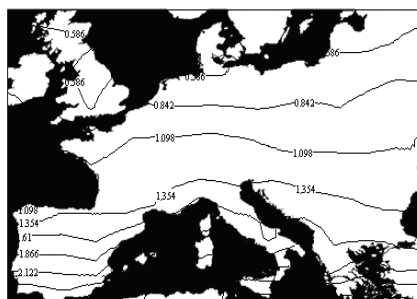
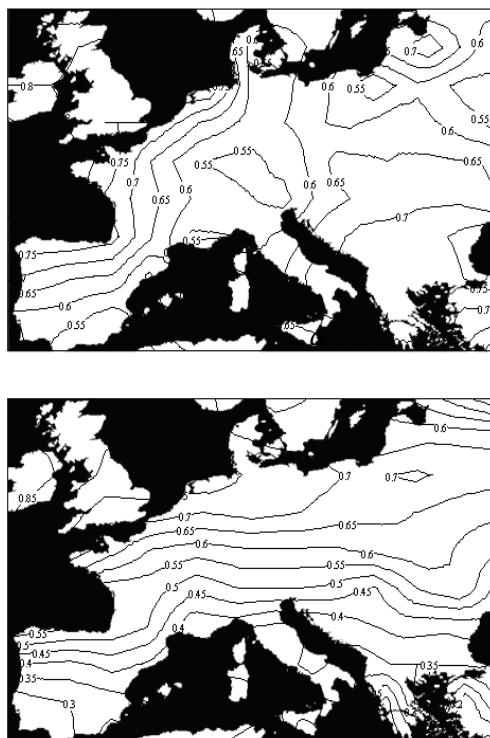


Рис. 6. Интегральный среднесуточный (за месяц) поток энергии солнечного излучения в январе (а) и июле (б). Цифры на кривых соответствуют $\text{кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2$ за световой день

Исходя из того, что согласно прогнозам (см. ниже) к середине нынешнего столетия доля солнечной энергии составит $\sim 10\%$ в мировом энергетическом балансе, общую площадь СМ, которые следовало бы установить в Беларуси в соответствии со среднемировым уровнем, можно оценить в 40 км^2 . Например, ее можно в значительной мере обеспечить, если расположить СМ вдоль автомобильных и железнодорожных магистралей. Длина железных дорог в Беларуси составляет $\sim 5,5$ тыс. км, а шоссейных – ~ 40 тыс. км. Это облегчит контроль и обслуживание СМ. Кроме того, многие потенциальные потребители электроэнергии располагаются преимущественно вдоль таких трасс. Это позволит сэкономить на силовых и прочих коммуникациях. Другой резерв для размещения СМ – крыши зданий, как жилых, так и деловых, производственных и прочих.



б

Рис. 7. Относительная облачность в январе (а) и июле (б)

Поток солнечного излучения, падающего на СЭ, включает прямое и диффузно-рассеянное излучение. Общий энергетический поток и спектральное распределение плотности мощности $\Phi_{d\lambda}$ прямого светового потока, достигающего земной поверхности для площадки, расположенной перпендикулярно направлению на Солнце, определяются рядом факторов:

$$\Phi_{d\lambda} = \Phi_{0\lambda} \cdot D \cdot T_{r\lambda} \cdot T_{a\lambda} \cdot T_{w\lambda} \cdot T_{o\lambda} \cdot T_{u\lambda}, \quad (1)$$

где $\Phi_{0\lambda}$ – спектральное распределение мощности излучения Солнца на входе в атмосферу; D – поправка на вариацию расстояния Земля–Солнце в течение года; $T_{r\lambda}$, $T_{a\lambda}$, $T_{w\lambda}$, $T_{o\lambda}$, $T_{u\lambda}$ – коэффициенты пропускания атмосферы на длине волны λ для молекулярного (рэлеевского) рассеяния, поглощения аэрозолями, парами воды, озоновым слоем и однородно-распределенными примесями других газов, соответственно. Плотность потока, падающего на горизонтальную площадку, получается интегрированием (1) по длинам волн и умножением на $\cos Z$, где Z – зенитный угол Солнца. Интегральный исходный поток солнечного излучения характеризуется солнечной постоянной $(1369 \pm 14) \text{ Вт/м}^2$ [15]. Поправка D составляет:

$$D = 1,00011 + 0,034221 \cdot \cos \varphi + 0,00128 \cdot \sin \varphi + 0,000719 \cdot \cos 2\varphi + 0,000077 \cdot \sin 2\varphi, \quad (2)$$

где $\varphi = 2\pi(d-1)/365$, d – порядковый номер дня года [16].

Таблица 2

Расчетные значения интегральных параметров солнечного потока для центральных районов Беларуси

День года	Плотность максимального интегрального потока $\Phi_{\max}$ в полдень у поверхности Земли, Вт/м ²	Отношение $\Phi_{\max}/\Phi_0$ для данного дня (Φ_0 – плотность интегрального потока на входе в атмосферу)	АМ	Плотность Максимального Интегрального потока, падающего в полдень на площадку, перпендикулярную направлению на Солнце, Вт/м ²
Летнее солнцестояние	911	0,66	1,16	1058
Весеннее равноденствие	561	0,42	1,71	961
Зимнее солнцестояние	153	0,12	4,61	705
Среднее значение за год	408	0,31	2,20	898

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

$$AM = \left[\cos Z + 0,50572 \cdot (96,07995 - Z)^{-1,6364} \right]^{-1}. \quad (3)$$

Для Беларуси минимальное суточное значение AM , соответствующее местному астрономическому полудню, варьируется от 1,16 летом до 4,6 зимой при среднегодовом значении 2,2. В качестве сравнения: для центральных земель Германии оно составляет 2,0, для южных регионов России – 1,6, для Калифорнии – 1,3.

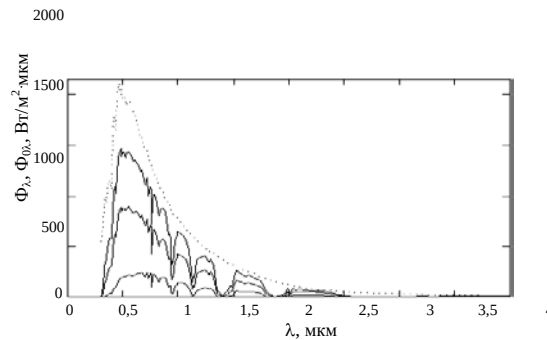


Рис. 8. Расчетное спектральное распределение мощности солнечного излучения Φ_{λ} , падающего на горизонтальную площадку в астрономический полдень в центральных районах Беларуси для дней зимнего солнцестояния, весеннего равноденствия и летнего солнцестояния (сплошные кривые снизу вверх, соответственно) в сравнении с исходным солнечным спектром $\Phi_{0\lambda}$ для весеннего равноденствия (штриховая кривая)

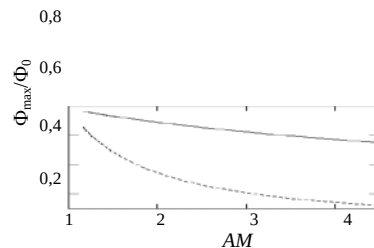


Рис. 9. Взаимосвязь между относительным интегральным потоком $\Phi_{\max}/\Phi_0$ и атмосферной массой AM в условиях центральных районов Беларуси. Штриховая линия – для горизонтальной площадки, сплошная линия – для площадки, перпендикулярной направлению на Солнце

Соответственно видоизменяется спектральный состав и интегральный поток излучения в различное время года (рис. 8, табл. 2). При этом зависимость между AM и глобальным потоком нелинейна (рис. 9). Отметим, что с увеличением AM доля коротковолновой компоненты в спектре излучения уменьшается. Трансформация спектра происходит в течение светового дня с изменением высоты Солнца над горизонтом [18].

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

$$\Phi_{s\lambda} = \Phi_{r\lambda} + \Phi_{a\lambda} + \Phi_{g\lambda}. \quad (4)$$

Присутствует также иррегулярная компонента, обусловленная переотражением от облаков. Строгий учет диффузно-рассеянного излучения затруднителен. Доля такого излучения может достигать 10 – 15 % и более.

1.1.3. Общая характеристика тенденции развития гелиоэнергетики

Согласно официальному мировому сценарию развития энергетики, составленному специалистами корпорации «Shell», в 2050 г. 50 % процентов энергии будет вырабатываться за счет НВИЭ, в том числе 10 % – СЭ [19, 20].

Лидером среди НВИЭ (по установленной мощности) пока остается ветровая энергетика [21]. В 1998 г. было установлено 1400 МВт общей стоимостью 1,5 млрд. долларов США. До 1997 г. этот сектор альтернативной энергетики был наиболее быстрорастущим. Однако темпы его роста неуклонно падают: если в 1995 г. прирост установленных мощностей достигал 35 %, то в 1997 г. – 22 %, в 1999 г. – около 18 % [22].

Темпы же роста гелиоэнергетики с 1990 г. превысили 10 % и постоянно увеличиваются. На конец 2000 г. установленная мощность СЭ в мире оценивалась в 750 МВт [22] с годовым приростом 100 – 120 МВт. К 2010 г. эта цифра должна вырасти до 14,0 ГВт, к 2020-му – до 200 ГВт, и к 2030-му может достигнуть 1830 ГВт [6, 7].

В последние годы серьезное внимание к солнечной энергетике стали проявлять ведущие мировые нефтедобывающие компании. Компания «British Petroleum» имеет свои отделения в США, Испании, Великобритании, Австралии и других странах, занимающиеся

разработками и производством СЭ и СМ (BP Solar Inc. USA, BP Solar Australia Pty Ltd, BP Solar Latino America, BP Solar East Africa Ltd. Kenya, BP Solar Germany, Tata BP Solar India Ltd. India, BP Solar Indonesia, BP Solar Japan, BP Solar Philippines, BP Solar Saudi Arabia, BP Solar South Africa, BP Solar Espana S.A., BP Solar Vietnam и др.). Крупнейшая нефтяная компания «Shell» открыла специальное отделение, занимающееся возобновляемыми источниками энергии. В течение последующих пяти лет в это отделение было инвестировано 500 млн. долларов США. В частности, в 1998 г. «Shell» начала строительство в Германии крупнейшего в мире завода по производству СМ [20]. Один из мировых лидеров гелиоэнергетики германо-американская компания «ASE GmbH» построила новую фабрику в Германии с годовым объемом производства СЭ суммарной мощностью 13 МВт. Начиная с 1999 г. эта компания производит кремниевые СЭ с общегодовым объемом выпуска 18 МВт [4, 23]. Благодаря строительству новых фабрик производство СМ в Германии достигло 50 МВт в год [22].

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

Производство СМ в Японии составило в 1997 г. 42,5 МВт, более 78 % которых предназначено для продажи внутри страны. Правительство Японии субсидировало системы для объединенных в сети домашних СМ общим количеством 16000 за 1994–1998 гг. [25]. Крупнейшая японская компания «KYOCERA» после запуска нового завода в феврале 1996 г. обеспечивает годовое производство свыше 13 МВт СМ [6, 26].

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

По данным конца прошлого столетия стоимость электроэнергии, вырабатываемой полупроводниковыми СЭ в Германии, составляла около 0,7 – 0,8 долларов США за кВт [4, 6]. В частности, стоимость предлагаемого компанией «KYOCERA» для продажи в Германии и полностью монтируемого СМ мощностью 2 кВт, в котором используются поликристаллические кремниевые СЭ, составляет 14 – 16 тыс. долларов США. В более богатых на солнечную энергию районах Земли (Калифорния, например) цена на электроэнергию, производимую СЭ, падает почти вдвое. Считается реальным снижение стоимости как минимум в два раза в течение 2006 – 2010 гг. вплоть до 20 центов за кВт·час. [6, 27].

Со стоимостью гелиоэнергии тесно связан другой параметр, характеризующий рентабельность энергетической установки – период ее работы, в течение которого она выработает то количество электроэнергии,

которое суммарно было затрачено на ее изготовление, так называемая энергетическая окупаемость. Ученые из University of Utrecht (Голландия), INSEAD Institute (Франция) и AIST research society (Япония) показали, что время энергетической окупаемости СМ мощностью 3 кВт, в котором используется аморфный кремний, составляет в настоящее время всего 1,1 г. при условии, что модули такого типа вводятся ежегодно с суммарной мощностью 100 МВт. При этом гарантийный срок их работы составляет 10 лет, а реальный – 20 лет и более. В итоге СМ за полное время своей службы вырабатывают энергии в 20 раз больше, чем было затрачено при их изготовлении [4, 6].

В ряде стран к настоящему времени инициированы широкомасштабные программы, предусматривающие разработку гелиоэнергетических установок различного типа, рассчитанных на размещение на крышах зданий, что представляется наиболее оптимальным вариантом, требующим минимальных базовых затрат по установке, подключению к потребителям электроэнергии и текущей эксплуатации [3, 5, 6, 23–25]. При этом нет необходимости соблюдать технические требования, предъявляемые к качеству поставляемой в сеть электроэнергии, поскольку вся генерированная энергия используется внутри здания. Синтез архитектуры и СЭ, по-видимому, превращается в мировую тенденцию. Генерирующие энергию фасады и крыши заменяют обычные строительные элементы и тем самым позволяют снизить эксплуатационные расходы зданий. К примеру, две крупные международные стекольные компании «Saint Gobain» и «Pilkington» усиленно продвигают такой вариант [4, 6].

Программа «100 тысяч крыш». В 1999 г. германское правительство объявило о начале работ по фотовольтаической программе «100 тысяч крыш». Новое коалиционное правительство, образованное после выборов в 1998 г. из представителей социал-демократической партии и партии зеленых, поставило целью поддержку работ по изготовлению и размещению в Германии на крышах зданий 100 тыс. фотовольтаических систем в течение последующих шести лет. В результате выполнения данной программы ожидалось десятикратное увеличение установленной мощности СЭ в Германии до уровня 300 МВт [6, 23].

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

программ. Оценочная стоимость программы составляет 500 млн. долларов США. С учетом новых инвестиций ожидается, что вложения в фотовольтаической индустрию составят около 2 млн. долларов США в расчете на мегаватт установленной мощности. Среди ведущих участников этой программы – один из лидеров мировой гелиоэнергетики, компания «Siemens Solar», производящая СМ пиковой мощностью 600 – 2400 Вт, предназначенные для установки на крышах частных домов. Другой пример – «Solar-Fabrik GmbH» производит, начиная с 1997 г., СМ по технологии компании «AstroPower» (США) на основе монокристаллического кремния мощностью от 75 до 340 Вт с годовым объемом 5 МВт, что соответствует общей площади 50 тыс. м². В конце прошлого столетия ее доля в производстве СМ в Германии достигала 25 % [6, 23].

Программа «Миллион Солнечных Крыш». В июне 1997 г. президент Клинтон провозгласил инициативу «Миллион Солнечных Крыш», целью которой является установка одного миллиона солнечных энергетических систем на зданиях по всей территории США к 2010 году [28]. В рамках данной программы предполагается разработка как фотоэлектрических, так и фототермических установок для использования солнечной энергии. По состоянию на 2001 г. в США уже было установлено более 100 тыс. крыш с СМ. В частности, крупнейший производитель СЭ на основе поликристаллического и аморфного кремния – компания «Solarex» (США) продает СМ мощностью 1,6 – 2,6 кВт на базе аморфного кремния по цене 4,0 доллара США за ватт для установки на крышах частных домов. Новая фабрика компании в Тоано, VA (США) производит СМ мощностью 43 – 56 Вт в количестве около 200 тыс. шт./год с эквивалентной мощностью 10 МВт для размещения на зданиях, как частных, так и деловых [4, 6].

Подобные программы осуществляются и в других странах: Голландия, Италия, Великобритания [29–31]. В Европейском Союзе с 1997 г. ежегодные затраты на развитие гелиоэнергетики оцениваются суммой в 100 млн. долларов США; наибольший вклад у Германии около 40 млн. долларов США. Для координации исследований создана специальная комиссия со штаб-квартирой в Брюсселе. Энергетическая комиссия Европейского Союза предложила программу субсидирования 500 тыс. солнечных домов в Европе и еще 500 тыс. в развивающихся странах. Общие субсидии на эти цели составят около 50 млн. долларов США в год [6, 22].

В Японии в результате проведения программы «70 тыс. крыш» рынок СЭ удвоился за 2 года. Японское правительство выделяет около 11 млрд. иен ежегодно, покрывая половину стоимости СМ, устанавливаемых на крышах. Цель – достичь суммарной установленной мощности СЭ в 5 ГВт (3 % потребляемой в стране электроэнергии) [6, 22].

В настоящее время в России, на Украине и в Киргизии существуют программы развития НВИЭ, включая гелиоэнергетику, реализуется ряд совместных проектов с иностранными фирмами. Например, в России функционирует созданное совместно с американской фирмой «ECD» предприятие «Совлакс», выпускающее до 2 МВт СМ в год на базе аморфного кремния, в первую очередь для наземного применения.

Ряд зарубежных фирм освоили производство СЭ на базе аморфного гидрогенизированного кремния. Так, например, фирма «EUREKA» (США) производит в год 180 тыс. м² СМ суммарной мощностью 10 МВт. Стоимость 1 Вт мощности составляет порядка 1,5 долларов США, что в 2 раза дешевле СЭ на базе кристаллического кремния. В настоящее время в Западной Европе, США, Японии, Китае, Индии и др. ведутся интенсивные работы по гелиоэлектрической тематике. В США с 1987 по 1991 гг. затраты на работы в области гелиоэнергетики наземного назначения составляли 80 млн. долларов США в год. Решением Федерального правительства (сентябрь 1990 г.) проектам, связанным с использованием солнечной энергии, предоставляются льготные кредиты. Продажа на внешний рынок гелиоэлектрических систем составила: в 1987 г. – 6,85 тыс. кВт, а в 1990 г. – 13,8 тыс. кВт. В соответствии с программой «SOLAR 2000» объем продажи СЭ в 2000 г. составил 1,0 ГВт. В Японии суммарная мощность гелиоэлектрических станций составляет 150 тыс. кВт, годовое же производство оценивается в 30 тыс. кВт. К 2010 г. в Японии планируется использовать 4,6 ГВт гелиомощности. В Китае в настоящее время имеется три завода по производству СМ мощностью 4,5 тыс. кВт в год.

Производственные мировые мощности по выпуску гелиоэлектрических систем в 1997 г. оценивались на уровне 130 МВт, причем 23 % мирового производства составляет продукция фирмы «Siemens Solar» (ФРГ), 11 % фирмы «Solarex» (США), 5 % фирмы «KYOCERA» (Япония), 5 % фирмы «BP Solar» (Великобритания), 5 % фирмы «Eurolog» (Голландия, Бельгия, ФРГ), 3 % фирмы «AstroVert» (Австралия), 1 % фирмы «Sharp» (Япония), 0,5 % фирмы «ASE» (Германия), 46,5 % – других производителей. Дефицит мирового рынка гелиоэлектрических систем в 1997 г. составил 64 МВт, по прогнозам в 2010 году он составит более 300 МВт [4, 6].

Рекордный рост производства СМ в 2004 г. вызвал опасение, что в 2005 г. объемы производства могут снизиться из-за отсутствия кремния. Однако производители запасли достаточное количество сырья для производства СЭ мощностью почти 2,0 ГВт [32, 33]. В 2005 г. в мире было выпущено на 45 % больше СЭ, чем в 2004 г. (1256 МВт) (рис. 10) [33].

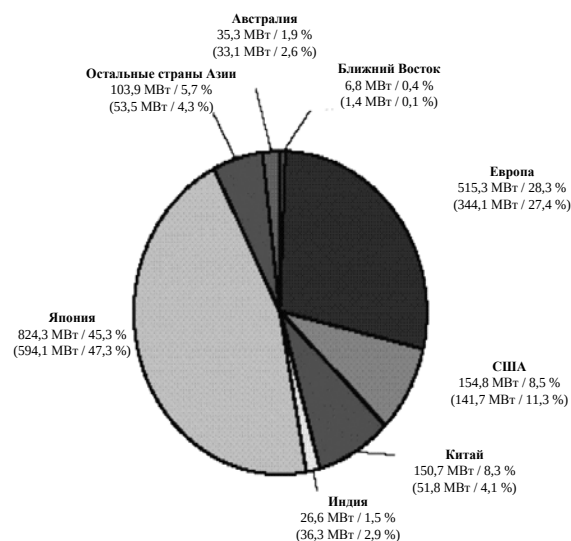


Рис. 10. Доли в производстве СМ крупнейшими странами-производителями в 2005 г. (по сравнению с 2004 г.) [33]

В 2005 г. в мире выпускалось более 500 наименований СМ с мощностью от 40 Вт и более [33]. Спрос по-прежнему превышает предложение не только в Германии, но и в Италии, Испании, США и других странах. Наметилась тенденция в ограничении максимального размера СМ, чтобы модуль можно было легко установить одному человеку. Оптимальная конфигурация – масса около 5 кг и размеры примерно 80×60 см [33]. Каждый производитель старается иметь такой модуль в ассортименте своей продукции. На рис. 11 приведены данные по доле рынка первой десятки производителей в мире [33, 34]. Благодаря развитию технологий производства СЭ, мощность модулей такого размера постепенно повышается, приближаясь к 200 Вт [33].

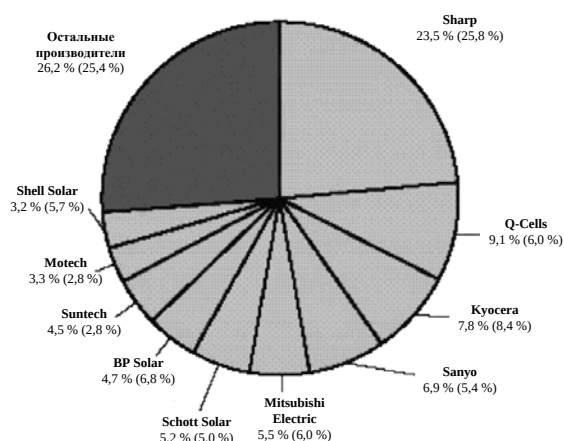


Рис. 11. Десять крупнейших компаний-производителей СМ в 2005 г (по сравнению с 2004 г.) [33, 34]

С другой стороны, вследствие дефицита кремния, встречаются модули, изготовленные из СЭ невысокого качества. Недостаток кремния солнечного качества также стимулирует развитие тонкопленочных СЭ [33–35]. Ожидается, что тонкопленочные СМ будут доминировать на новых рынках. На рынке Германии также ожидается крен в сторону тонкопленочных СМ вследствие постепенного снижения специальных закупочных тарифов на электроэнергию, производимую СЭ, что требует уменьшения капитальных затрат. Дефицит кремния начал сказываться и на производстве аморфных СЭ. В 1999 г. доля таких СЭ на рынке составляла 12,3 %, но в 2004 упала до 4,34 %. Однако в 2005 г. она поднялась до 4,7 % с общей мощностью произведенных СМ 86,0 МВт.

Общая тенденция – увеличение доли тонкопленочных СМ [33]. Если до 2004 г. СМ из кристаллического кремния составляли 94,2 % от общего производства, то в 2005 г. их доля начала уменьшаться и составила 93,5 %. Модули из монокристаллического кремния составляли 38,3 % рынка, а из поликристаллического – 52,3 % [33].

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ СОЛНЕЧНОГО СВЕТА

1.2.1. Природа и спектральный состав солнечного света

Большинство возобновляемых видов энергии – гидроэнергия, механическая и тепловая энергия Мирового океана, ветровая и геотермальная энергия – характеризуются либо ограниченным потенциалом, либо значительными трудностями широкого использования. Но существует еще один источник энергии – Солнце. Солнце, звезда спектрального класса 2, желтый карлик, газообразный шар радиуса 6,955 млн. км с массой $1,98 \cdot 10^{30}$ кг, очень средняя звезда по всем своим основным параметрам: массе, радиусу, температуре и абсолютной величине. Самые распространенные элементы на Солнце: водород и гелий (рис. 12) [36]. Также в состав Солнца микроскопических концентрациях входят железо, никель, кислород, азот, кремний, сера, магний, углерод, неон, кальций и хром [37].

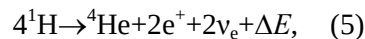
Но эта звезда имеет одну уникальную особенность – это «наша звезда», и человечество обязано своим существованием этой «средней» по астрономическим понятиям звезде. Наше светило поставляет Земле мощность около $2 \cdot 10^{17}$ Вт – такова «сила солнечного зайчика» диаметром 12,7 тыс. км, который постоянно освещает обращенную к Солнцу сторону нашей планеты. Интенсивность солнечного света на уровне моря в экваториальных широтах, когда Солнце в зените, составляет порядка 1 кВт/м². При разработке высокоэффективных методов преобразования

солнечной энергии Солнце может обеспечить бурно растущие потребности человечества в энергии в течение многих лет [2, 3].



Рис. 12. Элементный состав Солнца [36]

Источником энергии солнечного излучения служат термоядерные реакции [35, 38] протонно-протонного (при более низких температурах) и углеродно-азотного (при более высоких температурах) циклов, в результате которых из четырех протонов образуется ядро гелия:



где e^+ – позитрон, ν_e – электронное нейтрино. Каждую секунду примерно $6 \cdot 10^{11}$ кг ^1H превращаются в ^4He . Дефект массы $4 \cdot 1,008 \text{ г } (^1\text{H}) = 4,003 \text{ г } (^4\text{He}) + 0,029 \text{ г}$ при этом составляет $4 \cdot 10^9$ кг, что приводит в соответствии с соотношением Эйнштейна к выделению энергии $\sim 3,8 \cdot 10^{26}$ Дж:

$$\Delta E = (4m_{^1\text{H}} - m_{^4\text{He}}) \cdot c^2, \quad (6)$$

где c – скорость света.

Основная часть этой энергии испускается в виде электромагнитного излучения в диапазоне от УФ до ИК. 99 % энергии излучения Солнца приходится на интервал длин волн 100 – 4000 нм (рис. 8). Полная масса Солнца в настоящее время составляет примерно $2 \cdot 10^{30}$ кг, что должно обеспечить его достаточно стабильное существование примерно с постоянным выделением энергии в течение свыше 10 млрд. лет.

Общая мощность Q излучения Солнца во всем диапазоне длин волн составляет $3,8 \cdot 10^{26}$ Вт. Однако в окружающем пространстве лучистая энергия Солнца рассеивается обратно пропорционально квадрату расстояния до объекта L :

$$\Phi = \frac{Q}{4\pi L^2}. \quad (7)$$

Для Земли примерное расстояние до Солнца составляет 149,5 млн. км, и средняя плотность лучистой энергии на земной орбите равняется 1370 Вт/м². Эта величина называется солнечной постоянной (Φ_0) [39, 40].

Солнечный спектр делят на три области: УФ ($\lambda < 390$ нм) – 9 % всей излучаемой энергии; видимую ($390 \text{ нм} < \lambda < 760 \text{ нм}$) – 47 %; ИК ($\lambda > 760 \text{ нм}$) – 44 %. При прохождении через атмосферу солнечный свет ослабляется в основном за счет поглощения ИК-излучения парами воды, поглощения УФ-излучения озоном и рассеяния излучения находящимися в воздухе частицами пыли и аэрозолями. Показатель атмосферного влияния на интенсивность солнечного излучения, доходящего до земной поверхности, определяется атмосферной массой AM [39]:

$$AM = \frac{y}{y_0 \sin \vartheta}, \quad (8)$$

где y – атмосферное давление, y_0 – нормальное атмосферное давление (101,3 кПа), ϑ – угол высоты Солнца над горизонтом (рис. 13).

Плотность светового потока у поверхности Земли задается следующей формулой:

$$\Phi_0 = \int_0^\infty \Phi_{0\lambda} e^{-\tau_\lambda m} d\lambda = \int_0^\infty \Phi_{0\lambda} e^{-\frac{\tau_\lambda h}{\sin \vartheta}} d\lambda = \int_0^\infty \Phi_{0\lambda} P^{\frac{1}{\sin \vartheta}} d\lambda, \quad (9)$$

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

В средних широтах поток солнечной энергии на поверхности Земли варьируется в течение дня от восхода (заката) до полудня от 32,88 Вт/м² до 1233 Вт/м² в ясный день и от 19,2 Вт/м² до 822 Вт/м² в пасмурный день [38].



Рис. 13. Расстояние, проходимое в атмосфере солнечными лучами при различных положениях Солнца над горизонтом

Поскольку спектральный состав и плотность потока солнечного излучения существенно зависят от расстояния, проходимого солнечными

лучами в атмосфере, плотности и состава атмосферы (рис. 8), существует необходимость стандартизации измерений параметров СЭ. В качестве единого стандарта для измерения параметров СЭ по рекомендации Комиссии Европейского сообщества и Международной электротехнической комиссии при ООН было принято условие использования значения атмосферной массы $AM_{1,5}$ с $\vartheta=41,81^\circ$ (нормальное атмосферное давление) [39]. Для нее плотность потока солнечного излучения берется равной 835 Вт/м^2 , что примерно совпадает со средней интенсивностью излучения на Земле. Впоследствии было принято дополнительное решение, позволяющее проводить измерения параметров СЭ при спектре излучения, соответствующего $AM_{1,5}$, и интегральной плотности потока излучения 1000 Вт/м^2 [41, 42]. Спектр AM_0 определяет работу СМ на космических аппаратах. Спектр AM_1 соответствует солнечному излучению на поверхности Земли, когда Солнце стоит в зените; при этом полная мощность излучения составляет $\sim 925 \text{ Вт/м}^2$. Спектр AM_2 реализуется при угле $\vartheta=30^\circ$ (нормальное атмосферное давление). В этом случае полная мощность излучения равна 691 Вт/м^2 [43].

1.2.2. Непрямое энергетическое преобразование солнечного света

Солнечная энергия, попадая на Землю, претерпевает различные преобразования. Часть ее расходуется на разогрев земной поверхности, другая часть поглощается растениями, третья Мировым океаном, и так далее. Некоторая часть солнечной энергии участвует в реакциях фотосинтеза, обеспечивая приток в атмосферу кислорода и образование органических соединений. Образовавшиеся в результате фотосинтеза органические соединения претерпевают дальнейшие химические преобразования, превращаясь, в конечном итоге, в ископаемые источники топлива: нефть (смесь углеводородов), уголь (органический углерод), природный газ (метан CH_4).

Практически вся земная энергетика ориентирована на использование солнечной энергии в ее различных проявлениях. Исключение составляют только атомные и геотермальные электростанции. Так, ветровая энергетика сориентирована на использование движущихся воздушных потоков, возникающих за счет неравномерного прогрева атмосферы. Гидроэлектростанции используют для своей работы круговорот воды в природе, невозможный без испарения, осуществляемого Солнцем. И даже энергия приливов может использоваться только при условии жидкого состояния гидросферы. Распределение по мировому потреблению основных энергоресурсов представлено на рис. 14, откуда видно, что именно

ископаемые топливные ресурсы составляют основу всей современной мировой энергетики [4, 44].

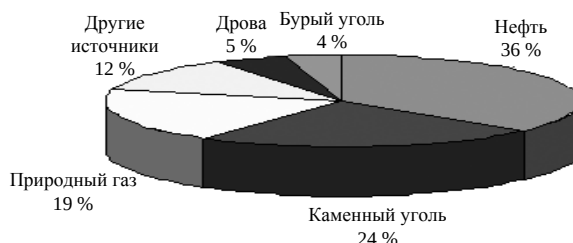


Рис. 14. Мировое потребление энергоресурсов

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

1.2.3. Теоретические аспекты фотовольтаики (прямое энергетическое преобразование солнечного света)

Поглощения света в полупроводнике. Оптическое излучение при взаимодействии с полупроводником частично поглощается, частично отражается от поверхности, частично проходит без поглощения. Доли проходящей, отраженной и поглощенной энергии оценивают соответствующими коэффициентами. Различают [39] коэффициент пропускания

$$T = P_{\text{пр}} / P_{\text{пад}}, \quad (10)$$

коэффициент отражения

$$R = P_{\text{отр}} / P_{\text{пад}}, \quad (11)$$

коэффициент поглощения

$$A = P_{\text{погл}} / P_{\text{пад}}, \quad (12)$$

где $P_{\text{пр}}$ – мощность прошедшего излучения ; $P_{\text{отр}}$ – мощность излучения, отраженного от поверхности; $P_{\text{погл}}$ – мощность поглощенного излучения; $P_{\text{пад}}$ – мощность падающего излучения.

Показатель поглощения [39] α равен значению обратного рассеяния от поверхности, на котором первоначальная мощность падающего излучения ослабляется в e раз. На глубине x :

$$P(x) = P_{\text{пад}} e^{-\alpha x} \quad (13)$$

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \frac{P(x)}{P_{\text{пад}}}, \quad (14)$$

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

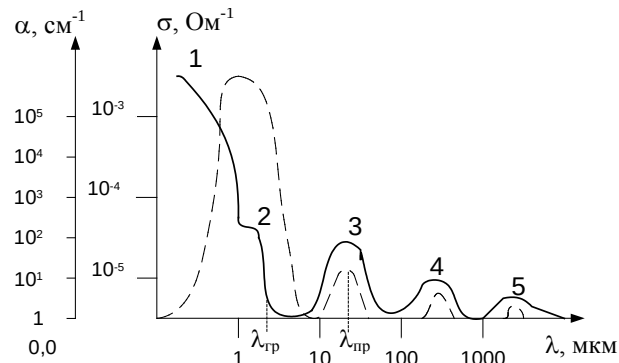


Рис. 15. Спектр поглощения (сплошная кривая) и спектральная зависимость фотопроводимости (штриховая кривая) полупроводникового материала: 1 – собственное поглощение; 2 – не прямые переходы с участием фононов и экситонов; 3, 4 – примесное поглощение; 5 – решеточное поглощение [45]

Зависимость коэффициента поглощения от длины волны падающего излучения $\alpha(\lambda)$ называют спектром поглощения (рис. 15) [45]. Участок 1 соответствует собственному поглощению. Поглощаемая на участке 1 энергия затрачивается на разрыв валентной связи и переход электрона из валентной зоны в зону проводимости. Для перевода электрона в зону проводимости необходимо, чтобы энергия поглощенного фотона превышала ширину запрещенной зоны:

$$E_{ph} = h\nu \geq E_g, \quad (15)$$

где E_{ph} – энергия падающего фотона, E_g – ширина запрещенной зоны, h – постоянная Планка, ν – частота электромагнитных колебаний излучения.

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

$$\lambda_{\text{гр}} = ch/E_g. \quad (16)$$

В области $\lambda_{\text{гр}}$ могут наблюдаться не прямые переходы, при которых в поглощении участвуют фононы и экситоны (участок 2 на рис. 15). На величину $\lambda_{\text{гр}}$ могут влиять также температура, внешние поля и степень легированности полупроводника примесями. С повышением концентрации

примесей $\lambda_{гр}$ уменьшается, что обусловлено заполнением энергетических уровней вблизи потолка валентной зоны или дна зоны проводимости. С увеличением температуры $\lambda_{гр}$ увеличивается, что обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны для большинства полупроводников. В электрическом поле $\lambda_{гр}$ смещается в длинноволновую область (эффект Келдыша-Франца); в магнитном поле – в коротковолновую область (расщепление Ландау).

Участки 3 и 4 на рис. 15 соответствуют примесному поглощению (энергия фотона затрачивается на ионизацию атомов примеси). Так как энергия ионизации атомов примеси $E_{пр} \ll E_g$, то спектр примесного поглощения смещен в ИК-область. Электроны атомов примеси могут находиться в основном и возбужденных состояниях, поэтому в спектре поглощения возможно несколько участков примесного поглощения (например, 3 и 4).

Экситонное поглощение соответствует такому поглощению энергии фотона, при котором электрон в валентной зоне не отрывается от атома, а переходит в возбужденное состояние, образуя с дыркой электрический диполь – экситон. Спектр экситонного поглощения состоит из узких линий в области $\lambda_{гр}$ (на рис. 15 он не показан). Участок 5 на рис. 15 соответствует решеточному поглощению, при котором кванты света приводят к генерации фононов и увеличению тепловой энергии полупроводника. Возможно также поглощение излучения свободными носителями заряда, связанное с их переходами на другие энергетические уровни внутри разрешенной зоны. Спектр поглощения при этом практически непрерывный из-за малого зазора между уровнями.

Генерация носителей заряда при облучении полупроводника приводит к изменению его электропроводности – фоторезистивный эффект. Общая проводимость в этом случае

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{ph}, \quad (17)$$

где $\sigma_0 = e(n_0\mu_n + p_0\mu_p)$ – собственная темновая проводимость, σ_{ph} – фотопроводимость, μ_p и μ_n – подвижности дырок и электронов, n_0 и p_0 – равновесные концентрации свободных электронов и дырок, e – элементарный электрический заряд.

Эффективность поглощения света оценивается квантовым выходом полупроводника

$$\eta_{ph} = \frac{\Delta n + \Delta p}{2N_{\text{погл}}}, \quad (18)$$

где Δn и Δp – количество избыточных носителей, возникающих при поглощении света, $N_{\text{погл}}$ – число поглощенных фотонов [39]. В идеальном случае $\eta_{ph} \approx 1$, то есть один поглощенный фотон генерирует одну электронно-дырочную пару.

Фотовольтаический эффект в p - n -переходе. СЭ позволяет превращать энергию оптического излучения непосредственно в электроэнергию, минуя стадии тепловой и механической форм энергии. Его работа основана на внутреннем фотоэффекте в полупроводниковой структуре с p - n -переходом (гетеропереходом, барьером Шоттки). СЭ наиболее простой конструкции состоит из двух слоев различных типов проводимости (электронной – n и дырочной – p) (рис. 16) [45].

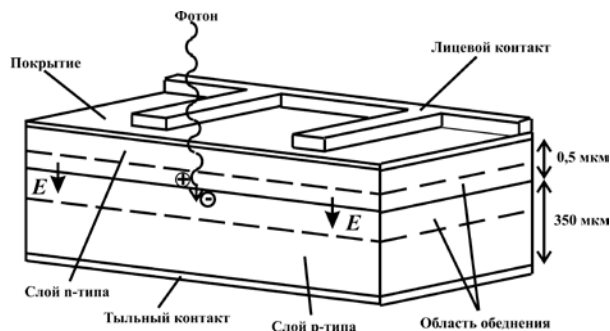


Рис. 16. Схема кремниевого монокристаллического СЭ

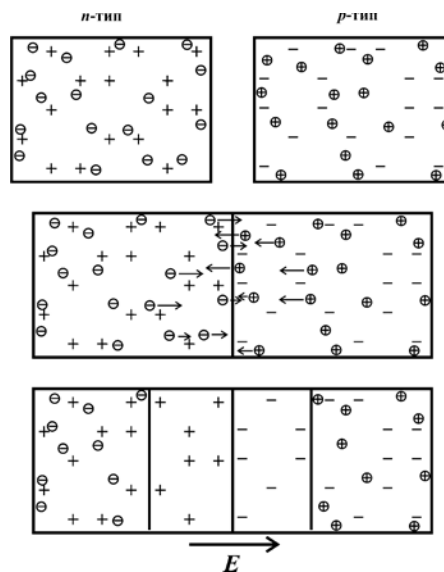


Рис. 17. Образование p - n -перехода

Полупроводник n -типа содержит некоторое количество примесных атомов донорного типа, которые при комнатной температуре практически все ионизованы. Т.е. имеется n_0 свободных равновесных электронов и такое же количество неподвижных положительно заряженных ионов. В дырочном полупроводнике (полупроводнике p -типа) имеется p_0 свободных дырок и столько же неподвижных отрицательно заряженных ионов.

При контакте p - и n -областей (рис. 17) в них, вследствие градиента концентраций электронов и дырок, возникает диффузионный поток электронов из полупроводника n -типа в полупроводник p -типа и, наоборот, поток дырок из p - в n -полупроводник. Электроны, перешедшие из n -области в p -область, рекомбинируют с дырками вблизи границы раздела. Аналогично рекомбинируют дырки, перейдя из p -области в n -область. В результате вблизи p - n -перехода практически не остается свободных носителей заряда – по обе стороны от p - n -перехода образуется сформированный неподвижными ионами *двойной заряженный слой (слой обеднения или область пространственного заряда (ОПЗ))*. Электрическое поле ОПЗ противодействует процессу диффузии основных носителей заряда в обедненную область. Такое состояние является равновесным и при отсутствии внешних возмущений может существовать сколь угодно долго.

Оптическое излучение, поглощаемое в полупроводнике, создает пары «электрон-дырка» при условии, что энергия кванта превышает ширину запрещенной зоны. Процессу разделения подвергаются носители, генерируемые в ОПЗ p - n -перехода и прилегающих к ней областях, размеры которых примерно равны диффузионной длине неосновных носителей. Неосновные носители, генерируемые в p - и n -областях на большем расстоянии от границы перехода, чем диффузионная длина, не попадают в ОПЗ вследствие рекомбинации. Разделение зарядов, в данном случае встроенным электрическим полем p - n -перехода, есть, по определению, электродвижущая сила (ЭДС). Таким образом, поглощение света полупроводниковой структурой с p - n -переходом приводит к возникновению фотоЭДС, а при существовании внешней цепи – току в этой цепи.

Возникающий фототок пропорционален количеству электронно-дырочных пар, генерированных в результате поглощения излучения, которое в свою очередь пропорционально количеству квантов излучения, поглощенных в веществе. Рассмотрим гомогенный p - n -переход, у которого толщины p и n областей составляют L_n (диффузионная длина электронов в p -области) и L_p (диффузионная длина дырок в n -области), соответственно, а также отсутствуют отражение от тыльного контакта и поверхностная рекомбинация. В этом случае большинство неосновных носителей, генерированных светом, разделяется полем перехода. Тогда плотность фототока

$$J_{ph} = 2e \int_{\nu_{гр}}^{\infty} \frac{\eta_{ph} P_{ногл}(\nu)}{h\nu} d\nu, \quad (19)$$

где $P_{фотл} = P_{пад} = P_{пад} (1-e^{-\alpha(L_n+L_p)})$ – мощность поглощаемого излучения.

Будем считать, что спектральная плотность излучения Солнца подчиняется формуле Планка для абсолютно черного тела:

$$\varepsilon_{\nu,T} = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \cdot \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}, \quad (20)$$

где k – постоянная Больцмана, T – термодинамическая (абсолютная) температура. Тогда

$$J_{ph} = \frac{4\pi R_c^2 A}{4\pi R_\Theta^2} 2e \int_{\nu_{гр}}^{\infty} \frac{\eta_{ph} \varepsilon_{\nu,T}}{h\nu} d\nu = \frac{4\pi e R_c^2 \eta_{ph} A}{R_\Theta^2 c^2} \int_{\nu_{гр}}^{\infty} \frac{\nu^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu, \quad (21)$$

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

Эквивалентная схема и вольт-амперная характеристика СЭ. Через переход протекает дрейфовый фототок неравновесных неосновных носителей заряда (рис. 18). Неравновесные основные носители не могут преодолеть потенциальный барьер перехода и остаются в области генерации. В результате разделения оптически генерируемых носителей концентрации дырок в p -области и электронов в n -области повышаются, что приводит к компенсации объемного заряда неподвижных примесных ионов ОПЗ. Потенциальный барьер перехода уменьшается на величину фотоЭДС (напряжения холостого хода). Снижение потенциального барьера увеличивает ток диффузии основных носителей через переход, который направлен навстречу фототоку. В стационарном состоянии плотность тока диффузии J_{dif} равна плотности дрейфового тока, состоящей из плотности фототока J_{ph} и плотности теплового тока перехода J_0 , то есть выполняется условие динамического равновесия:

$$J_{dif} = J_{ph} + J_0. \quad (22)$$

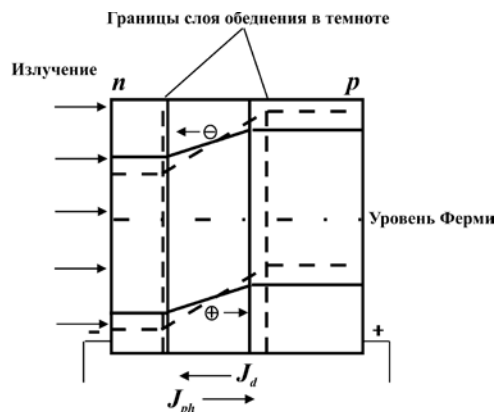


Рис. 18. Разделение электронов и дырок в p - n -переходе (штриховкой указаны края энергетических зон в темноте) [46]

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

$$J_{dif} = J_0 e^{U_{OC}/V_T}, \quad (23)$$

тогда

$$J_{ph} = J_d = J_0 (e^{U_{OC}/V_T} - 1), \quad (24)$$

где U_{OC} – напряжение холостого хода; $V_T = kT/e$ – тепловой потенциал. Напряжение холостого хода может быть выражено через фототок:

$$U_{OC} = V_T \ln(1 + J_{ph}/J_0). \quad (25)$$

Однако U_{OC} (при любом J_{ph}) не превышает контактной разности потенциалов p - n -перехода [46, 47]. Т.к. из-за полной компенсации электрического поля разделение носителей прекращается.

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

$$J = J_{ph} - J_d = J_{ph} - J_0 (\exp(eU/kT) - 1). \quad (26)$$

Уравнение (26) описывает вольт-амперную характеристику (ВАХ) идеального СЭ. Для идеального СЭ ток короткого замыкания $J_{SC} = J_{ph}$.

Эквивалентная схема идеального СЭ представляет собой параллельно соединенные генератор тока и идеальный диод (рис. 19).

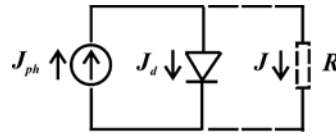


Рис. 19. Эквивалентная схема идеального СЭ: R – сопротивление нагрузки

При выводе формулы (26) использовалось уравнение для идеального диода, что не всегда оправдано. Поэтому ее преобразуют введением в знаменатель экспоненты коэффициента A , учитывающего рекомбинационные процессы в ОПЗ [38, 40, 45, 47, 48]:

$$J = J_{ph} - J_0 (\exp(eU/AkT) - 1). \quad (27)$$

Однако и это выражение еще не достаточно согласуется с экспериментом, поскольку СЭ – прибор силовой, т.е. предусмотрен для работы с высокими плотностями тока. Необходим еще учет параллельного сопротивления R_p (сопротивления утечки) и последовательного сопротивления R_s [38, 45, 47]. Соответственно преобразуется эквивалентная схема СЭ (рис. 20).

Генератор тока моделирует возникающий при освещении J_{ph} , параллельный ему диод учитывает инжекционный ток (J_{dif} и J_0). Последовательное сопротивление R_s состоит из сопротивлений контактных слоев, сопротивлений каждой из p - и n -областей элемента, переходных сопротивлений металл-полупроводник, параллельное сопротивление R_p отражает возможные каналы утечки тока, параллельные p - n -переходу.

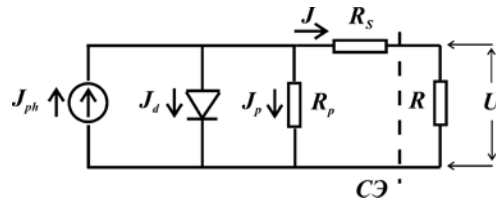


Рис. 20. Эквивалентная схема СЭ

Согласно рис. 20 получаем уравнение, достаточно хорошо описывающее ВАХ СЭ [38, 45]:

$$J = J_{ph} - J_0 \left(\exp \left(\frac{e(U + JR_s)}{AkT} \right) - 1 \right) - \frac{JR_s + U}{R_p}. \quad (28)$$

На рис. 21 представлен общепринятый способ изображения ВАХ СЭ [39,49].

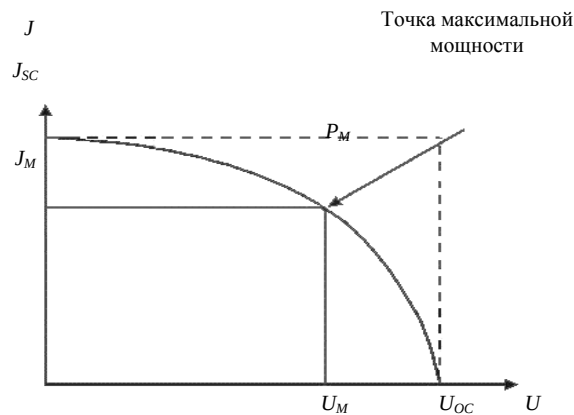


Рис. 21. Вольт-амперная характеристика СЭ

Основные параметры и характеристики СЭ. Для описания СЭ применяется набор специальных параметров и характеристик,

позволяющих сравнивать СЭ различного типа. К специальным характеристикам относят ВАХ и спектральную характеристику. К специальным параметрам относят КПД (эффективность), ff (фактор заполнения), U_{OC} (напряжение холостого хода), I_{SC} (ток короткого замыкания) или J_{SC} (плотность тока короткого замыкания).

ВАХ СЭ показывает зависимость выходного тока СЭ от напряжения на его выводах (рис. 21). При изменении величины светового потока, падающего на СЭ, его ВАХ изменяется. Поэтому для получения достоверных значений стремятся добиться стандартных условий измерения для всех тестируемых образцов, в том числе и заданного спектрального состава падающего света [38].

Спектральная характеристика (спектральный отклик) представляет собой зависимость величины квантовой эффективности (значения эффективности СЭ при облучении его монохроматическим светом на определенной длине волны) от длины волны падающего излучения. При измерении спектрального отклика также необходимо придерживаться определенных стандартных условий измерения [38, 45].

Важнейшая характеристика СЭ – КПД – определяет эффективность преобразования энергии солнечного излучения в электроэнергию [39, 40]:

$$\eta = \frac{P_M}{P} = \frac{ff \cdot J_{SC} U_{OC}}{P}, \quad (29)$$

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

$$ff = \frac{J_M U_M}{J_{SC} U_{OC}}, \quad (30)$$

где J_M и U_M – плотность тока и напряжение, соответствующие точке наибольшей мощности P_M (рис. 2.1). КПД СЭ показывает, какую часть энергии падающего на него света он может превратить в электричество. Различают КПД по активной площади поверхности

$$\eta_{акт} = \frac{P_{эл}}{S_{акт} \Phi_0} \quad (31)$$

и КПД по общей площади поверхности

$$\eta_{общ} = \frac{P_{эл}}{S_{общ} \Phi_0}, \quad (32)$$

где $P_{эл}$ – электрическая мощность, вырабатываемая СЭ, Φ_0 – плотность потока падающего на СЭ света, $S_{акт}$ и $S_{общ}$ – площади активной

(доступной свету) и общей поверхности СЭ. Если не указан тип КПД СЭ, то, как правило, речь идет $\eta_{\text{акт}}$.

Напряжение холостого хода (U_{OC}) – это максимальное напряжение, возникающее на разомкнутых выводах СЭ при его облучении солнечным светом. Ток короткого замыкания (I_{SC}) – это максимальный ток, протекающий через выводы СЭ при их коротком замыкании. Плотность тока короткого замыкания определяется как отношение тока короткого замыкания к площади СЭ

$$J_{SC} = I_{SC} / S_{\text{акт}}, \quad (33)$$

однако в силу сложности определения $S_{\text{акт}}$ чаще используют $S_{\text{общ}}$.

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

Кроме того, в выражение (28) входит ряд параметров. Эти параметры определяют вид ВАХ СЭ и, следовательно, КПД. Исходя из практической важности параметров СЭ, определяющих ВАХ, возникает необходимость их оптимизации.

Также на эффективность работы СЭ существенное влияние оказывают диффузионные и рекомбинационные характеристики.

Модули СЭ характеризуются в основном тем же набором параметров и характеристик, что и СЭ. Однако у них, как правило, U_{OC} и I_{SC} на порядки больше, чем у СЭ. Площадь СМ составляет от 50 до 10000 см^2 (у СЭ в большинстве случаев $S \approx 1 \text{ см}^2$). Для СМ часто указывается номинальная выходная мощность и число элементов.

Влияние на КПД температуры и уровня освещённости. ВАХ СЭ и отдаваемая ими мощность зависят от рабочей температуры [38]. Соответствующее изменение КПД представляет большой интерес, т.к. рабочая температура может меняться в широком интервале значений, особенно при эксплуатации СЭ в космосе. Например, к заметному уменьшению спектральной чувствительности кремниевых СЭ в длинноволновой области спектра (и некоторому росту в коротковолновой) приводит понижение их температуры (рис. 22).

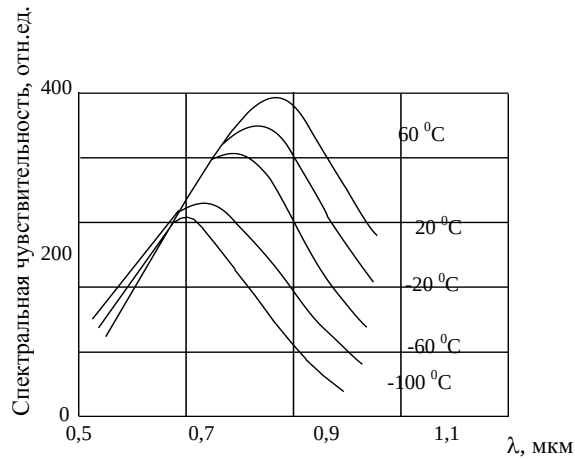


Рис. 22. Температурная зависимость спектральной чувствительности кремниевого СЭ [38]

Существенное влияние на КПД СЭ оказывает также уровень освещенности. Широкое использование концентраторов излучения инициируют научные исследования в этом направлении. Если обратиться к уравнению (28), описывающему ВАХ СЭ, то можно в первом приближении представить зависимости J_{SC} и U_{OC} от уровня освещенности (рис. 23).

Наблюдаемые зависимости получены в предположении, что фототок пропорционален уровню освещенности, а параметры A , R_s , R_p , J_0 входящие в уравнение (28), являются константами. Непосредственно зависимость КПД СЭ от уровня освещенности представлена на рис. 24. При расчете кривой на рис. 24 предполагалось, что фактор заполнения ff не зависит от уровня освещенности.

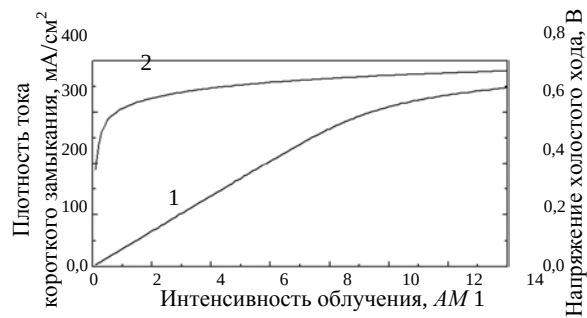


Рис. 23. Зависимости плотности тока короткого замыкания (1) и напряжения холостого хода (2) СЭ от интенсивности облучения

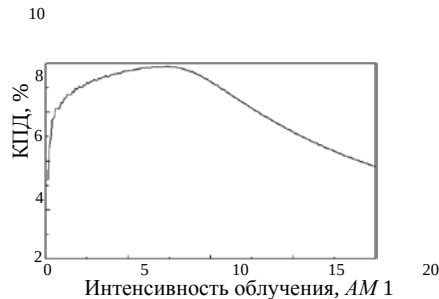


Рис. 24. Зависимость КПД СЭ от интенсивности облучения

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

Влияние на КПД последовательного и параллельного сопротивлений.

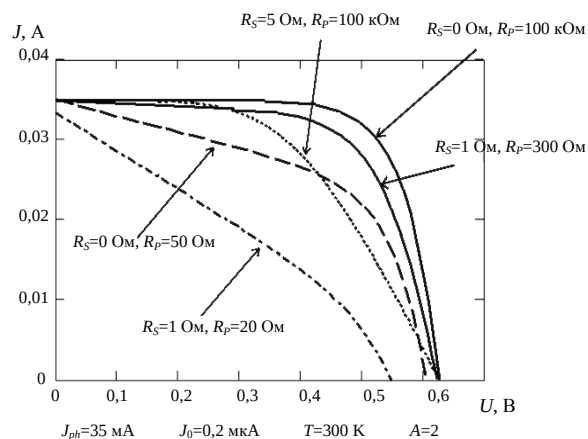


Рис. 25. Влияние последовательного и параллельного сопротивлений на ВАХ СЭ

Параметры R_s и R_p входят в выражение (28) для ВАХ СЭ. КПД же напрямую связан с формой ВАХ (см. (29) и (30)). На рис. 25 представлено несколько ВАХ с различными значениями параметров R_s и R_p . Остальные параметры (J_{ph} , J_0 , T , A) имеют фиксированные значения. Как видно, важной задачей для получения высокоэффективных СЭ является снижение R_s и повышение R_p . С этой точки необходимым представляется развитие методов определения параметров ВАХ СЭ.

Спектральная чувствительность СЭ. СЭ преобразует энергию оптического излучения с конкретным спектральным составом – спектральным составом солнечного излучения – в электроэнергию. В связи с этим важной характеристикой СЭ является его спектральная чувствительность. Под спектральной чувствительностью СЭ понимают

зависимость J_{SC} (J_{ph} , U_{OC}) от длины волны падающего монохроматического излучения, нормированного на единицу энергии падающего излучения данной длины волны.

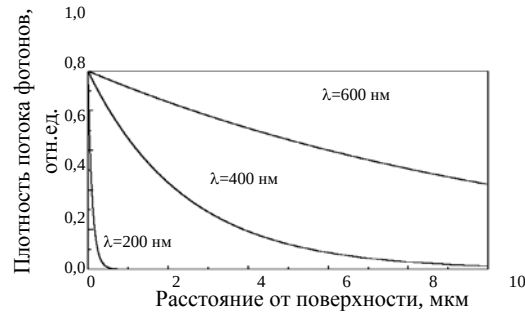


Рис. 26. Проникновение оптического излучения различных длин волн в кремнии

Для выяснения причин спектральной селективности СЭ рассмотрим генерацию фототока в СЭ. Оптическое излучение различных длин волн проникает на разную глубину (рис. 26) и создает свое распределение генерированных светом пар электрон-дырка. Поэтому величина J_{ph} определяется спектральным составом падающего излучения и пространственным расположением ОПЗ.

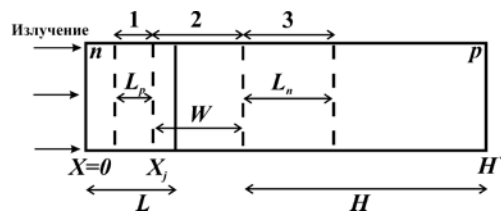


Рис. 27. Одномерная модель простейшего СЭ [39]: W – ширина ОПЗ; L_n – диффузионная длина электронов в p -области; L_p – диффузионная длина дырок в n -области; x_j – граница ОПЗ в n -области; L – глубина залегания p - n -перехода; H – толщина квазинейтральной области p -базы; H' – полная толщина

В СЭ можно выделить три области, ответственные за генерацию фототока (рис. 27). Тогда

$$J_{ph} = J_p + J_n + J_{SCR}, \quad (34)$$

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

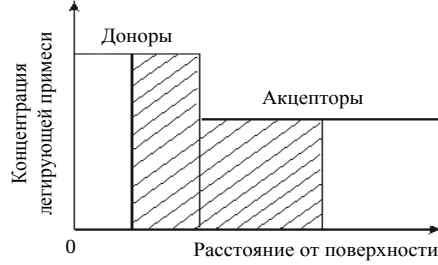


Рис. 28. Профиль легирования резкого p - n -перехода [39]. Штриховкой обозначена область обеднения

Считая, что профиль легирования соответствует резкому p - n -переходу (рис. 28), найдем выражения для J_p , J_n и J_{SCR} .

$$J_{SCR} = eF(1-r)\exp(-\alpha x_j)[1 - \exp(-\alpha W)], \quad (35)$$

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

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

$$g_n - \frac{D_n}{L_n^2}(n_p - n_{p0}) + \frac{1}{e} \frac{dJ_n}{dx} = 0 \quad (36)$$

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

Плотность тока электронов

$$J_n = e\mu_n n_p E + eD_n \frac{dn_p}{dx}, \quad (37)$$

где E – напряженность электростатического поля.

Подставим (37) в уравнение непрерывности и положим $E = 0$ (резкий p - n -переход):

$$D_n \frac{d^2 n_p}{dx^2} - \frac{D_n(n_p - n_{p0})}{L_n^2} + \alpha F(1-r)\exp(-\alpha x) = 0. \quad (38)$$

$$J_n = eF(1-r)D_n \left(\frac{dn_p}{dx} \right)_{x_j+W}. \quad (39)$$

Согласно [39, 50] при граничных условиях

$$n_p = n_{p0} \Big|_{x=x_j+W}, \quad (40)$$

$$S_n (n_p - n_{p0}) = -D_n \frac{dn_p}{dx} \Big|_{x=H'}, \quad (41)$$

где S_n – скорость поверхностной рекомбинации электронов, имеем:

$$J_n = e \frac{F(1-r)\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} e^{-\alpha(x_j+W)} \times \left[\alpha L_n - \frac{\left(\frac{S_n}{D_n} L_n \right) \left(\operatorname{ch} \frac{H'}{L_n} - e^{-\alpha H'} \right) + \operatorname{sh} \frac{H'}{L_n} + \alpha L_n e^{-\alpha H'}}{\left(\frac{S_n}{D_n} L_n \right) \operatorname{sh} \frac{H'}{L_n} + \operatorname{ch} \frac{H'}{L_n}} \right]. \quad (42)$$

Аналогично [39]:

$$J_p = \frac{eF(1-r)\alpha L_p}{1 - \alpha^2 L_p^2} \left[\alpha L_p e^{-\alpha x_j} - \frac{\left(\frac{S_p}{D_p} L_p + \alpha L_p \right) e^{-\alpha x_j} \left(\frac{S_p}{D_p} L_p \operatorname{ch} \frac{x_j}{L_p} + \operatorname{sh} \frac{x_j}{L_p} \right)}{\left(\frac{S_p}{D_p} L_p \right) \operatorname{sh} \frac{x_j}{L_p} + \operatorname{ch} \frac{x_j}{L_p}} \right], \quad (43)$$

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

Материалы для формирования СЭ. Прежде чем начать перечисление материалов, используемых для производства СЭ, отметим противоречивость основного критерия выбора светопоглощающего материала. Этим критерием является ширина запрещенной зоны E_g [8, 51, 52]. Действительно, с одной стороны уменьшение E_g позволяет полезно использовать большую часть спектра излучения, т.е. повысить величину J_{ph} , следовательно, и J_{sc} , что приводит к увеличению КПД (выражение (29)). С другой стороны, уменьшение E_g напрямую ведет к снижению U_{oc} , от величины которого также зависит КПД (выражение (29)). Зависимость теоретически достижимого КПД гомогенного СЭ от ширины запрещенной зоны поглощающего материала представлена на рис. 29.

Классическим материалом фотовольтаики является монокристаллический кремний [53], однако производство структур на его основе – процесс технологически сложный и дорогостоящий. Поэтому в последнее время все больше внимания уделяется таким материалам, как аморфный кремний, арсенид галлия и поликристаллические полупроводники [4, 7, 8, 54–65].

Аморфный кремний [65] выступает в качестве более дешевой альтернативы монокристаллическому. Поглощение оптического излучения в аморфном кремнии в два десятка раз более эффективно, чем в кристаллическом. Поэтому достаточно пленки a-Si:H толщиной 0,5 – 1,0 мкм вместо дорогостоящих кремниевых 300-мкм подложек. Кроме того, благодаря существующим технологиям получения тонких пленок a-Si:H большой площади не требуется операций резки, шлифовки и полировки, необходимых для СЭ на основе монокристаллического Si. По сравнению с поликристаллическими кремниевыми элементами, изделия на основе a-Si:H производят при более низких температурах (300 °С) – можно использовать дешевые стеклянные подложки, что сокращает расход кремния в 20 раз. Максимальный КПД экспериментальных элементов на основе a-Si:H (~12%) пока ниже КПД кристаллических кремниевых СЭ (~23%). Однако не исключено, что с развитием технологии КПД элементов на основе a-Si:H существенно увеличится, приблизившись к теоретическому потолку (рис. 29).

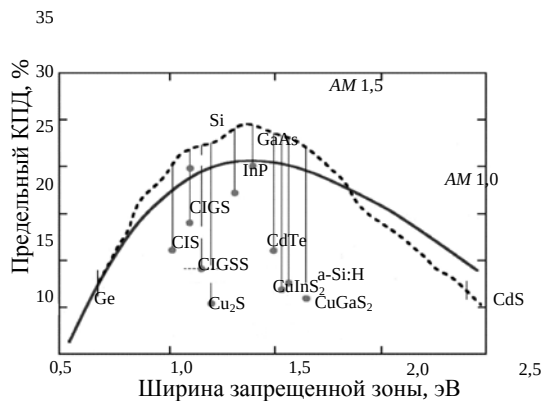


Рис. 29. Зависимость максимального КПД СЭ от ширины запрещенной зоны материала (25 °С) [8]: CIS – CuInSe_2 , CIGS – Cu(In,Ga)Se_2 , CIGSS – Cu(In,Ga)(S,Se)_2

Арсенид галлия – один из наиболее перспективных материалов для создания высокоэффективных СЭ. Это объясняется следующими его особенностями [65]:

- почти идеальная для однопереходных СЭ ширина запрещенной зоны 1,43 эВ;

- высокая эффективность поглощения солнечного излучения – требуется слой толщиной всего несколько микрон;
- высокая радиационная стойкость, что, совместно с высокой эффективностью, делает этот материал чрезвычайно привлекательным для использования в космических аппаратах;
- относительная нечувствительность СЭ на основе GaAs к нагреву;
- характеристики сплавов GaAs с алюминием, мышьяком, фосфором или индием дополняют характеристики GaAs, что расширяет возможности при проектировании СЭ.

Главное достоинство GaAs и сплавов на его основе – широкий диапазон возможностей для дизайна СЭ. СЭ на основе GaAs может состоять из нескольких слоев различного состава. Это позволяет управлять генерацией и сбором носителей заряда. Типичный СЭ на основе GaAs включает очень тонкий слой AlGaAs в качестве окна. Основным недостаток GaAs – высокая стоимость. Для удешевления производства предлагается формировать СЭ на более дешевых подложках, выращивать слои GaAs на удаляемых подложках или подложках многократного использования.

Поликристаллические тонкие пленки также весьма перспективны для солнечной энергетики. Чрезвычайно высока способность к поглощению солнечного излучения у CuInSe_2 – 99 % света поглощается в первом микроне этого материала ($E_g=1,0$ эВ). Наиболее распространенным материалом для изготовления окна СЭ на основе CuInSe_2 является CdS. Иногда для улучшения прозрачности окна в CdS добавляют цинк. В последние годы удалось расширить свойства CuInSe_2 путем создания твердого раствора Cu(In,Ga)(S,Se)_2 , в котором атомы индия частично замещены атомами галлия, а атомы селена – атомами серы. Если обратиться к рис. 29, то видно, что варьируя соотношения In/Ga и S/Se можно получать материалы в широком диапазоне значений E_g . Т.е. возможно получение материала с идеальной E_g . Кроме того, варьирование соотношений In/Ga и S/Se по глубине поглощающего слоя позволяет создание так называемых «тянущих полей», повышающих эффективность СЭ.

Теллурид кадмия [65] – еще один перспективный материал с почти идеальной E_g и очень высокой способностью к поглощению излучения. Пленки CdTe достаточно дешевы в изготовлении. Кроме того, технологически несложно получать разнообразные сплавы CdTe с Zn, Hg и другими элементами для создания слоев с заданными свойствами. Подобно CuInSe_2 , наилучшие СЭ на основе CdTe включают гетеропереход с CdS в качестве оконного слоя. Оксид олова используется как прозрачный контакт и просветляющее покрытие. Серьезная проблема на пути применения CdTe – высокое сопротивление слоя $p\text{-CdTe}$, что приводит к большим внутренним потерям. Но она решена в $p\text{-i-n}$ -структуре с гетеропереходом

CdTe/ZnTe. Пленки CdTe обладают высокой подвижностью носителей заряда, а СЭ на их основе – высокими значениями КПД (от 10 до 16 %).

1.2.4. Некоторые аспекты метрологии СЭ

Расчет параметров СЭ из световой ВАХ при фиксированных интенсивности облучения и температуре. Отметим, что параметры СЭ достаточно сильно зависят от уровня облучения и температуры [38, 43]. При этом некоторые методы определения параметров СЭ основаны на использовании нескольких ВАХ, полученных при различных интенсивностях облучения [66–68]. Либо при экспериментальном определении параметров СЭ используются большие положительные и отрицательные электрические смещения, что находится вне рабочей области СЭ. И то и другое является недостатком ввиду токовой зависимости параметров СЭ [68]. Поэтому предпочтительнее определение параметров СЭ из единственной ВАХ.

Существуют методики [45, 66, 69, 70] определения параметров СЭ из единственной ВАХ, основанные на интерполяции экспериментальных точек кривой, описываемой формулой (28) или схожей с ней. Однако одни из них не могут считаться удовлетворительными, т.к. при расчете параметров СЭ с их помощью результаты могут получаться неоднозначными. Связано это с алгоритмом, использующем более одного подгоночного параметра. Другие не позволяют рассчитывать всех параметров экстраполяционной кривой. Третьи не являются конвергентными при произвольных значениях начальных параметров.

Рассмотрим возможность достаточно простого определения параметров СЭ из световой ВАХ при фиксированных интенсивности облучения и температуре (единственной световой ВАХ) [71].

Уравнение ВАХ СЭ (28) запишем в виде

$$J = J_{SC} - J_0 \left(\exp \left(\frac{e(U + JR_S)}{AkT} \right) - 1 \right) - \frac{JR_S + U}{R_p}, \quad (44)$$

где принято, что $J_{SC} \approx J_{ph}$. Моделирование в «MathCAD» дало погрешность такого приближения для наиболее типичного СЭ порядка 4 % при АМ 1 и 6,5 % при величине фототока, десятикратно превышающей значение фототока данного СЭ при АМ 1 (рис. 30) [71].



Рис. 30. Зависимость плотности тока короткого замыкания от плотности фототока [71]

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

$$0 = -J_0 \left(\exp \left(\frac{e(J_{SC} R_S)}{AkT} \right) - 1 \right) - \frac{J_{SC} R_S}{R_p}, \quad (45)$$

$$0 = J_{SC} - J_0 \left(\exp \left(\frac{e(U_{OC})}{AkT} \right) - 1 \right) - \frac{U_{OC}}{R_p}, \quad (46)$$

$$(J'_U)^{-1} \Big|_{U=0} \equiv a = \frac{AkT / e}{-J_0 + \frac{J_{SC} R_S}{R_p} - \frac{AkT / e}{R_p}} - R_S, \quad (47)$$

$$(J'_U)^{-1} \Big|_{J=0} \equiv b = \frac{AkT / e}{-J_0 - J_{SC} + \frac{U_{OC}}{R_p} - \frac{AkT / e}{R_p}} - R_S. \quad (48)$$

Решая эту систему уравнений, находим выражения для определения параметров СЭ:

$$R_S = -\frac{1}{2} \left[\left((a-b)^2 + \frac{2q}{J_{SC}} (a-b) + \left(\frac{U_{OC}}{J_{SC}} \right)^2 \right)^{1/2} + (a+b) + \frac{U_{OC}}{J_{SC}} \right], \quad (49)$$

$$R_p = \frac{U_{OC}}{\frac{AkT / e}{b + R_S} - \frac{AkT / e}{a + R_S} + J_{SC}}, \quad (50)$$

$$J_0 = \frac{J_{SC}}{\gamma} - \frac{U_{OC}}{\gamma R_p}, \quad (51)$$

где введены следующие обозначения:

$$q = U_{OC} \frac{\gamma + 2}{\gamma} - 2AkT / e, \quad (52)$$

$$\gamma = \exp \frac{eU_{OC}}{AkT} - 1. \quad (53)$$

При этом предполагается, что

$$R_S / R_P \ll 1. \quad (54)$$

a и b – котангенсы углов наклона ВАХ к оси напряжения в точках $(U = 0, J = J_{SC})$ и $(U = U_{OC}, J = 0)$, соответственно (рис. 31). Величины U_{OC} , J_{SC} , T определяются экспериментально.

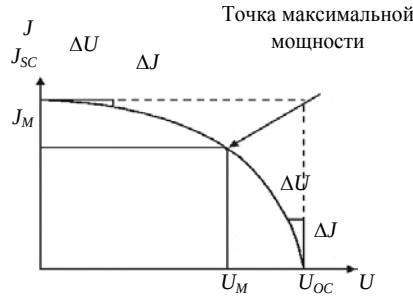


Рис. 31. Определение параметров СЭ из ВАХ

Значение параметра A определяется из условия экстремума функции JU :

$$A = \frac{e}{kT} \frac{(U_M - J_M R_S)(J_{SC} + J_0 - J_M - U_M / R_P)}{J_M - U_M / R_P}. \quad (55)$$

Из (55) уточняем заданное значение параметра A , затем снова по формулам (49 – 51) рассчитываем параметры СЭ. Данный алгоритм выполняется циклически вплоть до определения параметра A с заданной точностью. Используя выражения (29) и (30), определяем КПД и фактор ff .

Отметим возможность возникновения экспериментальных трудностей при исследовании ВАХ высокоэффективных СЭ с определением значения параметра $a = (J'_U)^{-1} \Big|_{U=0}$. У высокоэффективных СЭ кривая ВАХ вблизи точки $(U = 0, J = J_{SC})$ близка к прямой, параллельной оси напряжений. Потому зачастую экспериментально невозможно определить угол наклона ВАХ к оси напряжений вблизи точки $(U = 0, J = J_{SC})$, т.е. $a \rightarrow -\infty$. Это обстоятельство создает определенные затруднения с использованием выражения (49) и, как следствие, выражений (50) и (51). Выражение (49) при условии $a \rightarrow -\infty$ может быть упрощено к виду [71]

$$R_S = -\frac{1}{2} \left[-2|b| - \frac{q}{J_{SC}} + \frac{U_{OC}}{J_{SC}} \right]. \quad (56)$$

Согласно (52) и (53)

$$q = U_{OC} \frac{\exp \frac{eU_{OC}}{AkT} + 1}{\exp \frac{eU_{OC}}{AkT} - 1} - 2AkT / e. \quad (57)$$

В обычных условиях измерений ВАХ величина U_{OC} в несколько раз превышает величину AkT/e . В этом случае

$$q = U_{OC} - 2AkT / e. \quad (58)$$

Итак, при $a \rightarrow -\infty$ [71]

$$R_S = |b| - \frac{AkT / e}{J_{SC}}, \quad R_p \rightarrow \infty, \quad J_0 = \frac{J_{SC}}{\gamma}. \quad (59)$$

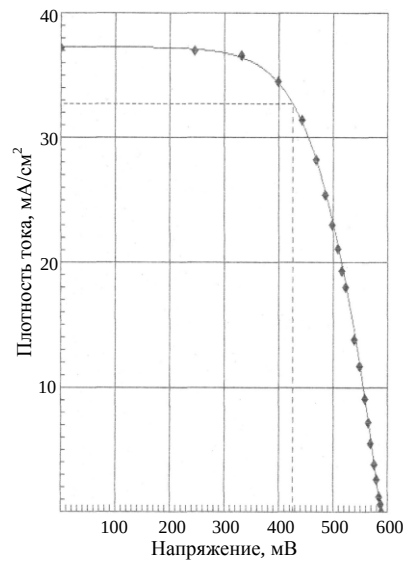


Рис. 32. Световая ВАХ СЭ на основе монокристаллического кремния

Метод был апробирован в ходе экспериментального изучения световых ВАХ СЭ производства ЗАО «Телеком-СТВ» (Россия) на основе монокристаллического кремния p -типа проводимости ($\rho=10$ Ом·см), имеющих глубину залегания n - p -перехода $\sim 0,3 - 0,5$ мкм и сильно легированный n -слой. ВАХ образца, полученная в условиях освещения 1 кВт/м^2 , представлена на рис. 32. С помощью «MathCAD» был реализован алгоритм вычисления параметров СЭ по формулам (49–51) и (55).

Получены следующие результаты: $A = 1,9$, $R_s = 1,7$ Ом, $R_p = 1,2$ кОм, $J_0 = 0,22$ мкА.

Возможность замены измерений фототока (тока короткого замыкания) и плотности потока фотонов измерениями фотоЭДС (напряжения холостого хода) и интенсивности излучения. Взаимосвязь J_{ph} и U_{OC} можно представить в виде следующей функциональной зависимости [45]:

$$J_{ph} = J_0 \left[\exp(U_{OC}/AV_T) - 1 \right] + U_{OC}/R_p, \quad (60)$$

где $V_T = kT/e$. В случае низкого уровня возбуждения ($U_{OC} < V_T$), что выполнимо при проведении спектральных измерений, рассмотрение первых двух членов разложения экспоненты выражения (60) в ряд позволяет записать (60) в виде

$$U_{OC} = \frac{AV_T R_p}{J_0 R_p + AV_T} J_{ph} = \text{const} \cdot J_{ph}. \quad (61)$$

Из (61) следует, что регистрация J_{ph} эквивалентна регистрации U_{OC} . Интенсивность излучения в единичном спектральном интервале

$$I = I(\lambda) = F \cdot h\nu = Fhc/\lambda. \quad (62)$$

Из (61) и (62) следует соотношение [72]

$$\frac{J_{ph}}{eF} = \frac{hc(J_0 R_p + AV_T)}{eAV_T R_p} \frac{U_{OC}}{I\lambda} = \frac{U_{OC}}{KI\lambda}, \quad (63)$$

где $K = \frac{eAV_T R_p}{hc(J_0 R_p + AV_T)} = \text{const}$. Т.е. при спектральных исследованиях

СЭ экспериментальное определение J_{ph}/F равнозначно определению U_{OC}/I [72].

Величина ОПЗ p-n-перехода СЭ. Выберем координату p-n-перехода за начало координат и воспользуемся уравнением Пуассона:

$$0 \leq x \leq x_p: \frac{dE}{dx} = -\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{eN_A(x)}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (64)$$

$$-x_n \leq x \leq 0: \frac{dE}{dx} = -\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{eN_D(x)}{\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (65)$$

где Ψ – электростатический потенциал, x_n и x_p – границы ОПЗ в n- и p-областях соответственно, $N_D(x)$ и $N_A(x)$ – распределения некомпенсированных доноров и акцепторов соответственно, ε_0 – электрическая постоянная, ε – диэлектрическая проницаемость материала. Интегрируя с учетом граничных условий ($E_n(-x_n) = 0$, $E_p(x_p) = 0$) и закона

сохранения заряда получаем выражения для величины ОПЗ в n - и p -областях, соответственно (при этом полагая $N_D(x) = \text{const}$ и $N_A(x) = \text{const}$):

$$x_p = \left(\frac{e}{2\epsilon\epsilon_0 V_0} \left[N_A + \frac{N_A^2}{N_D} \right] \right)^{-1/2}, \quad (66)$$

$$x_n = \left(\frac{e}{2\epsilon\epsilon_0 V_0} \left[N_D + \frac{N_D^2}{N_A} \right] \right)^{-1/2}, \quad (67)$$

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

$$W = zV_0^{1/2}, \quad (68)$$

где z – константа, определяемая уровнями легирования p - и n -областей. При наличии напряжения смещения «в обратном направлении» U_{par} на p - n -переходе (68) преобразуется к виду [39]

$$W = z(V_0 + U_{par})^{1/2}. \quad (69)$$

Глубина залегания p - n -перехода. Определение глубины залегания p - n -перехода позволяет контролировать качество технологии производства СЭ, прогнозировать и указывать пути увеличения КПД. Контроль этого параметра ведется несколькими методами [73–78], однако одни из них являются разрушающими, другие мало применимы к СЭ в силу их конструкционных особенностей. Удовлетворение каким требованиям желательно для таких методов? Во-первых, учет конструкционных особенностей стандартных СЭ (малая глубина залегания p - n -перехода, наличие сплошной тыльной металлизации, высокий уровень легирования фронтального слоя и т.д.). Во-вторых, неразрушающий характер. Остановимся кратко на наиболее распространенных методах:

- методы косоугольного и сферического шлифа [73]. Носят разрушающий характер, трудно применимы при малых глубинах залегания p - n -перехода;
- расчет глубины залегания плавного p - n -перехода по известному распределению легирующих примесей [74]. Позволяет именно рассчитывать глубину залегания плавного p - n -перехода, но не экспериментально определять при наличии «неизвестного образца»;
- определение глубины залегания p - n -перехода в GaAs СЭ по максимуму спектральной чувствительности. Использовано предположение равенства диффузионных длин неосновных носителей заряда по обе стороны от p - n -перехода [75], что не применимо к стандартным кремниевым СЭ;

- нахождение глубины залегания p - n -перехода из спектральных зависимостей токов короткого замыкания СЭ при освещении с фронтальной и тыльной сторон [76]. Однако для данного метода необходимы элементы с однотипной по геометрии металлизацией на фронтальной и тыльной сторонах, что не соответствует стандартной конструкции СЭ (рис. 16);

- метод вычисления глубины залегания p - n -перехода из спектральных характеристик СЭ [77, 78]. Отражены основные особенности стандартных СЭ. Но выдвигается требование возможности вариации скорости поверхностной рекомбинации. В связи с чем этот метод не удовлетворяет требованию неразрушающего контроля параметров СЭ.

Как следует из краткого анализа, широко известные методы не удовлетворяют полностью высказанным пожеланиям. Рассмотрим проблему неразрушающего контроля глубины залегания p - n -перехода стандартных СЭ подробнее.

Предположим, что уровень легирования в n -области много больше, чем в p -области. Тогда:

$$(x_j)'_W = 0 \rightarrow (J_p)'_W = 0, \quad (70)$$

$$L = x_j. \quad (71)$$

Наложим следующие ограничения:

$$\alpha H' \gg 1 \Rightarrow \exp(-\alpha H') \approx 0, \quad (72)$$

$$\exp(H'/L_n) \gg \exp(-H'/L_n). \quad (73)$$

Условия (72, 73) говорят о том, что данный метод применим для СЭ, в которых все падающие фотоны с энергией больше E_g поглощаются, не достигая тыльного контакта. Тогда выражение (42) для плотности тока электронов, рожденных в p -области и достигших ОПЗ, упрощается к виду

$$J_n = e \frac{F(1-r)\alpha L_n}{\alpha L_n + 1} \exp(-\alpha(x_j + W)). \quad (74)$$

С учетом (34, 35, 70, 74), зависимость плотности фототока от ширины ОПЗ принимает вид

$$J_{ph}(W) = e \frac{F(1-r)\alpha L_n}{\alpha L_n + 1} \exp(-\alpha(x_j + W)) + J_p + eF(1-r)\exp(-\alpha x_j)[1 - \exp(-\alpha W)]. \quad (75)$$

Отсюда получаем, что

$$\exp(\alpha x_j) = -\frac{eF(1-r)}{\alpha L_n + 1} \cdot \frac{\Delta \exp(-\alpha W)}{\Delta J_{ph}(W)}. \quad (76)$$

Воспользуемся (69) и условием $L = x_j$:

$$\exp(\alpha L) = -\frac{eF(1-r)}{\alpha L_n + 1} \cdot \frac{\Delta \exp(-\alpha z(V_0 + U_{par})^{1/2})}{\Delta J_{ph}(U_{par})}. \quad (77)$$

Выражение (77) позволяет рассчитать глубину залегания p - n -перехода из экспериментальных зависимостей J_{ph} или U_{OC} (см. (63)) от напряжения смещения [71]. Метод определения L_n дан ниже.

Диффузионная длина неосновных носителей электрического заряда в базовой области. Диффузионную длину неосновных носителей в базе можно определить из спектральной зависимости J_{ph} в длинноволновой области спектра [79]. В этом случае основной вклад в J_{ph} вносит диффузия неосновных носителей заряда из квазинейтральной области базы, вклад же от остальных областей (1 и 2 на рис. 27) выбором спектральной области, в которой проводится эксперимент, можно сделать пренебрежимо малым. Действительно, выбирая спектральный диапазон, где

$$1/\alpha \gg x_j + W, \quad (78)$$

получаем

$$J_{SCR} \approx 0, \quad J_n = e \frac{F(1-r)\alpha L_n}{\alpha L_n + 1}, \quad J_p \approx 0. \quad (79)$$

Тогда плотность фототока

$$J_{ph} = e \frac{F(1-r)\alpha L_n}{\alpha L_n + 1}. \quad (80)$$

С помощью выражения (63) возможен переход от величин F , J_{ph} к величинам I , U_{OC} :

$$\frac{U_{OC}}{KI\lambda(1-r)} = \frac{\alpha L_n}{\alpha L_n + 1}. \quad (81)$$

Выражение (81) позволяет определять диффузионную длину неосновных носителей в базовой области из спектральной зависимости U_{OC} в длинноволновой области спектра.

1.3. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЭ

1.3.1. Классификация

СЭ можно классифицировать по интенсивности собирания света, по химическому составу, толщине и кристаллической структуре слоев, количеству совмещенных в модуле элементов и т. д.

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

По кристаллическому составу поглощающего материала СЭ делятся на монокристаллические, мультикристаллические, поликристаллические, микрокристаллические, нанокристаллические. Монокристаллические представляют собой СЭ с поглотителем в виде полупроводникового кристалла. Мульти-, поли-, микро- и нанокристаллические СЭ имеют в качестве поглощающего вещества смесь полупроводниковых кристаллов с различной ориентацией, структурой и формой, размер которых определяет тип СЭ: при размерах кристаллов от 1 до 100 мм – мультикристаллический, от 1 до 1000 мкм – поликристаллический, менее 1 мкм – микрокристаллический, менее 1 нм – нанокристаллический [8, 26, 34, 80–82].

В зависимости от толщины светопоглощающего материала СЭ подразделяют на тонкопленочные (несколько мкм) и толстопленочные (десятки или сотни мкм).

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

1.3.2. СЭ на основе кремния

Кристаллический кремний. Монокристаллические кремниевые СЭ (с-Si СЭ) изготавливают из пластин толщиной 300 мкм путем их легирования, создания омических контактов (сплошного тыльного и решеточного лицевого) и текстурирования для придания антиотражающих свойств. Существуют несколько типов конструкции монокристаллических и тонкопленочных СЭ, отличающихся способом формирования, структурой и расположением контактов (рис. 33 и 34) [61, 80].

По состоянию на 2006 г. выпуском СЭ на основе с-Si занимался ряд фирм, среди которых «Siemens Solar», «Astropower», «Solec», «BP Solarex», «Sharp» – с общей мощностью производства 60 МВт при средней эффективности элементов до 22 % (рекордная эффективность составляет 24,7 %) и модулей 10 – 15 % [83–86].

Основной недостаток с-Si-СЭ – большой расход дорогого высокочистого кремния, большая часть которого играет роль пассивной подложки. Следует также отметить, что техпроцессы производства с-Si-СЭ отработаны в рамках производства микроэлектронных устройств и поэтому достаточно сложно найти пути их улучшения. Кроме того, достаточно хорошо разработана теория фотовольтаических преобразований в монокристалле и на ее основе созданы компьютерные программы оптимизации параметров с-Si-СЭ [61]. Основной путь оптимизации с-Si-СЭ – удешевление исходного сырья. Для уменьшения себестоимости кремниевых СЭ исследуется возможность использования в качестве поглотителя поли- и мульткристаллического Si. СЭ на основе поли- и мульткристаллического Si более дешевы, однако менее эффективны. Такие СЭ могут быть получены методами направленного затвердевания, выращивания с пленочной подпиткой при краевом ограничении роста (EFG), протягивания через расплав (RAD) и множеством других [61, 81].

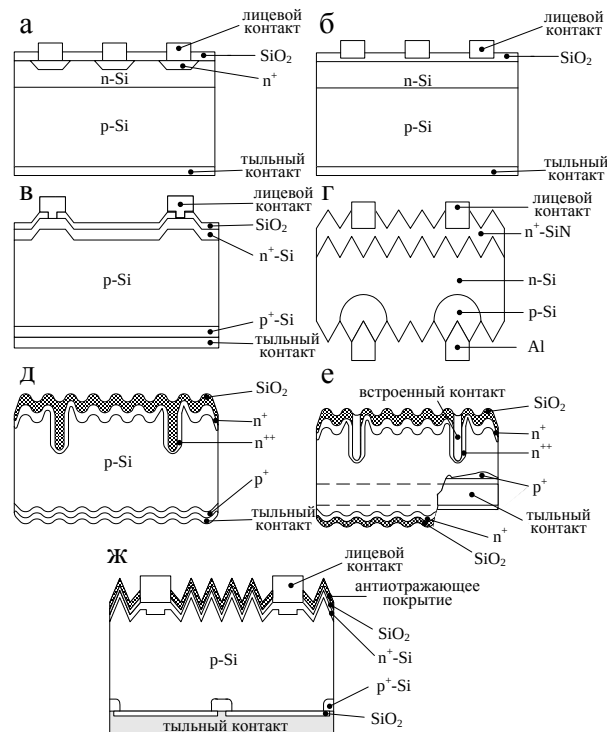


Рис. 33. Различные типы $c-Si$ -СЭ: а – простой $p-n$ -переход; б – металл-изолятор- $p-n$ -структура (MINP); в – СЭ с пассивированным эмиттером (PESC); г – двухлицевой СЭ; д – структура с односторонним встроенным контактом (SSBS); е – структура с двухсторонним встроенным контактом (DSBS); ж – структура с пассивированным эмиттером и локально-диффузионным тыльным контактом (PERL)

Ленточный кремний почти монокристаллического качества выращивают из кремниевого расплава через графитовый пуансон, либо в виде мембраны между двумя параллельно растущими ограничивающими кристаллическими дендритами, либо вырезается лазерным лучом из октагональной трубы, вытягиваемой из расплава кремния. Для уменьшения влияния активных дефектов в поликристаллических материалах используются добавки H, Li, Al, As, P.

Производство СЭ на основе мульткристаллического и поликристаллического кремния осуществляется рядом известных фирм: «Kyocera», «BP Solarex», «Photowatt», «Ase Americas», «Evergreen Solar» – с суммарной мощностью производства 70 МВт в год и средней эффективностью СЭ до 18 % и модулей 9 - 12 % [83–86].

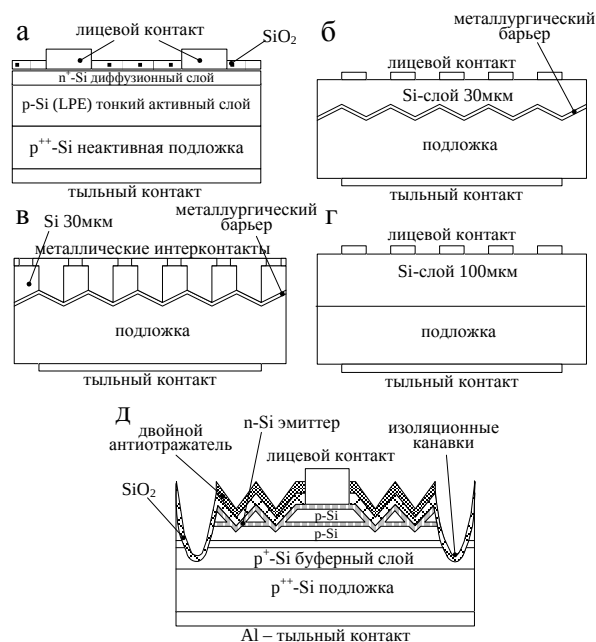


Рис. 34. Структура основных типов тонкопленочных кремниевых СЭ: а – СЭ с пассивированным эмиттером и микроканавками; б – СЭ на пленочном ТМ кремнии; в – межконтактный СЭ на пленочном ТМ кремнии; г – СЭ на тонкопленочном ТМ кремнии; д – тонкопленочный многослойный СЭ с опрокинуто пирамидальной поверхностью и пассивированным эмиттером

С целью лучшего использования материала активно разрабатываются СЭ с поглотителем на основе тонкопленочного кремния (tf-Si-СЭ), наносимого CVD (химическое осаждение из газовой фазы) методом на подложки различных типов (кремний, сталь, SiO_2 и другие). Однако в силу малого коэффициента поглощения Si пленки должны иметь значительную толщину (до 50 мкм). При этом уменьшение толщины поглощающей пленки отражается на КПД СЭ [61, 63]. Существует несколько типов конструкции для СЭ на основе тонкопленочного кремния, основные из них представлены на рис. 34.

По состоянию на 2004 г. мощность производства tf-Si-СЭ составила более 1,8 МВт при средней эффективности элементов до 17 % и СМ до 8 %. Сравнительная характеристика некоторых кремниевых СЭ представлена в табл. 3 [83–86].

Тонкопленочные СЭ на основе аморфного кремния. Оптимальным аморфным материалом для использования в качестве поглотителя является a-Si (аморфный кремний). Аморфный гидрогенизированный кремний (a-Si:H) является основой аморфных СЭ. Иногда помимо водорода используются также добавки германия (a-SiGe:H). В качестве рабочего перехода для a-Si СЭ могут использоваться: барьер Шоттки, МОП-

структура, *p-i-n*-структура. На рис. 35 показаны различные варианты конструкции таких СЭ.

a-Si-СЭ с *p-i-n*-структурой применяются в самых различных областях. Возможно их изготовления на металлической фольге, например из нержавеющей стали, и полимерных пленках, снабженных металлическим покрытием. Использование таких подложек совместимо с технологией массового производства гибких СЭ. Поэтому СЭ данного типа относятся к наиболее перспективным преобразователям солнечной энергии [63].

а	б	в
ITO	ZrO ₂	стекло
Pd	Pd	SnO ₂
	SiO ₂	<i>p-a-Si:H</i>
<i>a-Si:H</i>	<i>a-Si:H</i>	<i>a-Si:H</i>
<i>n-a-Si:H</i>	<i>n-a-Si:H</i>	<i>n-a-Si:H</i>
металл (Mo)	сталь	Al/Ti-контакт

г	д
стекло	стекло
ITO (+)	ITO (+)
<i>p-a-Si:H</i>	
<i>i-a-Si:H</i> -буфер	<i>i-a-Si:H/a-SiC:H</i> 100 нм
	<i>n-a-Si:H</i>
<i>i-a-Si:H</i> 500 нм	<i>p-a-Si:H</i>
	<i>i-a-Si:H</i> 200 нм
	<i>n-a-Si:H</i>
<i>n-a-Si:H</i>	<i>p-a-Si:H</i>
металл (-)	<i>i-a-Si:H/a-SiGe:H</i> 100 нм
	<i>n-a-Si:H</i>
	металл (-)

Рис. 35. СЭ на основе аморфного кремния: а – барьер Шоттки; б – МДП (*MUS*) – структура; в – *p-i-n*-структура; г – *p-i-n*-структура с буферным слоем (однопереходный элемент); д – трехпереходный элемент (3 *p-i-n*-структуры с последовательным соединением)

Основная технология производства *a-Si* СЭ – плазменно-поддерживаемое осаждение химических паров из кремний- и германийсодержащих смесей (SiH_4 , Si_2H_6 , GeH_4).

Таблица 3

Солнечные элементы на основе кремния [83–86]

Структура	$S_{\text{общ}}, \text{см}^2$	$U_{OC}, \text{мВ}$	$J_{SC}, \text{мА/см}^2$	$ff, \%$	КПД, %	Дата	Производитель
c-Si	4,00	709	40,9	82,7	24,0	9/94	UNSW
c-Si	45,7	694	39,4	78,1	21,6	4/94	UNSW
c-Si	22,1	702	41,6	80,3	23,4	5/96	UNSW
mc-Si	1,00	636	36,5	80,4	18,6	12/91	Georgia Tech.
mc-Si	100	610	36,4	77,7	17,2	3/93	Sharp
tf-Si	240	582	27,4	76,5	12,2	3/95	Astro Power
tf-Si	4,04	699	37,9	81,1	21,1	8/95	UNSW
a-Si:H	1,06	864	16,66	71,7	10,3	10/90	Chronar
a-Si:H	0,99	886	17,46	70,4	10,9	9/89	Glass tech.
a-Si:H	1,00	887	19,4	74,1	12,7	4/92	Sanyc
a-Si:H	1,08	879	18,8	70,1	11,5	4/87	Solarex
ITO/c-Si/a-Si	1,0	644	39,4	79,0	20,0	9/94	Sanyo
a-Si:H	1,0	891	19,13	70,0	12,0	9/94	Solarex
p-a-Si:H	1,0	923	18,4	72,5	12,3	9/94	Fuji-Elect.
a-Si/a-Si/a-SiGe		2320	7,3	73,0	12,4	9/94	Sumitomo
a-Si:H	1,0	887	19,4	74,1	12,7	9/94	Sanyo
a-C/a-SiML/a-SiC/a-Si	1,0	936	19,6	71,8	13,2	9/94	Mutsui-Toatsu
a-C/a-Si/a-SiC/a-Si	1,0	909	19,8	73,3	13,2	9/94	Mutsui-Toatsu
ITO/a-Si:H/a-SiGe:H	0,28	1621	11,72	65,8	12,5	1/92	USSC/Cannon
a-Si/κ-Si	0,03	1480	16,2	63,0	15,0	9/94	Osaka Univ.
a-SiC/a-Si	1,0	1750	8,16	71,2	10,2	9/94	Solarex
a-Si/a-Si	1,0	1800	9,03	74,1	12,0	9/94	Fuji
a-SiC/a-SiGe/a-SiGe	1,0	2290	7,9	68,5	12,4	9/94	Sharp
a-Si/a-Si/a-SiGe	1,0	2550	7,66	70,1	13,7	9/94	ECD/Sovonics

p-a-SiO:H/a-Si:H/n-a-Si:H	1,0	899	18,8	74,0	12,5	9/94	Fuji-Elect.
ITO/a-Si:H/-Si:H/a-SiGe	0,27	2541	6,96	70	12,4	2/88	ECD
a-Si:H/a-Si:H/a-SiGe:H	1,00	2289	7,9	68,5	12,4	12/92	Sharp
a-Si/CuInSe ₂	–	871	16,4	72,0	10,3	9/94	ARCO
		432	17,4	68,0	5,3		
a-Si/mc-Si	–	917	10,4	76,0	7,25	9/94	Osaka Univ.
		575	30,2	79,2	13,75		

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

Основной проблемой a-Si-СЭ является их сильная деградация за счет возникновения метастабильных дефектов при облучении солнечным светом, что обусловлено эффектом Стейблера-Вронского [81]. Поэтому при рассмотрении a-Si СЭ обычно оперируют не начальными, а стабилизированными характеристиками, измеряемыми после выдержки СЭ под воздействием солнечного излучения в течение не менее чем 10^3 часов.

Деградация a-Si в процессе эксплуатации в значительной степени снижает КПД СЭ и не позволяет применять их при наличии сильных ионизирующих излучений (например, в космосе). Кроме того, отработанность техпроцессов нанесения a-Si оставляет открытым для рационализации исключительно конструктивные особенности аморфных СЭ (введение новых слоев и переходов, легирование и т. п.). При этом повышение КПД сказывается на себестоимости элемента за счет введения дополнительных технологических операций для нанесения новых слоев.

По состоянию на 2005 г. годовое производство a-Si-СЭ и модулей составило более 19 МВт, основная часть которого приходится на фирмы «USSC», «BP Solarex», «Cannon», «Sanyo», «Energy PV» – при средней эффективности СЭ до 13 % и модулей до 10 % [83–86]. Основные характеристики некоторых СЭ на основе кремния (монокристаллического c-Si, микрокристаллического mc-Si, тонкопленочного tf-Si и аморфного a-Si) представлены в табл. 3.

1.3.3. СЭ на основе соединений $A^{III}B^V$

$A^{III}B^V$ полупроводниковые соединения, такие как GaAs, GaAlAs, GaInAsP, InAs, InSb, InP, привлекательны для создания СЭ. Единственным ограничением их применения в качестве поглотителя является высокая себестоимость. На основе этого класса материалов формируют как однопереходные, так и многопереходные СЭ (рис. 36).

Поглощающие слои $A^{III}B^V$ обычно выращивают химическим осаждением металлоорганических паров (MOCVD), обеспечивающим хорошую управляемость и воспроизводимость для производства высокоэффективных СЭ большой площади. Предпринимаются попытки нанесения пленок $A^{III}B^V$ методом эпитаксии молекулярных пучков (МВЕ) [80, 81]. Как правило, наращивание идет на GaAs подложку. Для оптимизации параметров СЭ используется широкий спектр соединений $A^{III}B^V$ в различных комбинациях, но наиболее часто используются GaAs и InP. В нанесенные пленки возможно введение примесей других III-валентных металлов.

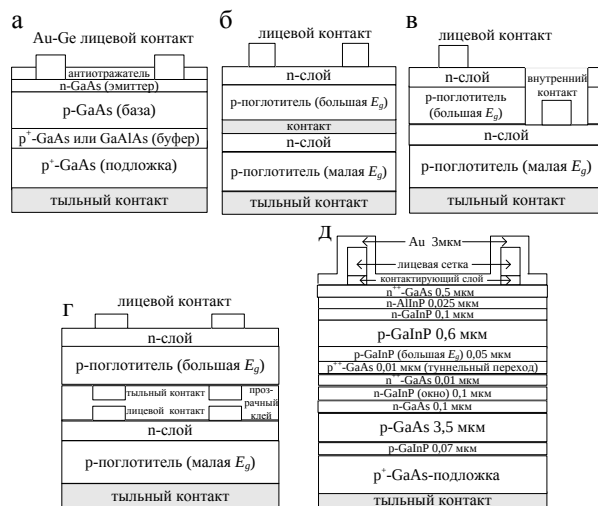


Рис. 36. Типы конструкций СЭ на основе $A^{III}B^V$ полупроводников: а – с одним p - n -переходом; б – двухпереходный с двумя выводами; в – двухпереходный с тремя выводами; г – двухпереходный с четырьмя выводами; д – гетерогенный с GaAs/GaInP-переходом

СЭ на основе $A^{III}B^V$ имеют толщину до 200 мкм, что увеличивает расход материала по сравнению с тонкопленочными СЭ. Для компенсации повышенной себестоимости стремятся максимально увеличить КПД за счет создания многопереходных устройств, где комбинируются поглотители с различными значениями E_g , и применения концентраторов света. Тем не менее, несмотря на достаточно высокий КПД, $A^{III}B^V$ -СЭ не нашли широкого применения в наземных условиях, так как они не выдерживают конкуренции с кристаллическими и аморфными кремниевыми СЭ из-за высокой цены. Сведения о некоторых $A^{III}B^V$ -СЭ приведены в табл. 4 [83–86].

В производстве $A^{III}B^V$ -СЭ участвуют фирмы «PVI», «Amonix», «Entech», «Spectrolat», «Sunpower». Их космические СЭ демонстрируют среднюю эффективность в 30 %, модули – до 17 %, что является лучшим показателем среди всех полупроводниковых СЭ [80]. В силу хорошей изученности $A^{III}B^V$ -полупроводников и методов их получения вряд ли можно ожидать ощутимого прорыва в технологии производства $A^{III}B^V$ -СЭ. Для повышения КПД $A^{III}B^V$ -СЭ необходимы изменения в конструкции (введение новых слоев), что ведет к усложнению технологии и повышению производственных затрат.

[Введите текст]

Таблица 4

Солнечные элементы на основе A^{III}B^V-полупроводников [83–86]

Структура	$S_{\text{общ}}, \text{см}^2$	$U_{\text{OC}}, \text{мВ}$	$J_{\text{SC}}, \text{мА/см}^2$	$ff, \%$	КПД, %	Дата	Производитель	Комментарии
GaAlAs-GaAs	4,003	1035	27,57	85,3	24,3	3/89	Stanford Univ.	
GaAs	4,00	1011	27,55	83,8	23,3	11/89	Sun Power	
GaAlAs-GaAs	3,91	1022	28,17	87,1	25,1	3/90	Kopin	
GaAs	16,00	4034	6,55	79,6	21,0	4/90	Kopin	
GaAs	0,25	1018	27,56	84,7	23,8	3/89	Spire/Purdue Univ.	MBE
GaAlAs-GaAs	0,25	1029	27,89	86,4	24,8	3/89	Spire	
InP	4,02	878	29,29	85,4	21,9	4/90	Spire	
GaAs-Ge	0,25	1190	23,8	84,9	24,1	11/88	Spire	
GaAs	16,14	1035	26,9	85,4	24,2	4/92	Spire	
GaAlAs/GaAs	0,5	2403	13,96	83,4	17,6	3/89	Varian	
GaAs	1000	531	13,78	83	11,3	3/89	Varian	2 вывода
GaAlAs-InP/InAs	4,00	1045	27,6	84,5	24,4	3/89	Varian	
GaAlAs-InP/InAs	0,31	876	28,7	82,9	20,9	8/90	Varian	
GaInP/GaAs	0,25	2385	13,99	88,5	29,5	6/93	NREL	
GaInP-GaAs	0,25	1049	28,5	84,4	25,3	12/89	NREL	
GaInP/GaAs	4,00	2488	14,22	85,6	30,3	4/96	Japan Energy	
GaAs	0,25	1154	4988	86,4	27,6	5/91	Spire	180 солнц
GaAs/Si	0,250	1065	5911	80,2	21,3	5/91	Spire	237 солнц
InP	0,0746	959	1059	87,3	24,3	1/91	NREL	52 солнц
GaInAsP 1,15 эВ	0,0746	899	6343	82,5	27,5	2/91	NREL	100 солнц
GaInP/GaAs	0,103	2663	2320	86,9	30,2	12/94	NREL	100 солнц

GaAs	0,0511	1096	990,3	83,5	23,7	10/90	NREL	39,5 солнц
GaInAsP	0,0534	626	556,7	80,7	7,1			
InP	0,0634	973	1414	83,8	22,9	8/90	NREL	50 солнц
GaInAs 0,75 эВ	0,0662	445	1312	75,7	8,9			

Таблица 5

Солнечные элементы на основе CdTe [83–86]

Структура	$S_{\text{общ}}, \text{см}^2$	$U_{\text{OC}}, \text{мВ}$	$J_{\text{SC}}, \text{мА/см}^2$	$ff, \%$	КПД, %	Производитель
ss/ITO/CdS/CdTe/Cu/Au	0.191	790	20.10	69.4	11.0	IEC
ss/SnO ₂ /CdS/CdTe	0.824	840	20.66	74.0	12.8	NREL
ss/SnO ₂ /CdS/CdTe	0.313	783	24.98	62.7	12.3	Photon Energy
ss/SnO ₂ /CdS/CdTe	0.3	788	26.18	61.4	12.7	Photon Energy
ss/SnO ₂ /CdS/HgTeGa	1.022	736	21.9	65.7	10.6	SMU
MgF ₂ /ss/SnO ₂ /CdS/CdTe/C/Ag	1.047	843	25.09	74.5	15.8	Univ. South Florida
ss/SnO ₂ /CdS/CdTe/Ni	1.068	767	20.93	69.6	11.2	AMETEX
ss/SnO ₂ /CdS/CdTe	0.08	745	22.1	66.0	10.9	Georgia Tech.
MgF ₂ /ss/SnO ₂ /CdS/CdTe	1.115	828	20.9	74.6	12.9	Solar Cells Inc.
Ss/SnO ₂ /CdS/CdTe/Cu/Au	0.114	815	17.61	72.8	10.4	Univ. Toledo
CdTe		807			12.7	BP Solar

1.3.4. Тонкопленочные CdTe-СЭ

Исследование CdTe с позиций его дальнейшего использования в фотовольтаике началось с 60-х годов XX-го века. Обладая $E_g=1,5$ эВ и достаточно высоким коэффициентом поглощения, CdTe может быть использован в виде тонких пленок, достаточных для интенсивного поглощения света [55, 57, 80, 81]. Среди различных типов СЭ на основе CdTe исследовались приборы с гомогенным переходом, барьером Шоттки, а также гетеропереходы в сочетании с Cu_2Te , CdS и ИТО (прозрачным проводящим оксидом – смесь оксидов индия и олова). Наилучшими с точки зрения дальнейшего использования и усовершенствования оказались СЭ $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$ (рис. 37) [81].

CdS и CdTe могут наноситься в ходе различных техпроцессов, что открывает широкие возможности для оптимизации и удешевления СЭ. Среди методов нанесения CdTe наиболее обещающи вакуумная сублимация (CSS), методы химического осаждения (CD), напыление (sputtering), электроосаждение (ED), осаждение в химической ванне (CBD), RF-напыление.

стекло
оптическое окно ИТО (1 мкм)
буфер CdS (0,5 мкм)
поглотитель CdTe (1мкм)
ТЫЛЬНЫЙ КОНТАКТ

Рис. 37. Структура тонкопленочных CdTe-СЭ с гетеропереходом CdS/CdTe

Наилучшие характеристики имеют CdS/CdTe-СЭ, изготовленных по CBD/CSS технологии. Для повышения КПД СЭ тонкие пленки CdS и CdTe после нанесения подвергаются высокотемпературному отжигу при 400 – 500 °С для образования контактного гетероперехода Cd(S,Te) [55, 80].

В настоящее время CdTe-СЭ находятся в стадии разработки и создания пилотных линий, производственные мощности которых по состоянию на 2004 г. составили более 1,2 МВт при участии фирм «Matsushita», «First Solar», «BP Solarex» и прочих. При этом эффективность CdTe СЭ составляет до 16 %, модулей – до 9 % (табл. 5).

CdTe-СЭ достаточно перспективны, имеют широкие возможности для усовершенствования и оптимизации технологии производства и, следовательно, для снижения себестоимости [87–89]. Это выгодно отличает их от СЭ на основе a-Si, c-Si и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -полупроводников. Однако в производстве CdTe СЭ задействованы Cd и Te, являющиеся токсичными элементами, что затрудняет внедрение CdTe-СЭ. В будущем мировое сообщество планирует отказаться от использования Cd в промышленности. Поэтому при выборе CdTe в качестве поглощающего материала возникает

проблема утилизации отработавших СЭ. Последнее приводит к увеличению себестоимости CdTe-СЭ [89].

1.3.5. СЭ на основе многокомпонентных соединений со структурой халькопирита

Многокомпонентные полупроводниковые соединения со структурой халькопирита (в особенности CuInSe_2) вызывают особый интерес с точки зрения их использования в качестве поглощающего слоя в СЭ [3, 11, 52, 58, 59, 62, 80, 81, 90–102]. Это обусловлено следующими причинами:

- E_g твердых растворов Cu(In,Ga)(S,Se)_2 изменяется от 1,0 до 2,4 эВ [103, 104] и может быть согласована с оптимальным значением 1,2 – 1,6 эВ (рис. 29);
- высокие значения показателя поглощения света ($3 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$) в сопоставлении с известными полупроводниками, поэтому толщина СЭ может составлять 3 – 5 мкм [92, 93];
- пленки Cu(In,Ga)(S,Se)_2 могут быть получены различными методами на промышленном технологическом оборудовании, при этом сравнительно просто могут быть сформированы СЭ с КПД 14 – 17 % [83–86];
- высокая стабильность характеристик. После непрерывной работы в течение $7 \cdot 10^4$ часов при освещении имитатором солнечного излучения и температуре 60 °С ни один из параметров негерметизированных элементов не ухудшился. Кроме того, радиационная стойкость Cu(In,Ga)Se_2 в 50 раз, чем у монокристаллического кремния и GaAs [92–93];
- низкая материалозатратность. На производство батареи мощностью 1,0 кВт требуется ~80 г Cu(In,Ga)Se_2 . При производстве ~60 МВт/год ожидается себестоимость модуля 0,65 – 0,8 долларов США/Вт [97].

Конструкции некоторых типов Cu(In,Ga)Se_2 СЭ представлены на рис. 38 [81, 93].

Существует множество методов нанесенияпоглощающих пленок CuInSe_2 (CIS) для СЭ, каждый из которых имеет свои преимущества и свои недостатки. Среди них – соиспарение из нескольких источников, селенизация (термическая обработка в парах Se) Cu-In пленок, электроосаждение, осаждение из физических и химических паров. Наилучшие результаты показывают СЭ с поглотителями, полученными соиспарением элементов соединения и селенизацией Cu-In пленок. Ключевой проблемой синтеза пленок CIS является контроль соотношения Cu/In, так как даже незначительное отклонение состава от стехиометрии может привести к значительному изменению параметров и характеристик СЭ.



Рис. 38. Структура СЭ на основе трехкомпонентных соединений меди: а – с оптическим окном CdS и антиотражателем ; б – с оптическим окном ZnO и антиотражателем; в – с прозрачным лицевым электродом

По состоянию на 2005 г. разработки в области CuInSe₂-СЭ вели фирмы «Siemens Solar», «Energy PV», «Global Solar/ITN», «Unysolar» и другие. Средний КПД экспериментальных СЭ составил 17 % для Cu(In,Ga)Se₂ (при рекордной эффективности 19,2 %), СМ – 12 % [83–86]. Рекордная эффективность достигается исключительно на СЭ малой площади (менее 1,0 см²).

[Введите текст]

Таблица 6

Солнечные элементы на основе CuInSe₂ и родственных полупроводников [83–86]

Структура	$S_{\text{общ}}, \text{см}^2$	$U_{\text{OC}}, \text{мВ}$	$J_{\text{SC}}, \text{мА/см}^2$	$ff, \%$	КПД, %	Производитель
ZnO/CdS/CuInSe ₂	0,192	539	33,7	73,6	13,4	Siemens Solar
ZnO/(Cd,Zn)S/CuInSe ₂ /Mo	1,003	604	34,3	67,9	14,1	Boeing
ZnO/(Cd,Zn)S/CuInSe ₂ /Mo	0,99	483	35,6	66,7	11,5	ISET
MgF ₂ /ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se ₂ /Mo	0,41	674	34,0	77,3	17,7	NREL
MgF ₂ /ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se ₂ /Mo	1,03	678	32,0	75,8	16,4	NREL
Cu(In,Ga)Se ₂	0,48	655	-	-	17,6	Matsushita
CuGaSe ₂	0,38	870	-	-	9,3	IPE
ZnO/(Cd,Zn)S/CuInSe ₂	69	690	-	68,0	12,7	Siemens Solar
MgF ₂ /ZnO/CdS/CuInSe ₂ /Mo/ss	0,35	519	41,2	75	16,1	RIT/IM/IPE (KTH)
MgF ₂ /ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se ₂ /Mo	0,40	660	31,5	78,7	16,4	NREL
MgF ₂ /ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se ₂ /Mo	-	558	41,0	71	16,2	Siemens Solar
MgF ₂ /ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se ₂ /Mo	0,25	715	23,7	71	12,0	IPE
CuInSe ₂ /CuGaSe ₂	-	573	32,8	70,8	13,3	NREL
Cu(In,Ga)Se ₂	0,164	600	33,8	73,3	14,9	DEEE
MgF ₂ /ZnO/CdS/CuInSe ₂ /Mo/ss	-	515	41,2	73	15,4	IPE/KTH
MgF ₂ /ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se ₂ /Mo	0,33	641	35,8	73	16,9	IPE/KTH
MgF ₂ /ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se ₂ /Mo	0,25	641	31,1	76	15,4	IPE
ZnO/(Zn,Cd)S/CuGaSe ₂	-	756	13,7	60	6,2	IPE
ZnO/CdS/CuInSe ₂	-	493	38,7	72	13,7	IPE
Cu(In,Ga)Se ₂	-	589	35,6	75	15,8	IPE
CuInS ₂	-	705	23,3	72	11,8	IPE
CuInSe ₂	-	613	33,6	72,5	14,9	KTH
CdS/Cu(In,Ga)Se ₂ /Mo/ss	-	575	32,3	75	13,9	KTH
CdS/Cu(In,Ga)Se ₂ /Mo/Al+NaF	-	582	32,7	75	14,3	KTH
In ₂ O ₃ /CdS/CuIn(S,Se) ₂	0,485	560	30,0	48,5	8,15	DEEE
MgF ₂ /CdS/Cu(In,Ga)Se ₂		620	32,5	77	15,5	IPE

Cu(In,Ga)(S,Se)_2		688	29,8	74,1	15,2	IPE
$\text{Cu(In}_{0,76}\text{Ga}_{0,24}\text{)(S}_{0,29}\text{Se}_{0,71}\text{)}_2$		701	27,4	73	14,0	IPE
$\text{Cu(In}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{)Se}_2$		688	29,8	74,1	15,2	IPE
Cu(In,Ga)Se_2	0,125	679	35,07	77,7	19,2	NREL
$\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$		620	32,5	77	15,5	IPE
$\text{Cu(In}_{0,75}\text{Ga}_{0,25}\text{)Se}_2$		645	29,8	74,1	14,3	IPE
CuGaSe_2		780	14,2	54	5,5	IPE

Примечание: ss – нержавеющая сталь.

Основные характеристики некоторых СЭ на основе CIS и родственных полупроводников представлены в табл. 6 [83–86].

CIS-СЭ обладают наибольшим потенциалом для дальнейшего усовершенствования как со стороны введения добавок Ga, S, Na и O, так и за счет усовершенствования используемых технологических операций, так как в силу отсутствия интереса к CIS со стороны твердотельной электроники оптимальная технология синтеза пленок CIS пока не найдена. Это выгодно отличает CIS и родственные полупроводники от других светопоглощающих материалов, так как дальнейшая работа по усовершенствованию CIS-СЭ неизбежно должна привести к улучшению их характеристик по сравнению с другими СЭ, которые уже достигли (или почти достигли) оптимальной технологии производства и оптимальной конструкции.

1.4. СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ CuInSe_2 И РОДСТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.4.1. Подложка

Подложка необходима для придания механической прочности СЭ. Основным материалом подложки для тонкопленочных СЭ является оксидное неорганическое стекло, которое по типу стеклообразующего оксида может быть боратным, фосфатным, германатным и т.д. Стекло отличается малой прочностью при растяжении и достаточно большой прочностью на сжатие. Его механическая прочность повышается при увеличении содержания оксида кремния, оксидов кальция, бария, бора и уменьшается при увеличении содержания оксидов свинца, натрия и калия.

Важнейшим параметром стекла является температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). По величине ТКЛР стекла разделяют на группы [105]: кварцевое стекло ($5,4\text{--}5,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), вольфрамовая ($33\text{--}40 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), молибденовая ($47\text{--}49 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), титановая ($72\text{--}76 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), платинитовая ($87\text{--}100 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), $100\text{--}120$ ($87\text{--}100 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), переходные ($54\text{--}86 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). Практическое значение имеет также температура размягчения. Для платинитовых стекл это $500\text{--}560^\circ\text{C}$, для молибденовых – $585\text{--}665^\circ\text{C}$, для вольфрамовых – около 620°C , для кварцевого стекла – около 1500°C . Удельное сопротивление в зависимости от состава достигает $10^{10}\text{--}10^{13}$ Ом·м. Электрическая прочность неорганического стекла достигает значений $10^2\text{--}10^3 \text{ кВ/см}^{-1}$.

Лучшие СЭ на основе CIS и Cu(In,Ga)(S,Se)_2 получают на подложках из натрийсодержащего стекла, хорошие характеристики имеют также СЭ на Al_2O_3 -подложках и на подложках из боросиликатного стекла (например, марки Corning Glass 7059) [93]. Влияние на КПД СЭ со стороны подложки оказывают примеси щелочных металлов, содержащихся в

стекле, особенно натрия [80, 81, 93]. При создании СЭ происходит диффузия Na в область тыльного контакта и светопоглощающую пленку. Контроль содержания Na в стекле и его диффузии в процессе различных технологических операций практически неосуществим, поэтому, как правило, трудно добиться хорошей воспроизводимости характеристик СЭ. Однако установлено [93, 106, 107], что примеси Na в определенных концентрациях повышают общий КПД СЭ.

Следует отметить, что неорганическое стекло является далеко не оптимальным материалом для подложки промышленных образцов СЭ:

- стекло хрупкий материал, что затрудняет формирование СМ большой площади;
- толщина стеклянной подложки составляет не менее 1 мм (суммарная толщина поглотителя, буфера и оптического окна составляет несколько микрон);
- отсутствие контроля щелочных примесей в стеклянной подложке ухудшает воспроизводимость технологических процессов.

С другой стороны, неорганическое стекло подходит для изготовления лабораторных образцов СЭ, так как:

- в силу своей аморфности не влияет на результаты рентгеновских исследований ;
- прозрачно в видимой области спектра, что позволяет проведение оптических измерений.

Вместо стекла в качестве подложки СЭ возможно применение ряда различных материалов: кремний, германий, оксиды титана, магния, бериллия, алюминия, фарфор, стеклокерамика, титановая керамика и другие [13, 39, 108, 109]. Хорошей заменой может служить металлическая фольга с изолирующим покрытием (например, анодированный алюминий). Металлическая подложка, являясь достаточно прочным и пластичным материалом, обладает малой толщиной (массой), состоит из химически однородного материала, не содержащего неконтролируемых примесей щелочных металлов. Кроме того, возможно направленное введение примесей щелочных металлов при нанесении как тыльного контакта, так и поглощающего слоя для подбора их оптимальной концентрации и повышения КПД СЭ на основе пленок Cu(In,Ga)Se_2 (табл. 7).

[Введите текст]

Таблица 7

Эффективность Cu(In,Ga)Se_2 солнечных элементов на различных материалах подложки [107]

Материал подложки	Al	Al на Na-сод. стекле	SiO_2 на Na-сод. стекле	Al+30 Å NaF	Al+200 Å NaF	Al+400 Å NaF	Na-сод. стекло	Na-сод. стекло +30 Å NaF
КПД, %	10,3	9,2	10,9	12,5	15,5	15,2	14,7	14,5

Ключевой проблемой подготовки подложек является их предварительная очистка и сохранение до нанесения слоев СЭ. Любое загрязнение на поверхности приводит к плохой адгезии наносимых на нее слоев, что сказывается на КПД СЭ. В качестве операций очистки возможны:

- химическая обработка жирорасщепляющими веществами и травление загрязненной поверхности слабыми травителями с последующей промывкой дистиллированной водой;
- ультразвуковая обработка;
- плазменное травление верхней загрязненной поверхности (производится перед ионно-плазменным напылением).

Для защиты очищенных подложек от последующего загрязнения целесообразно применение покрытий, которые, застывая, образуют защитную пленку, легко удаляемую термической обработкой перед нанесением слоев СЭ.

1.4.2. Тыльный контакт

Тыльный контакт для СЭ на основе CIS или родственных материалов традиционно представляет собой тонкий (0,5 мкм) слой Мо, нанесенный ионно-плазменным напылением. Обычно Мо наносят в два слоя: нижний слой толщиной около 0,1 мкм с повышенным удельным сопротивлением (≈ 60 мОм/см) и хорошей адгезией к стеклу, и верхний слой с низким удельным сопротивлением (≈ 10 мОм/см) [92]. Технология нанесения Мо достаточно хорошо отработана. Поэтому значительное улучшение параметров СЭ со стороны тыльного контакта может быть достигнуто только за счет исследования новых материалов с хорошим омическим контактом к поглощающему слою [109]. Выбор металла для тыльного контакта осуществляется в соответствии со следующими требованиями:

- возможность омического контакта с полупроводником p -типа проводимости, для чего необходимо выполнение [108]:

$$A_{\text{мет}} > A_{\text{пп}}, \quad (82)$$

где $A_{\text{пп}}$ - работа выхода полупроводника; $A_{\text{мет}}$ - работа выхода металла (рис. 39);

- низкое удельное сопротивление;
- достаточно высокая температура плавления, чтобы избежать смешивания с поглотителем во время термической обработки;
- химическая устойчивость к наносимым веществам (особенно к селену и сере).

Преимущественное применение Мо обусловлено его хорошей адгезией к стеклянным подложкам и приемлемыми электрическими свойствами. Однако последние опыты по использованию в качестве

тыльного контакта Ni и Ni-Mo [110] показали целесообразность дальнейших исследований по усовершенствованию тыльного контакта с целью повышения КПД СЭ за счет замены Mo одним из них. Установлено [111], что Ni и Au имеют меньшее контактное сопротивление, чем Mo ($0,6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ против $5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$), а их отжиг в атмосфере H_2 позволяет снизить эту величину до $0,02 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ [111]. Хорошие омические контакты с CIS согласно [112] образуют также Ag и Al. Также отмечается [111] улучшение омического контакта перед нанесением поглощающего слоя обработкой в различных средах ($\text{KCN}/\text{H}_2\text{O}$, $\text{Br}_2/\text{CH}_3(\text{OH})$, $\text{KCN}/\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2/\text{CH}_3(\text{OH})$) и его ухудшение после термообработки на воздухе.

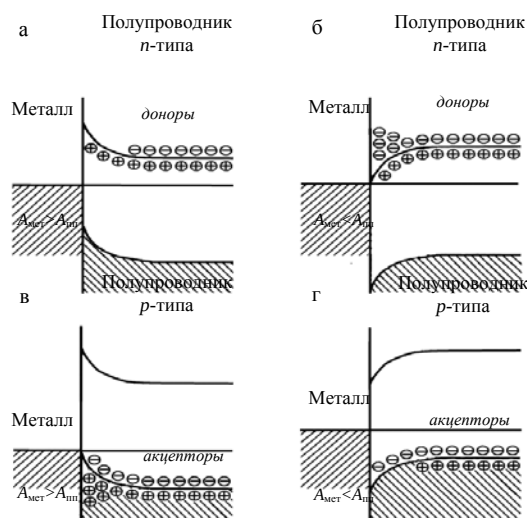


Рис. 39. Энергетические диаграммы контакта металла с полупроводником: а – выпрямляющий контакт металл – полупроводник *n*-типа; б – омический контакт металл – полупроводник *n*-типа; в – омический контакт металл – полупроводник *p*-типа; г – выпрямляющий контакт металл – полупроводник *p*-типа

1.4.3. Поглощающий слой

1.4.3.1. Особенности кристаллической и зонной структуры соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$. Полупроводники $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ относятся к полновалентным четырехэлектронным соединениям и являются ближайшими электронными и кристаллографическими аналогами полупроводников $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [113–115]. Данные соединения с химической формулой, отвечающей природному минералу CuFeS_2 (халькопирит), особый интерес как полупроводники привлекли внимание в 50-е годы XX века [115].

Элементарную ячейку полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ можно представить как удвоенную по высоте элементарную ячейку

сфалерита (цинковая обманка) [103, 104]. Она содержит восемь атомов, т.е. две формульные единицы. Как и в решетке сфалерита, атомы металлов (2 атома I группы и 2 атома III группы) образуют правильный тетраэдр, в центре которого находится атом халькогена (рис. 40).

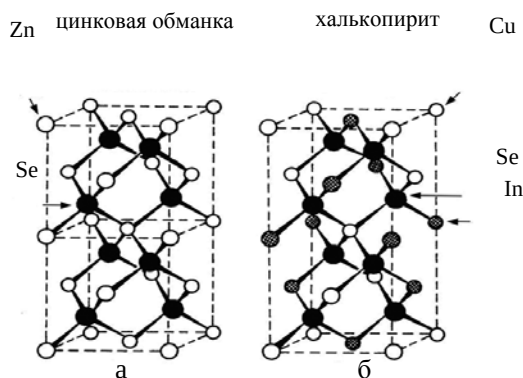


Рис. 40. Структура сфалерита (а) и халькопирита (б)

Кристаллическая структура халькопирита относится к пространственной группе $D_{2d}^{12}(\bar{14}2d)$ и является сверхрешеткой структуры сфалерита. Разупорядочение атомов I и III групп в катионных подрешетках тройных полупроводников приводит к изменению симметрии с тетрагональной на кубическую и, соответственно, к повышению категории симметрии со средней на высшую. Соединения $A^I B^{III} C^{VI}_2$ по сравнению с $A^{II} B^{VI}$ обладают структурными особенностями [103, 104]:

- структура халькопирита содержит две катионные подрешетки, что приводит к различным длинам химических связей между атомами металлов (А и В) с одной стороны и атомами халькогена с другой, т.е. $l_{AC} - l_{BC}$;
- в идеальной тетрагональной ячейке халькопирита осевое отношение $c/a = 2,0$. Однако из-за различия размеров двух типов катионов в кристалле возникают два типа анионных тетраэдров, центрированных катионами большего и меньшего размеров. В результате кристаллическая решетка приобретает тетрагональное искажение, определяемое параметром $\delta = (1 - c/2a) \cdot 100 \%$;
- анионы VI группы в решетке халькопирита смещаются из идеальных положений в тетраэдре $(1/4, 1/4, 1/8)$, характерных для решетки сфалерита, на величину $\sigma_x = (4x - 1) \times 100$, где x – позиция аниона.

В решетке халькопирита атомы элементов размещены в следующих позициях:

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

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

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

В виду того, что атомы III группы имеют искаженное тетраэдрическое окружение анионов, предполагая идеальность тетраэдров III-VI₂, позиция аниона x однозначно определяется параметрами решетки a и c :

$$x = 1/2 - (c^2/32a^2 - 1/16)^{1/2}. \quad (83)$$

Расчет величины x для кристаллов соединений A^IB^{III}C^{VI}₂ обнаруживает расхождение с экспериментальными данными [116, 117], которое объясняется участием d -электронов атома I группы в образовании химической связи.

Основная особенность кристаллографического строения соединений A^IB^{III}C^{VI}₂ состоит в том, что кристаллы обладают в большинстве случаев сжатой вдоль оси четвертого порядка кристаллической решеткой. Среди более 30 соединений этого класса имеются лишь три представителя с деформацией элементарной ячейки халькопирита противоположного знака, т.е. с естественным тетрагональным растяжением. К этим соединениям относятся медно-индиевые халькогениды CuInC^{VI}₂, где C^{VI} – S, Se, Te. По-видимому, природа катионов Cu и In, а также особенности тетраэдрического окружения этих атомов в структуре халькопирита оказывают первостепенное влияние на тетрагональное искажение. Силы межатомного взаимодействия определяют кристаллографическое строение полупроводников A^IB^{III}C^{VI}₂, механизм роста, огранку и гибитус монокристаллов. В случае свободного роста кристаллов наиболее развитой оказывается плоскость (112), имеющая наименьшую поверхностную энергию.

Особенности кристаллического строения обуславливают усложнение энергетической зонной структуры тройных соединений при переходе от структуры сфалерита к структуре халькопирита. Теоретические расчеты, проведенные на основе теории групп [118, 119], показывают, что понижение симметрии кристаллической решетки приводит к следующим изменениям зонной структуры полупроводников A^IB^{III}C^{VI}₂:

- зона Бриллюэна халькопирита, помещенная в пространство волновых векторов сфалерита, оказывается в 4 раза меньше зоны Бриллюэна сфалерита;
- количество энергетических уровней в халькопирите в 4 раза больше, чем в сфалерите;
- некоторые уровни, вырожденные в сфалерите, расщепляются в результате разложения неприводимых представлений пространственной группы $F43m$ по неприводимым представлениям группы халькопирита $I42d$;
- законы дисперсии энергетических зон изменяются в окрестности критических точек зоны Бриллюэна халькопирита.

Согласно теоретическим моделям расчета зонной структуры [118–128], учитывающим p - d -гибридизацию, спин-орбитальное Δ_{SO} и кристаллическое расщепление Δ_{CF} валентной зоны может быть представлено линейной суммой вкладов p - и d -уровней:

$$\Delta_{CF} = 1/2(E_1 + E_2) - 1/2[(E_1 + E_2)^2 - 6E_1E_2]^{1/2}, \quad (84)$$

$$\Delta_{SO} = 1/2(E_1 + E_2) + 1/2[(E_1 + E_2)^2 - 6E_1E_2]^{1/2}, \quad (85)$$

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

В этом случае теория позволяет объяснить ряд особенностей зонной структуры, а именно то, что в соединениях $A^I B^{III} C^{VI}_2$ значения ширины запрещенной зоны E_g и величины спин-орбитального расщепления Δ_{SO} , полученные экспериментально, оказываются значительно ниже (разница в E_g составляет $\sim 1,6$ эВ), чем в бинарных аналогах $A^{II} B^{VI}$. Важно отметить, что теоретически рассчитанные значения E_g и Δ_{SO} без учета влияния d -уровней металла I группы сильно отличаются от экспериментальных данных. В рамках p - d -взаимодействия можно объяснить существование тонкой сильно поляризованной (при наблюдении поляризации для случая, когда электрический вектор $\mathbf{E}$ параллелен или перпендикулярен оптической оси кристалла) структуры в оптических спектрах в области энергий 3 – 4,5 эВ, определяемой электронными переходами в зону проводимости с валентных d -уровней, расщепленных кристаллическим полем решетки.

Изучение кристаллического и спин-орбитального расщепления валентной зоны соединений $A^I B^{III} C^{VI}_2$ модуляционными оптическими методами [103, 129–134] показало хорошее соответствие квазикубической модели для прямозонных соединений с решеткой халькопирита. Однако кристаллы $CuInSe_2$ с аномальной по сравнению с большинством трехкомпонентных полупроводников деформацией тетрагональной решетки проявляют противоположную другим халькопиритам зависимость

оптических переходов от поляризации излучения [135, 136]. На рис. 41 представлена модель энергетической зонной структуры соединений $A^I B^{III} C^{VI}_2$, объясняющая обнаруженные особенности, и схема оптических переходов, полученная из поляризационных измерений спектров электроотражения [120–122].

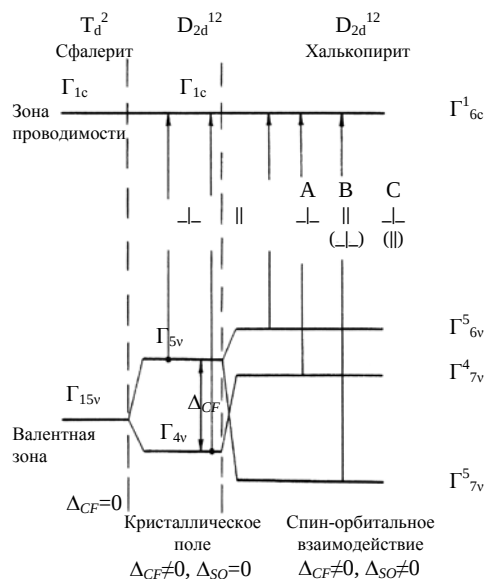


Рис. 41. Энергетическая зонная структура соединения $CuInSe_2$ в рамках квазикубической модели и правила отбора межзонных оптических переходов в центре зоны Бриллюэна

При переходе от структуры сфалерита к структуре халькопирита валентная зона сфалерита с симметрией Γ_{15} расщепляется в халькопирите некубическим кристаллическим полем на невырожденный уровень Γ_4 и лежащий выше двукратно вырожденный уровень Γ_5 , энергетический зазор между которыми равен $\Delta_{CF} = E_v(\Gamma_5) - E_v(\Gamma_4)$. Величина Δ_{CF} определяется тетрагональным искажением элементарной ячейки халькопирита:

$$\Delta_{CF} = -b(1 - c/2a), \quad (86)$$

где b – потенциал деформации ($\sim 1,0$ эВ), c и a – параметры элементарной ячейки.

Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет уровень валентной зоны Γ_5 в структуре халькопирита на два уровня с симметрией Γ_6 и Γ_7 .

Энергетическое положение уровней Γ_7 относительно Γ_6 в модели Хопфилда определяется выражением [97]:

$$E_{1,2} = 1/2(\Delta_{SO} + \Delta_{CF}) \pm 1/2[(\Delta_{SO} + \Delta_{CF})^2 - 8/3\Delta_{SO}\Delta_{CF}]^{1/2}. \quad (87)$$

Таким образом, учет некубического кристаллического поля и спин-орбитального взаимодействия приводит к расщеплению максимума

валентной зоны в центре зоны Бриллюэна (точке Γ) на три подзоны, соответствующие представлениям Γ_6 , Γ_7 и Γ_7 .

В соответствии с квазикубической моделью Хопфилда (без учета спин-орбитального расщепления) переходы из валентной зоны Γ_4 в зону проводимости Γ_1 разрешены для поляризации $E \parallel C$, а переходы $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_1$ – для поляризации $E \perp C$. С учетом спин-орбитального взаимодействия, как было показано выше, валентная зона Γ_5 расщепляется на Γ_7 и Γ_6 , а правила отбора по поляризациям несколько смягчаются (рис. 41).

Наличие двух типов катионов и различных гетеросвязей ионов в решетке, а также широкая область гомогенности соединений обуславливают некоторые особенности их электрических свойств. Попытки получить кристаллы с нужными электрическими свойствами путем примесного легирования не привели к существенному прогрессу. Превалирующее влияние на электрические характеристики полупроводников $A^I B^{III} C^{VI}_2$, как и соединений $A^{II} B^{VI}$, оказывают собственные точечные дефекты. Комплексные исследования некоторых соединений $A^I B^{III} C^{VI}_2$ по легированию собственными дефектами позволили не только изменять концентрацию носителей заряда в широких пределах ($10^{13} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$), но и решить проблему управления типом проводимости [103, 115, 137]. Понимание закономерностей образования точечных дефектов в кристаллах и пленках позволяет не только управлять свойствами полупроводников, но и оптимизировать технологические способы их получения. Следует отметить, что механическая прочность материалов этого класса, оцениваемая по измерениям микротвердости, оказывается в два раза выше, чем у соединений $A^{II} B^{VI}$ [138]. Это, вероятно, обусловлено переходом к более ковалентному типу химической связи в решетке халькопирита.

1.4.3.2. $CuInSe_2$ и родственные материалы. Поликристаллический слой из $CuInSe_2$ или родственных материалов ($CuGaSe_2$, $Cu(In,Ga)Se_2$, $CuInS_2$, $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$) p -типа проводимости является основой СЭ, осуществляя поглощение падающего света и генерацию носителей заряда. Толщина поглощающего слоя варьируется от 1,5 до 4 мкм, но чаще всего составляет 2,5 – 3 мкм. Показано, что КПД СЭ на основе этих материалов является максимальным при преимущественной ориентации кристаллитов в пленке в направлении $[110]$, меньший КПД – при ориентации в направлениях $[112]$ и $[220/204]$ [92, 93].

В табл. 8 приведены некоторые свойства различных полупроводников наряду с $A^I B^{III} C^{VI}_2$.

Исследования показали [92, 93, 104, 106], что электрические свойства и фазовый состав тонких пленок в значительной мере определяются соотношениями компонентов соединения (Cu/In , $Cu/(In+Ga)$, In/Ga , S/Se и т.д.), что делает исключительно важным их контроль в процессе синтеза

пленок. В случае избытка меди в пленке образуются селениды меди (Cu_2Se и CuSe), шунтирующие полупроводниковый слой CuInSe_2 (рис.42). В случае избытка индия на поверхности CIS происходит образование новой фазы CuIn_3Se_5 с упорядоченной дефектной структурой (ODC – ordered defect compound) и шириной запрещенной зоны $\sim 1,3$ эВ [82], обладающей проводимостью n -типа, или даже CuIn_5Se_8 .

Таблица 8

Кристаллическая структура и свойства полупроводников [92, 103, 138–147]

Полупро- водник	Тип решетки	a , c , $\text{\AA}$	E_g , эВ	μ_p , $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	μ_n , $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
Ge	алмаза	5,657	0,80	3900	1900
Si	алмаза	5,431	1,12	1500	600
Sn	алмаза	6,489	0,08	–	–
SiC	цинковой обманки	4,358	3	400	50
AlSb	цинковой обманки	6,136	1,63	200	420
BN	цинковой обманки	3,615	7,5	–	–
BP	цинковой обманки	4,538	6	–	–
GaN	вюрцита	3,186 5,176	3,5	–	–
GaSb	цинковой обманки	6,096	0,67	4000	1400
GaAs	цинковой обманки	5,653	1,43	8500	400
GaP	цинковой обманки	5,451	2,24	110	75
InSb	цинковой обманки	6,479	0,16	78000	750
InAs	цинковой обманки	6,059	0,33	33000	460
InP	цинковой обманки	5,869	1,29	4600	150
CdS	вюрцита	4,16 6,756	2,42	300	50
CdSe	цинковой обманки	6,05	1,7	800	–
ZnO	цинковой обманки	4,58	3,2	200	–
ZnS	цинковой обманки	5,42	3,6	165	–

ZnSe	цинковой обманки	5,669	2,7	–	–
PbS	кубическая	5,935	0,41	600	700
PbTe	кубическая	6,46	0,32	6000	4000
CuInS ₂	цинковой обманки	5,523 11,12	1,55	300	15
CuInSe ₂	цинковой обманки	5,782 11,12	1,04	320	10
CuInTe ₂	цинковой обманки	6,179 12,36	0,96	200	20
CuGaSe ₂	цинковой обманки	–	1,68	–	–
CuAgSe ₂	цинковой обманки	6,09	1,33	–	–
CuGaS ₂	цинковой обманки	5,37	2,4	–	–

Наилучшую эффективность имеют СЭ с поглощающим слоем, в котором атомные соотношения Cu и In составляют $0,86 \leq \text{Cu/In} \leq 0,96$ [93].

При внедрении в CuInSe₂ Ga или S происходит искажение кристаллической решетки и энергетических характеристик в соответствии с новым элементарным составом (рис. 43) [93].

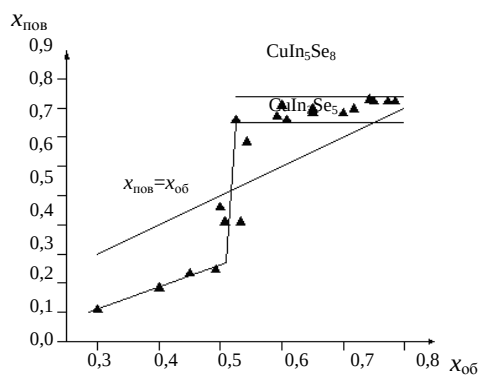


Рис. 42. Соотношения между поверхностным и объемным составом тонких пленок Cu(In,Ga)Se_2 : $x_{\text{пов}} = (\text{In} + \text{Ga}) / (\text{Cu} + \text{In} + \text{Ga})$ — на поверхности пленки; $x_{\text{об}} = (\text{In} + \text{Ga}) / (\text{Cu} + \text{In} + \text{Ga})$ — в объеме пленки [92]

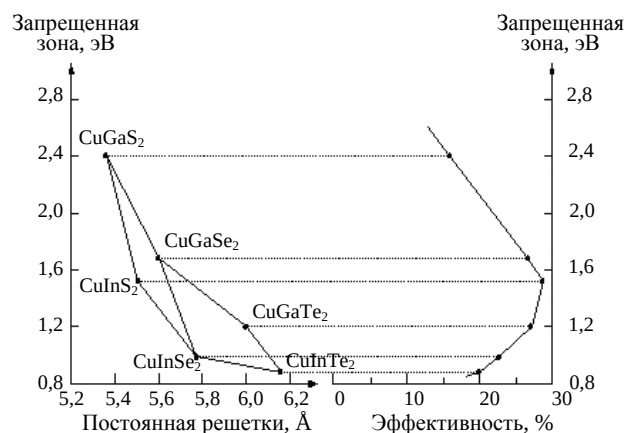


Рис. 43. Физические характеристики полупроводниковых материалов $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se,Te})_2$ и соответствующие теоретические значения КПД СЭ на их основе

Это приводит к изменению плотности поверхностных и внутренних состояний, удельного сопротивления и, соответственно, изменению формы потенциального барьера в области гетероперехода. Наиболее ярко искажение энергетических характеристик при добавках Ga и S проявляется в изменении ширины запрещенной зоны [80, 92, 93]. Поэтому в случае твердых растворов $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) и $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ (CISS) возможно создание тонких пленок с изменяемой по глубине слоя шириной запрещенной зоны, что является перспективным способом повышения КПД СЭ. Так, внедрение Ga в CIS приводит к образованию у тыльного контакта области с повышенной шириной запрещенной зоны, что увеличивает напряжение холостого хода и создает ускоряющее поле для неосновных носителей, сокращающее рекомбинационные потери.

Взаимодействие кислорода с материалом фотоактивного слоя является одним из механизмов изменения характеристик оптоэлектронных устройств [8, 38, 54, 59]. Пока не до конца изучен механизм воздействия на тонкие пленки CIGS добавок натрия и кислорода, возникающих за счет диффузии натрия из стеклянной подложки и окисления поверхности на воздухе. Однако установлено [93], что эти явления оказывают влияние на КПД СЭ. Например, отжиг пленок CIS на воздухе приводит к уменьшению их поверхностного сопротивления за счет выравнивания поверхности и «залечивания» дефектов [81, 148–152]. Внимание к таким исследованиям связано с показанной возможностью повышения эффективности СЭ CdS/CIGS на 15–20 % путем термообработки на воздухе [81]. Кроме того, по данным «Boeing Space Co.», в тонкопленочных СЭ на основе CIS проявляется эффект «самоотжига»: при длительном пребывании на воздухе при комнатной температуре (в течение двух-трех недель) их параметры улучшаются [152, 153].

Экспериментальные результаты показывают, что (1) непосредственное химическое окисление СЭ, включающих слои CIS, например в NaOH или в KMnO_4 , приводит к такому же эффекту, как и термическая обработка на воздухе, (2) окисление является квазиобратимым. Повышение КПД при отжиге на воздухе и его обратимость при вакуумном отжиге может объясняться адсорбцией и десорбцией кислорода поверхностью границ зерен. Однако механизм этого процесса до конца не выявлен, а экспериментальные данные противоречивы [81, 92, 106, 149–151]. В работе [151] по изучению воздействия кислорода на параметры пленок CIS сообщается об образовании фазы In_2O_3 , которая, по мнению авторов, обуславливает изменения электрических и оптических характеристик приборов.

1.4.3.3. *Способы синтеза пленок $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$* . Способ получения пленок, как правило, оказывает существенное влияние на их свойства и стоимость. Мы рассмотрим некоторые, обеспечивающие наилучшие результаты при создании СЭ. Независимо от метода осаждения поглощающая пленка высокоэффективных СЭ на основе $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ должна

- иметь гладкую поверхность и низкую пористость;
- состоять из крупных зерен, имеющих структуру халькопирита и несколько обедненных медью с тем, чтобы на поверхности образовалось соединение с упорядоченными вакансиями (OVC – ordered vacancy compound).

Также нежелательно присутствие дополнительных фаз, особенно фазы Cu_{2-x}Se , поскольку она имеет очень высокую проводимость, что приводит к большим значениям темновых токов. Основной проблемой синтеза пленок является контроль элементного состава. В настоящее время лучшие образцы получают двумя методами:

- одновременное соиспарение компонентов соединения (с или без последующего отжига);
- нанесение металлических слоев Cu-In-Ga с последующей селенизацией в селенсодержащих парах (H_2Se или элементарный Se).

Однако технология промышленного производства тонких пленок многокомпонентных соединений меди ($\text{Cu-B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$) не разработана. Основной проблемой является получение высококачественной пленки поглощающего слоя с помощью простого и воспроизводимого метода. Для получения таких пленок испытывались различные методы: вакуумного осаждения [81, 93, 154–157], высокочастотного распыления [81, 93, 158], химического осаждения [81, 159], пульверизации с последующим пиролизом [81, 160], электроосаждения [81, 93, 161], двухступенчатой селенизации металлических слоев Cu-In-Ga в атмосфере H_2Se [81, 93, 160]. Метод, пригодный для промышленного внедрения, должен удовлетворять экономическим и экологическим критериям, обеспечивать качество материала (оптимальный элементный состав, структуру халькопирита,

необходимые тип проводимости, удельное сопротивление, размер зерна и т.д.).

Соиспарение. Метод заключается в одновременном нанесении на подложку всех элементов соединения. Причем возможен как одностадийный, так и двухстадийный процесс, что определяется температурой подложки во время нанесения элементов [80, 81, 93, 162].

При нанесении пленок CuInSe_2 одностадийным соиспарением элементы соединения наносятся прямым осаждением на разогретую подложку (рис. 43), где за счет спонтанных неконтролируемых реакций образуется многокомпонентное соединение [80]. При этом осаждение может осуществляться термическим испарением, из молекулярных либо ионных пучков, дуговым испарением [80, 100, 162]. Технологически данный процесс наиболее выгоден, т.к. требует проведения всего одной операции и обеспечивает наибольший КПД (19,2 % для СЭ с CIGS поглотителем [163]). Осаждение часто выполняется в условиях сверхвысокого вакуума с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE). Процесс, разработанный US National Renewable Energy Laboratory (NREL) включает первое осаждение $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ при относительно низкой температуре подложки (около 300 – 350 °C), затем следует последовательное испарение Cu и Se при более высокой температуре (500 – 560 °C) с тем, чтобы получить обогащенную медью пленку CIGS. После осаждения еще некоторого количества $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ в конечном результате получаея несколько обедненная медью пленка. Обработка в парах селена выполняется в процессе охлаждения. Отношение $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ обычно изменяется по толщине пленки. Поскольку E_g CGS (CuGaSe_2) больше, чем E_g CIS, плавное изменение содержания Ga приводит к плавному изменению E_g примерно от 1,1 до 1,2 эВ, что улучшает разделение фотогенерированных носителей заряда и уменьшает рекомбинацию на тыльном контакте. В лаборатории NREL для СЭ с рекордным КПД отношение $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) \approx 0,30$ вблизи тыльного Мо контакта и $\approx 0,25$ на поверхности пленки.

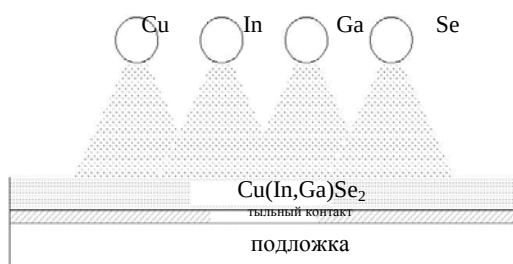


Рис. 44. Получение тонких пленок $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ одностадийным соиспарением

Однако при реализации данного метода возникают следующие трудности:

- необходимость точного контроля скорости осаждения составных элементов для получения соединения заданного состава ;
- ухудшение параметров при увеличении площади наносимых пленок. При нанесении на поверхности большой площади необходимо увеличение размеров источников, что затрудняет контроль скорости осаждения, или равномерное движение подложки с невысокой скоростью, что усложняет технологию.

Двухстадийное соиспарение [81, 93] на первой стадии предусматривает нанесение всех элементов на холодную подложку (соиспарение), а на второй стадии – высокотемпературное воздействие с целью получения требуемого соединения (отжиг), поэтому данный процесс называют соиспарением с последующим отжигом. На первой стадии процесса возможно нанесение элементов не в едином цикле, а последовательно, слоями, при этом по толщине слоев можно судить о количестве нанесенного вещества. Это позволяет приблизиться к заданным соотношениям элементов без сложной системы одновременного контроля скоростей осаждения всех элементов. На второй стадии слои отжигаются в течение нескольких минут при температурах 450 – 550 °С в вакууме или газе, причем время термообработки может быть оптимизировано путем контроля сопротивления нанесенных слоев. При термообработке возможно испарение части селена. Поэтому требуется нанесение избыточного количества селена или отжиг в селенсодержащей атмосфере (пары селена [164] либо смесь H_2Se -Ar [165]).

Несмотря на преимущества данного метода в создании высококачественных пленок небольших площадей, применение соиспарения для получения пленок больших площадей вызывает проблемы, т.к. требует строгого контроля потоков пара с тем, чтобы получить заданные свойства пленки (состав, текстура и электрические характеристики). Поэтому КПД СЭ большой площади и СМ значительно ниже КПД элементов малой площади [162]. Например, эффективность, о которой сообщалось «Matsushita», составляла 12,6 % для субмодуля площадью 81,54 см² [85, 86] по сравнению с 19,2 % для ячейки малой площади [163]. Более того, сложное и дорогостоящее оборудование в сочетании с высокими температурами осаждения и неполным использованием исходных материалов определяют сложность метода соиспарения и его высокую стоимость [162].

Испарение соединений. В качестве исходных материалов для испарения можно также использовать бинарные, тройные и даже четверные соединения [80, 81, 93, 157, 158, 166–169]. Этот подход более прост, т.к. такой процесс легче контролировать, чем соиспарение из элементарных источников – при условии, что соединения не разлагаются

при нагреве, в результате чего состав пленки будет отличаться от состава источника. Однако очень часто в ходе техпроцесса стехиометрия нарушается (по крайней мере, за счет потери Se). В этом случае требуется наличие во время осаждения атмосферы, содержащей Se, и/или отжиг пленки после ее осаждения. Разложения можно избежать очень быстрым нагревом до достаточно высоких температур так, чтобы испарить материал до его разложения. Такой подход используется, например, во взрывном испарении [164, 168, 169] и связанных с ним методов.

Р.Кристенсен и др. [162, 166] получали пленки CIS взрывным распылением мишени, спрессованной из частиц размером 25 – 60 мкм и отожженной в течение 1,5 ч. В качестве подложек использовалось стекло «Corning glass» и стекло с ИТО-покрытием. Испарение проводилось при давлении 10^{-5} Торр, температуре испарителя 1450 °C и скорости осаждения $420 \text{ Å} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура подложки выбиралась таким образом, чтобы конденсируемый слой имел состав, близкий к стехиометрии. При низкой температуре формировались пленки с дефицитом меди. При слишком высокой температуре наблюдалось разбрызгивание частиц и утоньшение формируемого слоя. Структурные и электрические свойства пленок зависели от температуры подложки и температуры испарителя. Пленки стехиометрического состава со структурой халькопирита формировались лишь при температуре подложки $T_{\text{п}} = 490 \text{ °C}$. Однако наряду с основной фазой присутствовали кубическая фаза сфалерита и бинарные соединения CuSe, CuSe₂, In₂Se₃. Недостатком метода является неконгруэнтный массоперенос вещества, обусловленный его диссоциацией при высоких температурах испарителя. Определен интервал температур подложки (420 – 445 °C), ниже которого осаждаемый слой всегда имеет *n*-тип проводимости, а выше которого – *p*-тип. Сделан вывод, что изменение типа проводимости обусловлено реиспарением индия при высоких температурах подложки.

Парк и др. [167] получали двойные слои In_{*x*}Se(*x*~1)/Cu₂Se из источников In₂Se₃ и Cu₂Se при комнатной температуре и отжигали их в парах Se при 550 °C с тем, чтобы получить однофазные пленки CIS, обогащенные Cu и Se. После отжига небольшое количество In₂Se₃ и Se осаждали на поверхность пленки при комнатной температуре с целью получения слоя CuIn₃Se₅. Эффективность СЭ в 5,4 % была достигнута на структуре Ag/n-ZnO/i-ZnO/CdS/CuIn₃Se₅/CuInSe₂/Mo. КПД удалось повысить до 9,6 % за счет модификации процесса, при которой Se соиспаряли с In₂S₃ на начальной стадии при температуре подложки 150 °C. Затем, при испарении Cu₂Se, температура подложки повышалась до 440 °C, что также использовалось при последующем отжиге в парах Se (в течение 10 мин.). После чего получали поверхностный слой, обедненный Cu, путем испарения небольших количеств In₂Se₃ и Se. В результате последовательного «квазивзрывного испарения» In₂S₃ и Cu₂Se на ненагретые подложки и последующего отжига при 500 °C в атмосфере Ar в

течение 1 ч были получены однофазные пленки CIS со структурой халькопирита, неупорядоченной ориентацией и *p*-типом проводимости. В свою очередь, в результате испарения смеси $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ таким же методом и последующего отжига при 400 °C образовывались однофазные пленки CIS с ориентацией [112]. Пленки, полученные испарением смеси In_2Se_3 и Cu_2Se , сильно обеднены Cu и обладают *n*-типом проводимости, поскольку испарение In_2Se_3 сопровождается менее интенсивным испарением Cu_2Se .

Кленк и др. получали пленки CIS, CGS и CIGS из порошков CIS и CIGS и их смесей при температуре подложки в интервале от комнатной до 350 °C как термическим напылением, так и взрывным испарением [170–172]. В обоих случаях полученные пленки были обеднены Se, если испарение не проводилось в селенсодержащей атмосфере. Пленки отжигали в парах Se при высоких температурах вплоть до 550 °C. В результате термического испарения в случае, когда температура подложек составляла от 200 до 300 °C, были получены однородные плотные пленки. Толщина пленок (1,5 мкм) и их состав были примерно постоянны на площади $10 \times 10 \text{ см}^2$. Наблюдается значительное различие между кинетикой образования пленок CIS и CIGS: образование однофазных пленок CIGS требует температуры реакции свыше 500 °C, тогда как однофазные пленки CIS были получены уже при температуре 350 °C, причем при более высоких температурах никакого заметного улучшения не наблюдалось. Более того, однофазные пленки CIGS получались лишь при содержании Ga в пленке ниже 6 ат. % [170]. КПД СЭ свыше 10 % была достигнута на поглотителях CIGS, тогда как соответствующие значения для тройных поглотителей были ниже: 3–4 % для CGS и 6 % для CIS. Температура подложки не оказывала заметного влияния на состав пленок, полученных взрывным испарением. Согласно данным рентгеновских исследований при $T_{\text{п}} \geq 200 \text{ °C}$ наблюдаются пики CIS и Cu_7In_4 и несколько неидентифицированных пиков. Отжиг пленок при 350 °C приводит к образованию CIS, Cu_7In_4 и In_2Se_3 . Установлено, что оптимальными условиями формирования пленок CIS являются: $T_{\text{п}} = 250 \text{ °C}$ и последующий отжиг при 350 °C в течение 3–4 ч, ведущий к получению однофазных пленок со структурой халькопирита.

Масс-спектроскопические исследования испарения однофазного порошка CIS свидетельствуют, что в потоке пара содержатся Se, Cu, In, InSe, In_2Se_3 , InSe_2 [81, 162]. В связи с несогласованным испарением компонентов происходит смещение состава от стехиометрии и формируется многофазная пленка с дефицитом селена и меди. Модифицированный метод резистивного испарения с использованием сдвоенного испарителя позволяет предотвратить потери халькогена в процессе осаждения. Применение сдвоенного испарителя с резистивным нагревом, в один из тиглей которого помещают однофазный CIS, а в другой халькоген, позволило получить высококачественные однофазные

пленки CIS с типом проводимости, регулируемым изменением парциального давления халькогена. Однако электрические свойства пленок существенно зависели от условий осаждения и температуры подложки ($T_n = 220 - 400$ °C). Для получения в пленках необходимого соотношения Cu/In навеска CIS должна испаряться полностью (при неполном испарении в синтезированном слое присутствует Cu_xSe). Существенным недостатком метода является малый размер зерна полученных слоев и очень низкая воспроизводимость.

Селенизация металлических предшественников (прекурсоров). Основная технологическая сложность при одностадийном получении пленок CIGS заключается в необходимости нанесения Se в строгом стехиометрическом соотношении с металлами. В двухстадийном процессе селенизации Cu, In, Ga могут наноситься на подложки различными хорошо отработанными способами (термическое и ионно-плазменное напыление, электроосаждение), с последующим отжигом в селеносодержащих парах, что технологически ненамного сложнее двухстадийного соиспарения. Основную сложность такого процесса представляет селенизация [80, 81, 93, 160, 162].

Метод двухэтапной селенизации включает два технологических цикла: 1 – послойное напыления элементов Cu, In, Ga, Se (либо бинарных соединений), 2 – их селенизация. Основные преимущества такого подхода состоят в возможности получения слоев большой площади с однородным составом и одинаковой толщиной. Также возможно использование промышленных методов, как на стадии напыления, так и на стадии селенизации. Для получения слоев металлов используются различные модификации методов вакуумного испарения, электроосаждения и т.п. Слои металлов осаждаются либо одновременно в едином цикле, либо в определенной последовательности. Селенизация проводится в замкнутом или квазизамкнутом объеме в атмосфере, содержащей H_2Se+Ar или $Ar+Se$. Состав синтезируемых слоев задается толщиной напыленных слоев, а также временем и температурой отжига [140, 172–180].

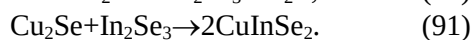
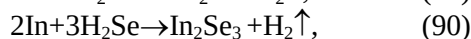
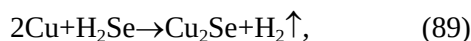
Пленки CIGS с содержанием $Ga/(Cu+In) = 0,2 - 0,4$ получены авторами работы [174] селенизацией слоев Cu, In, Ga, Se в атмосфере паров Se. На основе пленки с $Ga/(Cu+In) = 0,25$ создан СЭ эффективностью 12,3 %. Слои осаждались методом согласованного испарения на подложки стекло/Мо при $T_n = 20 - 200$ °C. Процесс селенизации проводился в том же объеме при температуре 400 – 500 °C в течение 60 мин. На основании исследования зависимости фазового состава от режимов осаждения и селенизации авторы предложили модель образования пленки CIS или CIGS. Формирование однофазного соединения CIS происходит в результате взаимодействия фаз $Cu_{11}In_9$ и $InSe$ при температуре свыше 150 °C:



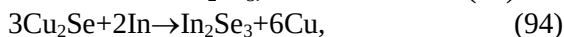
при ограничении потерь In (в виде летучего соединения In_2Se) за счет избыточного давления Se. По их заключению главным фактором, определяющим качество пленок, является контроль содержания Se на обеих стадиях процесса.

Авторы [162, 176] также подчеркивают необходимость наличия стабильной фазы $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$ для формирования пленок CIGS высокого качества. Однако ключевой проблемой двухэтапного метода селенизации является потеря In и Ga в связи с образованием летучих фаз. Показано, что на первоначальном этапе в смеси фаз присутствуют летучие фазы In_2Se и Ga_2Se , которые испаряются из расплава, что приводит обогащению верхнего слоя медью. Для предотвращения потерь In и Ga применяется напыление многослойных структур (Ga/Se/In/Cu/Ga/Se , In/Ga/Cu/Se/In) с избытком In и Ga, а также различные температурные режимы селенизации [172–180]. Однако проблема неомогенности и сегрегации фаз в полученных слоях требует дальнейших исследований.

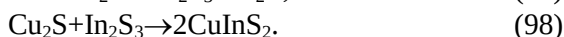
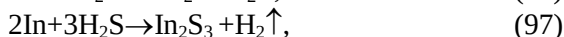
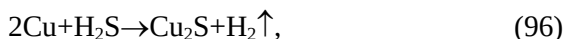
Селенизация производится двумя способами: взаимодействие с H_2Se или с элементарным Se. В соответствии с этим выделяют селенизацию в селеноводороде и в парах селена. При взаимодействии Cu и In с H_2Se протекают реакции:



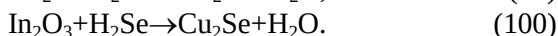
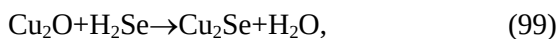
При взаимодействии металлов с Se:



Селенизация в H_2Se химически более выгодный процесс, так как оба металла реагируют с H_2Se напрямую (при селенизации в парах Se прямая реакция между In и Se возможна только в расплаве этих веществ). Первоначально наносятся прекурсоры Cu-In одним из стандартных методов. Затем они помещаются в вакуумную камеру, где подвергаются воздействию H_2Se в смеси с инертным газом (как правило, используется смесь H_2Se -Ar, содержащая 10 – 15 % H_2Se) [172, 181]. Реакция протекает при пониженном давлении ($5 \cdot 10^{-6}$ Торр) и температуре 150 – 200 °С. Аналогично может осуществляться сульфидизация прекурсоров в газовой смеси H_2S -Ar [182, 183] :



Одно из преимуществ селенизации в H_2Se (сульфидизации в H_2S) – возможность устранения окислов с поверхности металлических пленок:



Разработана методика получения $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ из окисленных металлических пленок [162].

Основным недостатком является присутствие в технологическом цикле H_2Se и H_2S – сильнотоксичных веществ [184], что требует соблюдения значительных мер предосторожности. Поэтому разрабатываемые и действующие лабораторные линии по осуществлению селенизации в H_2Se -Ag представляют собой полностью закрытые системы с минимальным выходом газообразных продуктов в окружающую среду.

Селенизация в атмосфере Se является более сложной технической задачей в силу меньшей активности Se по сравнению с H_2Se , делающей невозможной прямую химическую реакцию между Cu, In и Ga и парами Se иначе, как в расплаве, что требует повышения температуры. Кроме того, при селенизации в парах Se существует необходимость поддержания избыточного парциального давления Se, так как он достаточно летуч при температурах, необходимых для нормального протекания химической реакции (см. табл. 9).

Практически для всех послойно нанесенных соиспарением пленок при дальнейшей термообработке имеет место селенизация в парах Se. Нанесение до селенизации элементарного Se на металлические пленки облегчает образование CIS, но усложняет технологию. Так, при нанесении Cu-In магнетронным распылением далее требуется провести термическое напыление Se, а затем отжиг при давлении 1,33 Па и температуре 500 – 550 °C [175, 185], что усложняет процесс, делая его трехстадийным. Для компенсации неоднородности состава возможно также дополнительное испарение на второй стадии Cu и In, что еще больше усложняет технологию.

В случае селенизации чисто металлических пленок (без слоя селена) образец обрабатывается при давлении $2 \cdot 10^{-5} - 10^{-1}$ атм. и температуре 250 – 500 °C, что достижимо при селенизации в ампуле [186, 187] или вакуумной камере.

Таблица 9

Давление паров некоторых химических элементов в зависимости от температуры [138]

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

Для селенизации металлических пленок возможно также использование квазизамкнутого объема в виде контейнера определенной формы (рис. 45) [188–190]. В этом случае пленки Cu-In-Ga толщиной 0,85 мкм, нанесенные на стеклянную подложку $2,5 \times 5 \text{ см}^2$ с подслоем Mo ВЧ магнетронным распылением, подвергаются термическому отжигу в контейнере при температурах 250 – 520 °C в потоке инертного газа (N_2) в течение 45 – 70 мин. При этом расход Se составляет 1,5 – 2 г и размеры получаемых пленок ограничиваются размерами контейнера. Данный метод позволяет получить пленки CIGS толщиной 1,2 – 2,0 мкм, удельным сопротивлением в пределах от 10^{-3} до $10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, концентрацией носителей заряда $5 \cdot 10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$, подвижностью дырок $0,6 - 7,8 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и E_g от 0,99 до 1,12 эВ [191–197].

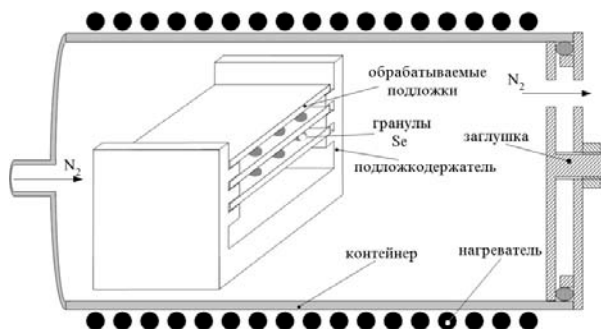


Рис. 45. Схема установки, используемой для селенизации металлических пленок Cu-In-Ga [188–190]

Для получения пленок CISS применяется также метод сульфидизации с последующей селенизацией, в котором пленки CIS, полученные отжигом пленок Cu-In в атмосфере смеси Ar-H₂S при температуре в 550 °C в течение 2 ч, затем покрываются слоем Se и отжигаются при 550 °C и давлении 10⁻⁶ Торр в течение 10 мин [198, 199].

Значительной технической проблемой при селенизации остается контроль соотношения компонентов, который сводится здесь к контролю соотношения Cu/In в прекурсоре. Так как при селенизации важна доступность для реакции всех металлов прекурсора, то послойное нанесение Cu и In является менее выгодным, нежели упорядоченное нанесение в виде сплавов. Показано [185–187], что оптимальным с этой точки зрения является совместное напыление Cu и In в атомном соотношении 11/9, так как в этом случае образуется полиметаллическое соединение Cu₁₁In₉, легко подвергающееся процессу селенизации.

За счет неправильного подбора соотношения Cu/In в прекурсорах и испарения In в процессе селенизации возможно появление избытка Cu, что приводит к выделению на поверхности CIS избыточных Cu₂Se и CuSe, закорачивающих гетеропереход. В лабораторных условиях Cu₂Se и CuSe могут быть удалены обработкой в KCN [162], но в промышленных условиях этот способ неприменим. Альтернативой ему служит двухэтапная селенизация [86, 178], когда избыток Cu₂Se и CuSe, образовавшийся на первом этапе, на втором этапе превращается в CIS за счет селенизации в присутствии паров In. Данный процесс применим для удаления с поверхности фаз Cu₂Se и CuSe, образованных как в процессе селенизации, так и при отжиге соиспаренных элементов. Это позволяет не так строго следить за соотношениями элементов при формировании пленок.

Несомненно, что селенизация (особенно пленок Cu/In в парах Se) обладает значительным потенциалом для дальнейшего развития, так как позволяет получать пленки достаточно большой площади, включает всего две стадии технологического процесса, одна из которых (нанесение металлических прекурсоров) может осуществляться стандартными методами. Кроме того, в случае применения для селенизации паров Se вместо H₂Se, существенно снижается экологическая опасность производства, так как Se значительно менее токсичен, чем H₂Se [184].

Помимо соиспарения и селенизации возможно получение пленок CIS рядом модифицированных методов [93, 95, 100]:

- нанесение слоя In_xSe с последующей селенизацией в парах Cu;
- селенизация слоя Cu в присутствии паров In;
- селенизация пленки In_xSe – Cu.

Данные методы обеспечивают достаточно высокий КПД, сравнимый с КПД СЭ на основе пленок, полученных соиспарением, однако они вряд ли будут востребованы из-за технологической сложности. Простая

селенизация пленок Cu-In обеспечивает примерно такой же КПД при значительно меньших затратах.

Высокочастотное напыление. Для получения пленок на основе многокомпонентных соединений меди применяют методы высокочастотного магнетронного напыления (RF), позволяющие осаждать однородные пленки большой площади. Однако эти методы не обеспечивают воспроизводимости и не позволяют получать пленки с нужной ориентацией и большим размером зерен.

Наиболее существенное влияние на структурные и электрические свойства пленок, полученных этими методами, оказывает температура подложки. При использовании метода высокочастотного испарения осаждение слоя производится в атмосфере инертного газа (Ar) при давлении 10 – 20 мТорр и $T_n < 400^\circ\text{C}$ [99, 200]. Мишень изготавливают прессованием порошка синтезируемого материала: CIS, CGS, а также смеси CIS+Na₂Se.

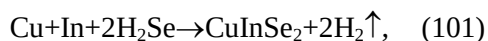
Основной проблемой метода является изменение состава мишени (соответственно, и состава пленки) из-за чрезмерного снижения содержания халькогена при распылении. Поэтому при осуществлении каждого последующего цикла осаждения необходимо менять мишень. При исследовании свойств пленок CGS, полученных RF-напылением, показано [200], что соотношение Se/(Cu+Ga) в слое определяется температурой подложки T_n . Это авторы объясняют реиспарением Se при повышении T_n . Данные рентгеновской дифракции свидетельствуют, что структура пленок в зависимости от T_n меняется от аморфной до поликристаллической структуры халькопирита с ориентацией в направлении [112]. Размер зерна осажденных при $T_n > 400^\circ\text{C}$ пленок не превышал 0,5 – 0,7 мкм. Удельное сопротивление пленок, всегда имеющих *p*-тип проводимости, менялось от 10 до 10^3 Ом·см, что авторы объясняют структурными особенностями. Показатель оптического поглощения пленок составлял 10^5 см⁻¹, ширина запрещенной зоны – 1,68 эВ.

Для получения однофазных пленок твердых растворов CIGS Т.Ямагучи и др. [201] применили RF-напыление порошковой мишени, полученной прессованием предварительно синтезированных сплавов. Исследована зависимость структурных характеристик пленок от соотношения компонент In/Ga. Выбранные условия осаждения обеспечивали получение высокоориентированных в направлении [112] пленок со структурой халькопирита и размером зерна до 1 мкм.

Магнетронное напыление при постоянном токе (DC). DC-напыление CIS осуществляется из In₂Se₃ и Cu₂Se мишеней на вращающийся держатель подложек. Мишени получают реакцией чистых элементов (In и Se; Cu и Se) в кварцевой ампуле (откачиваемой до 10^{-6} Торр, а затем заполняемой Ar с парциальным давлением 10 Торр) за счет нагревания до 1000 °C с выдержкой при этой температуре в течение 5 ч. Изменяя энергию

распыления можно менять соотношения металлов в напыляемой пленке. В процессе напыления $T_n=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление Ar – 5 мТорр. Получаемая пленка требует дополнительного отжига в H_2Se в течении 2 ч [202].

Реактивное напыление CIS осуществляется из отдельных Cu и In мишеней в атмосфере H_2Se -Ar при $T_n=400\text{ }^{\circ}\text{C}$, где H_2Se получается реакцией разогретого Se с водородом в составе газовой смеси [203]. При этом протекают следующие химические реакции:



Получение высококачественных пленок этим методом недостижимо из-за бомбардировки поверхности ионами плазмы и трудности контроля элементного состава пленок. Кроме того, используется высокотоксичный H_2Se .

Электроосаждение является одним из невакуумных технологических процессов получения пленок. Привлекательность метода связана с возможностью получения однородных пленок большой площади, его технологичностью при массовом производстве и низкой стоимостью. Использование электроосаждения для получения пленок сложных полупроводников связано с проблемами выбора электролита, контролем его состава и подбором соответствующего потенциала. Трудности применения электроосаждения для получения пленок CIS и CGS связаны с высокой энергией взаимодействия Cu, In, Ga и Se, а также сильно различающимися потенциалами осаждения элементов. Разницу в величинах индивидуальных потенциалов можно понизить, используя поверхностно-активные вещества или внедряя комплексный агент в электролит [204, 205]. Обычно пленки, полученные электроосаждением, имеют малый размер зерна и плохую адгезию. Для улучшения морфологии и кристалличности используют обработку в различных средах: например в атмосфере Ar-Se [206]. На основе электроосажденных пленок CIS созданы СЭ с эффективностью 8 % [207] и 12,4 % [208]. Ключевой проблемой, не позволяющей пока достигнуть высоких значений КПД, оказывается осаждение с чистым химическим составом. В ряде работ был достигнут значительный прогресс в развитии электроосаждения для получения пленок CIGS со структурой халькопирита [209–213]. В работе [211] пленки CIGS были сформированы из электроосажденных слоев CIS методом вакуумного осаждения In, Ga и Se. Полученные пленки подвергались отжигу в парах Se, имели структуру халькопирита и однородную морфологию. По данным авторов, эффективность СЭ Mo/CIGS/CdS/ZnO/MgF₂ составила 9,8 %. СЭ с КПД 13,7 % и 15,4 % были созданы на слоях CIGS, полученных по аналогичному методу [212, 213]. В осажденные пленки осуществлялось внедрение In и Ga методом вакуумного испарения при $T_n=550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем для получения пленок с

необходимым составом и структурными характеристиками проводилась селенизация.

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

Метод возгонки из мишени. Возможно нанесение CIS путем его возгонки из мишени. Но из-за высокой ($1100 - 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$) температуры процесса, необходимости синтеза мишени и низких значений КПД получаемых СЭ ($7 - 8\%$) [93] этот процесс вряд ли найдет широкое промышленное применение.

Во всех двухстадийных методах получения тонких пленок CIS, использующих высокотемпературный отжиг, остро встает проблема контроля соотношений компонент состава из-за потерь элементов в процессе селенизации [93, 162]. Данные рентгеновских исследований свидетельствуют, что при отжиге соиспаренных слоев Cu, In и Se теряются в основном Se и In, причем ощутимые потери Se наблюдаются при температурах свыше $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, что скорее всего обусловлено его испарением ($T_{\text{пл}}(\text{Se}) = 219\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}}(\text{Se}) = 685\text{ }^{\circ}\text{C}$); ощутимые потери In наблюдаются при температуре свыше $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, что скорее всего обусловлено образованием летучих селенидов индия.

Методы химического осаждения и пульверизация с последующим пиролизом. Интерес к данным методам обусловлен их простотой, однако их эффективность и надежность невысоки. Пленки, получаемые химическим осаждением и пульверизацией, имеют плохую адгезию и неудовлетворительные структурные характеристики. Но некоторый прогресс в этом направлении уже достигнут рядом исследователей [214–217].

Поликристаллические пленки CGS [214] были получены химическим осаждением из металлоорганических соединений в системе проточного водорода на ZnO подложках при $T_{\text{п}} = 400 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Состав пленок и их структурные характеристики менялись в широком диапазоне; обогащенные Cu слои содержали фазу Cu_{2-x}Se , обогащенные Ga – фазу CuGa_3Se_5 . Пленки стехиометрического состава имели структуру халькопирита, тогда как неоднородные – кубическую структуру сфалерита. Морфология пленок также была очень чувствительна к условиям получения. Слои со структурой халькопирита были сформированы кристаллами с треугольными гранями размером не более $0,6\text{ }\mu\text{м}$. Многофазные слои имели неоднородную поверхность с внедренными пластинчатыми кристаллами. E_g полученных слоев менялась от $1,68$ до $1,85\text{ эВ}$ в зависимости от соотношения Cu/Ga.

Пленки CIGS с различным соотношением Ga/In были получены пульверизацией раствора, содержащего хлорид меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{HNO}$),

трихлорид галлия (GaCl_3), трихлорид индия (InCl_3) и п,п-диметил селенида [215–217]. Для компенсации потерь Se при его испарении в процессе осаждения, содержание диметил селенида в растворе бралось с избытком, соотношение $\text{Cu}/(\text{Ga}+\text{In})/\text{Se}$ составляло 1/1/3. Раствор распылялся на стеклянные подложки при $T_{\text{п}} = 325^\circ\text{C}$. В качестве газа-носителя использовался фильтрованный воздух. Начальная стадия процесса осуществлялась в темноте для предотвращения диссоциации диметил селенида. Полученные слои были однофазными, поликристаллическими и имели структуру халькопирита. Размер зерна зависел от соотношения Ga/In и изменялся от 0,65 мкм до 0,2 мкм с увеличением содержания Ga.

Метод молекулярных пучков или молекулярной эпитаксии (МВЕ) является гибким и воспроизводимым процессом осаждения слоя многокомпонентного полупроводника контролируемого состава. Особое значение этого метода состоит в одновременном выполнении диагностических исследований. Скорость испарения элементов контролируется масс-спектрометром. Для обеспечения реакции элементов и кристаллизации соединения $T_{\text{п}}$ в процессе осаждения поддерживается постоянной и по данным разных авторов составляет $350 - 610^\circ\text{C}$ [81, 92, 208]. Использование более низких температур приводит к формированию неоднородной пленки с включениями Cu. Качество пленок CIGS, полученных при $T_{\text{п}} = 550 - 600^\circ\text{C}$, обеспечивает наиболее высокую эффективность преобразования созданных на их основе СЭ – 17,8 % [218, 219]. Однако такие высокие температуры приводят к деформации стекла, обычно используемого в качестве подложки. С целью понижения $T_{\text{п}}$ используются режимы с изменяемой во времени плотностью потока испарения. Исследование влияния $T_{\text{п}}$ и временных профилей потоков элементов на структурные свойства пленок CIGS и характеристики приборов на их основе представлены в [218]. Для осаждения пленок применялись: 1 – однородные потоки, так чтобы состав пленки не был обогащен Cu; 2 – Cu-обогащенный поток в начале процесса с соотношением $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga}) > 1$ и последующим осаждением In, Ga и Se; 3 – Cu-обогащенный поток на средней стадии процесса. $T_{\text{п}}$ варьировалась в пределах $400 - 550^\circ\text{C}$. На полученных слоях были созданы СЭ с эффективностью 14,1 – 16,4 %. Согласно данным авторов, увеличение $T_{\text{п}}$ приводит к формированию пленок с более крупным размером зерна. Однако простой корреляции размеров зерна с эффективностью преобразования СЭ не выявлено. В большей степени влияние на повышение КПД оказывал тип используемого процесса осаждения: приборы с наибольшим КПД получены на пленках, осажденных Cu-обогащенными потоками при $T_{\text{п}} = 550^\circ\text{C}$.

Аналогичная методика напыления, а именно изменяемые во времени плотности потоков испарения Cu, In, Ga (с максимальными плотностями на средней стадии процесса) при постоянной плотности потока испарения Se,

была использована в [219] для осаждения слоев CIGS на подложки из стекла, SiO_2 , SiO_2+NaF . Авторами исследовано влияние Na на структурные свойства пленок, осажденных при температурах подложки 300 – 510 °С. Установлено, что Na оказывает существенное влияние на рост пленок непосредственно на начальной стадии кристаллизации. Внедрение Na приводит к увеличению размеров зерна, степени преимущественной ориентации и улучшению морфологии пленки, что позволяет снизить T_n . Однако прямого влияния на электрические параметры не выявлено. Эффективность преобразования СЭ на основе полученных пленок варьировалась от 8,5 до 14,3 %. Максимальным КПД обладали СЭ с пленкой CIGS, осажденной при $T_n=425$ °С на подложку с покрытием из NaF.

Метод MBE применялся для осаждения пленок CIGS со структурой халькопирита, на основе которых созданы СЭ с эффективностью 12,2 % [92]. Для осаждения слоя CIGS со ступенчатой зонной структурой авторы также использовали потоки Cu, In, Ga и Se с изменяемой во времени плотностью потока испарения. Ими установлены эмпирические закономерности соотношения скоростей потоков. Показано, что скорость потока атомов Se должна в 3 раза превышать скорость общего потока атомов Cu+In+Ga в любую единицу времени, а отношение потоков $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ должно быть линейным.

Недостатком метода молекулярных пучков MBE является тенденция к образованию бинарных соединений Cu_2Se , In_2Se_3 , Ga_2Se и многофазных пленок. Сложность и высокая стоимость оборудования не позволяют использовать метода для промышленного производства пленок CIGS.

Метод лазерного осаждения. Условия лазерного осаждения пленок принципиально отличаются от условий осаждения стандартных методов (термического, RF, DC-напыления и т.п.). Рост пленок при лазерном осаждении является периодическим процессом, осуществляемым при испарении вещества серией коротких импульсов. Экстремальные условия – высокие (до десятков тысяч градусов) температуры испарения и большие скорости конденсации (до мкм/мин) – создают возможности для конгруэнтного массопереноса вещества мишени на подложку и воспроизведения состава исходного материала [220–222].

Для получения пленок $\text{Cu-B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ применялись лазеры различного типа: неодимовый Nd:YAG и эксимерный XeCl, работающие в режиме свободной генерации и модулированной добротности [223–227]. Осаждение пленок осуществлялось в вакууме (10^{-5} Торр), T_n варьировалась от 150 до 550 °С. В качестве распыляемой мишени использовались либо прессованные порошки предварительно синтезированных материалов, либо их поликристаллические слитки.

Однофазные пленки твердых растворов CIGS с составом, близким к стехиометрии и с незначительным дефицитом селена, получены лазерным

испарением на пластинах монокристаллического кремния (111) и подложках из кварцевого стекла авторами [224]. Установлено, что основное влияние на структурные характеристики пленок оказывает T_n , с ее увеличением текстура пленок существенно улучшается, при $T_n > 400$ °C формируются пленки со структурой халькопирита. Полученные слои имели n -тип проводимости, значительный разброс удельного сопротивления (от $2 \cdot 10^{-2}$ до 50 Ом·см) и обнаруживали фоточувствительные свойства в видимом диапазоне.

Закономерности формирования пленок CIGS методом лазерного испарения представлены в работах [228–238]. Авторами выявлены оптимальные режимы формирования пленок $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ во всей области составов ($0 < x < 1$) с соотношением компонентов, близким к стехиометрии, исследованы их оптические и фотоэлектрические свойства. Показано, что слои с высокоориентированной в направлении [112] структурой халькопирита формируются при $T_n = 350 - 450$ °C. Установлено, что структурные свойства пленок существенно зависят от соотношения In/Ga. При увеличении содержания Ga понижается как размер зерна (от 1,2 до 0,2 мкм), так и степень преимущественной ориентации, что соответствует результатам других исследователей. Лазерно осаждённые слои CIGS имели показатель оптического поглощения $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-1}$ (в области края фундаментального поглощения) и ширину запрещенной зоны $E_g = 0,98 - 1,68$ эВ [229, 232]. Исследования спектральной зависимости фоточувствительности поверхностно-барьерных структур In/ p -CIGS от соотношения компонентов в пленке показали, что максимальной фоточувствительностью обладают пленки с содержанием Ga 35 – 40 ат. % [237–240]. На основе полученных слоев созданы СЭ, представляющие собой гетероструктуру Mo/CIGS/CdS/ZnO с омическим контактом в виде алюминиевой сетки, напыленной на слой ZnO. В качестве поглотителя были использованы пленки CuInSe_2 , $\text{CuIn}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{Se}_2$ и $\text{CuIn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{Se}_2$. КПД составил 4,9 – 5,5 % [238, 241].

Следует отметить, что такое преимущество метода лазерного осаждения, как идентичное воспроизведение состава материала, используется в основном для научных исследований физических свойств многокомпонентных материалов. Возможности метода ограничены эффектом разбрызгивания вещества и проблемами получения однородных по толщине пленок большой площади. Разработки по оптимизации методов лазерного осаждения пленок $\text{Cu-B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ ведутся в ряде научных центров Германии, Англии и Японии.

Заключение. В заключение следует отметить, что в настоящее время ни один из описанных способов получения пленок $\text{Cu-B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ не достиг уровня, необходимого для промышленного производства. По оценкам ведущих специалистов [162, 242, 243] наиболее перспективным подходом является метод селенизации. Это обусловлено возможностью получения

пленок большой площади с контролируемым составом посредством хорошо развитых промышленных методов как на стадии напыления слоев Cu-In-Ga, так и на стадии реакции с селеном. В этом направлении, являющимся приоритетным для ряда исследовательских центров Европы, достигнуты значительные успехи. Компания «Showa Shell» создала пилотную промышленную линию по выпуску модулей СЭ на основе CIGS с площадью $0,34 \text{ м}^2$ и эффективностью 13,4 % [86]. Ряд других компаний планируют освоение этой технологии.

1.4.4. Буферный слой

Главное назначение буферного слоя СЭ – создание электрического перехода с поглощающим слоем при наименьшем затемнении последнего. Оптимальным материалом для буферного слоя служат широкозонные полупроводники с минимальным оптическим поглощением и проводимостью *n*-типа. Для уменьшения поглощения света и наилучшего собирания зарядов, генерированных в поглотителе, толщину буфера стремятся оптимизировать [244].

Стандартным материалом для буферного слоя CIGS СЭ служит тонкий (10 – 80 нм) слой CdS, наносимый, как правило, осаждением в химической ванне (образцы выдерживаются в растворе, состоящем из 1 М аммония, 0,3 М 3-ацетатамида, 0,01 М растворимой соли кадмия – CdI, CdSO₄ – при температуре 60 °С в течение 10 мин) [211, 244–251], что позволяет достичь КПД в 19,3 %. Это обусловлено «мягкими» условиями получения пленок CdS: температура осаждения не более 350 К, возможность регулирования толщины пленок изменением времени осаждения, простота изменения химического состава за счет введения различных реагентов. Кроме того, происходит чистка и пассивация поверхности пленок CIGS в процессе травления в аммиаксодержащей ванне.

В последнее время в мире наметилась тенденция выведения из промышленного производства Cd и его соединений. В связи с этим повсеместно ведутся интенсивные научные исследования, направленные на замену CdS экологически безопасным соединением [252]. Проводимые в этом направлении работы позволили выделить несколько перспективных материалов для буфера, среди которых ZnO, SnO₂, Sn(S,O)₂, In₂S₃, In(OH)₃, ZnSe, ZrO₂, In(OH)S, In_xSe_y, CuAlSe₂, ZnS. Исследования показывают, что наиболее обещающими в плане замены CdS могут быть In(OH)₃ (88,4 % эффективности от обычного СЭ с CdS), Sn(S,O)₂ (86,8 %), ZnO (85 %). На данный момент наилучшими аналогами CdS являются бескадмиевые буферные слои из In_x(OH,S)_y (КПД до 15,4 %), ZnSe (КПД до 14 %), In_xSe_y (КПД до 13 %) (см. табл. 10) [83–86, 251].

Согласно [244] КПД СЭ существенно зависит от толщины буферного слоя. Для CdS оптимальная толщина составляет 10 – 80 нм, для ZnSe – 10 – 30 нм.

Таблица 10

Материалы для буферного слоя [13, 32, 59, 68, 75–81, 83–86, 251]

Структура	$S_{\text{общ}}, \text{см}^2$	$U_{OC}, \text{мВ}$	$J_{SC}, \text{мА/см}^2$	$ff, \%$	КПД, %	Производитель
стандартный CdS		460	38,0	71		
только ZnO		398	39,0	68		
ZnS		429	37,6	64		
SnO ₂		430	36,6	64		
Sn(S,O) ₂		443	37,8	66		
In ₂ S ₃		436	29,3	50		
In(OH) ₃		448	37,5	67		
ZnSe		423	35,6	56		
ZrO ₂		427	36,5	61		
Ag,Ni/ZnO/CIS/Mo	0,435	492	34,26	66	11,1	Siemens/NREL
ZnO/In(OH)S/CIGS	0,38	594			15,4	Upsala./NREL
ZnO/ZnIn _x Se _y /CIGS	0,17	579	29,2	75,2	12,7	Tokyo Ins.
ZnO/In _x Se _y /CIGS	0,17	595	30,4	72	13,0	Tokyo Ins.
In _x (OH,S) _y		590	34,9	72	14,8	
In _x (OH,S) _y		630	32,4	73	14,9	
In(OH)S/CuInS ₂					10,4	IPE
ZnO/CuInS ₂					10,5	IPE
ZnSe (10 нм)		502	35,2	65,4	11,6	Tokyo Ins.
ZnO/CuInSe ₂			40		14	NREL
ZnO/ZnSe/CuInS ₂	0,5	681	23,2	57	9,0	CIEMAT
ZnO/ZnSe/CuInS ₂	0,5	679	23,4	60	9,5	CIEMAT
ZnO/In(OH)S/CuInS ₂	0,49	711	22,5	52	8,3	CIEMAT
ZnO/In(OH)S/CuInS ₂	0,49	714	22,8	53	8,6	CIEMAT
ZnO/CdS/CuInS ₂	0,43	704	20,8	67,4	9,9	CIEMAT
ZnSe/CuInSe ₂	0,537	535	36,1	70,7	13,67	Siemens Solar
ZnSe/CuInSe ₂	1,08	566	35,95	70,9	13,26	Siemens Solar
ZnSe/CuInSe ₂	0,6	570	36,6	69	14,2	Siemens Solar
ZnS/CuInSe ₂	0,475	569	34,9	71	14,2	Siemens Solar
(Zn,Mg)O/Zn(O,S)/CIGS		632	37,6	68,1	16,2	Matsushita Electric
(In,Cd)(OH,S)	0,25	705	21,0	59	8,7	Ritsumeikan Univ.
Ni-Al/ZnO-Ga/ZnSe/CIGSS		335	28,1	40	3,7	
Ni-Al/ZnO-Ga/ZnSe/CIGSS		389	31,3	43	5,3	
Ni-Al/ZnO-Ga/ZnSe/CIGSS		432	31,4	56	7,6	
ZnO/Cu(In,Ga)Se ₂		557	28,7	71,2	11,4	
ZnO/Cu(In,Ga)Se ₂		508	27,8	55,4	7,8	

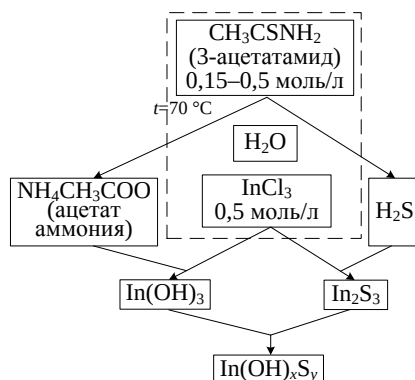
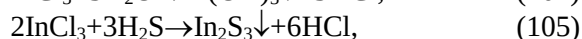
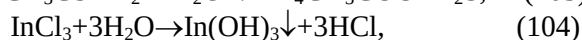


Рис. 46. Осаждение $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$ в химической ванне

Один из наиболее перспективных бескадмиевых буферных слоев $\text{In}_x(\text{OH},\text{S})_y$ наносится осаждением в химической ванне [252] (рис. 46). При этом протекают следующие химические реакции:



Варьируя соотношения InCl_3 и CH_3CSNH_2 в исходном растворе можно получать пленки $\text{In}(\text{OH})_x\text{S}_y$ с различным соотношением компонентов и различными свойствами. Аналогичным образом можно осадить ZnSe , ZnS , In_2Se_3 , In_2S_3 , $\text{In}(\text{OH})_3$. ZnSe и ZnIn_xSe_y могут быть также нанесены соиспарением в едином технологическом цикле с CIS (КПД СЭ 13,0 и 12,7 %, соответственно) [251]. Тонкие пленки ZnSe наносились методами эпитаксии атомных слоев (ALE) и MOCVD, что позволило получить СЭ с КПД 11,6 и 14 %, соответственно [244, 252].

Исследуется возможность использования в качестве буферного слоя соединений CuAlX_2 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) и In_2S_3 , которые могут быть получены отжигом послойно соиспаренных элементов ($\text{Al}/\text{Cu}/\text{Al}/\text{X}/\text{Al}/\text{Cu}/\dots/\text{X}$ или $\text{In}/\text{S}/\dots/\text{S}$) [244].

На параметры гетероперехода влияет также обработка поверхности поглотителя перед нанесением буфера. При осаждении в химической ванне она осуществляется автоматически [246]:

- NH_3 удаляет кислород из оксидов SeO_2 и In_2O_3 , сохраняя элементный состав CIS;
- $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ удаляет излишки Cu , Se , S ;
- $\text{NH}_3 + \text{Cd}^{2+}$ действует как на Cu -обогащенные пленки (образуется CdSe), так и на In -обогащенные пленки (образуется $\text{Cd}(\text{OH})_2$).

Наиболее оптимальными способами нанесения альтернативных буферных материалов являются осаждение в химической ванне и нанесение ZnSe в едином цикле с CIS поглотителем. Тем не менее, работы по оптимизации буферного слоя продолжаются и в будущем можно ожидать замены Cd-содержащего слоя бескадмиевым с лучшими, чем у CdS, характеристиками.

1.4.5. Лицевой контакт

Лицевым контактом для CIS-СЭ традиционно служит ZnO. E_g ZnO составляет 3,3 эВ, что делает его прозрачным для основной части солнечного спектра [138]. Кроме того, ZnO обладает относительно низким удельным сопротивлением и может наноситься различными методами. В то же время возможен отказ от буфера CdS в пользу ZnO, что позволит облегчить технологию изготовления тонкопленочных СЭ, уменьшив ее на один процесс [59, 93].

Альтернативными материалами для лицевого контакта могут быть другие прозрачные проводящие оксиды: ITO (In_2O_3 и SnO_2), обеспечивающий КПД CIS-СЭ до 8,5 %; IZO (In_2O_3 с добавкой Zn), обеспечивающий КПД CIS-СЭ около 2,2 %; FTO (SnO_2 с добавками F_2), обеспечивающий КПД CIS СЭ до 3 %. Это существенно ниже КПД СЭ с лицевым контактом ZnO (14,7 %) [93, 162, 252]. В настоящее время оптимизация лицевого контакта сводится, в основном, к введению в ZnO различных добавок [253, 254], в том числе Al и В. А также за счет выбора (из RF, DC, MOCVD и прочих [255–257]) и усовершенствования оптимальной для СЭ технологии нанесения. Несмотря на большое число методов нанесения ZnO, базовым методом, обеспечивающим наиболее высокий КПД, является RF-напыление. Практически все СЭ, перечисленные в табл. 6, имеют лицевой контакт, нанесенный именно этим методом.

Электроосаждение ZnO осуществляется из нагреваемого до 150 °С электролита, состоящего из DMSO (диметилсульфооксид) с растворенным в нем кислородом, раствора перхлората цинка ($\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$) и перхлората лития (LiClO_4). В качестве катода используются стеклянные пластины размера с проводящим покрытием, в качестве анода – платиновое кольцо. Нанесение ZnO этим методом позволяет получить СЭ с КПД 11,4 %.

MOCVD-осаждение ZnO осуществляется из DEZ (ди-этил цинка – $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$) и деионизированной воды, поддерживаемых при температурах 0 и 10 °С, соответственно. Для переноса DEZ и воды используется поток Ar при давлении $1,5 \cdot 10^2$ Па и температуре 150 – 185 °С. Соотношение H_2O и DEZ в смеси может варьироваться от 1,42 до 2 [93].

RF-напыление ZnO осуществляется в два слоя: нижний – высокоомный, с избытком кислорода; верхний – низкоомный [256, 258].

ДС-напыление осуществляется при T_n от комнатной до 500 °С. Разряд осуществляется в среде Ag при давлении 5 – 20 мТорр, начальная откачка осуществляется до 10^{-6} Торр, скорость осаждения составляет 2 – 2.5 мкм/ч [93].

Для уменьшения омических потерь на лицевой контакт наносят металлическую контактную сетку [257] из Al, Ni и других металлов с низким удельным сопротивлением. Влияние металлической контактной сетки на КПД СЭ за счет уменьшения омических потерь и соответствующего затемнения поглощающего слоя подробно рассмотрено в [54, 81].

1.4.6. Антиотражающее покрытие

Антиотражающее покрытие используется в некоторых СЭ, чтобы избежать потерь на отражение. Это, как правило, слой MgF_2 толщиной 120 нм, что соответствует $1/4$ длины волны для зеленого света (условие просветления) [81]. Кроме того, MgF_2 служит защитным покрытием для СЭ, так как обладает достаточно высокой твердостью и прочностью [81, 93]. MgF_2 может наноситься испарением из твердого источника, напылением и другими стандартными методами.

Материалами для антиотражающего покрытия помимо MgF_2 (показатель преломления 1,35), могут служить также SiO и ZnS, показатели преломления которых составляют 1,9 и 2,2, соответственно [100, 138].

1.4.7. Пути повышения КПД СЭ на основе CIGS

Существует большое количество способов повышения КПД тонкопленочных СЭ на основе CIGS. Перечислим некоторые [8, 56, 93, 100]:

- увеличение J_{ph} за счет оптической концентрации излучения, падающего на СЭ. Дает хороший эффект для СЭ на основе $A^{III}B^V$ (выигрыш в КПД до 20 %). Однако этот метод требует создания концентраторных систем, увеличивающих массу и стоимость СЭ;
- увеличение J_{ph} за счет минимизации рекомбинационных потерь. Достигается оптимизацией технологии получения СЭ (оптимизация структуры поглотителя – выбирается метод нанесения пленок CIGS, обеспечивающий минимальные потери фототока; минимизация потерь на тыльном контакте – подбор материала тыльного контакта);
- увеличение J_{ph} за счет внедрения примесей щелочных металлов и кислорода;
- оптимизация E_g поглотителя – создания пленок с варьированной по глубине слоя E_g . Может быть достигнута внедрением Ga и/или S;
- оптимизация J_0 за счет подбора материала и технологии изготовления буферного слоя.

1.5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Основные требования к тонкопленочным СЭ более просты, чем к большинству электронных и оптоэлектронных структур:

- наличие базового слоя с большим показателем поглощения оптического излучения;
- для образования гетероперехода необходим соответствующий широкозонный слой;
- электрическое сопряжение слоев должно обеспечивать эффективный сбор зарядов;
- надежные омические контакты.

Однако производство тонких пленок связано как с теоретическими, так и практическими трудностями. Основные сложности связаны с тем, что:

- границы зерен влияют на рекомбинацию, токоперенос, диффузию и сегрегацию;
- существует проблема контактных явлений для структур из нескольких материалов ввиду необходимости электрического сопряжения различных слоев СЭ;
- точечные дефекты в тонкопленочных СЭ недостаточно изучены.

При изготовлении СЭ важно оценить качество каждого из его слоев на этапе нанесения с тем, чтобы реально представлять их кристаллическую структуру, химический состав, оптические и электрические свойства. Для оценки качества пленок, составляющих структуру СЭ, возможно применение целого ряда оптических, электрических, рентгеновских и др. исследований. Некоторые из них используются для оценки технологических процессов при изготовлении СМ [260].

Очевидно, что ни один метод диагностики не способен отразить все разнообразие информации относительно параметров тонкопленочных СЭ. Ниже рассмотрены некоторые методы изучения физических свойств тонких пленок для СЭ. Применение описанных методов способствует разработке надежных, эффективных и дешевых СЭ.

1.5.1. Сканирующая зондовая микроскопия (SPM)

SPM [261, 262] – общее название группы методов, в которых используется зонд для исследования поверхности и электрофизических параметров образца. Вид взаимодействия между зондом и материалом определяет тип SPM. Разрешение этих методов достигает $\text{\AA}$ и зависит от геометрии острия зонда и характера поверхности.

Сканирующая туннельная микроскопия (STM) [263]. Принцип действия STM основан на фиксации величины тока, протекающего в зазоре

острие зонда – поверхность образца. За счет разности электрических потенциалов, приложенных к поверхности образца и к зонду, устанавливается туннельный ток, который экспоненциально зависит от расстояния острие зонда – поверхность образца. В качестве зондов для STM обычно используют заточенную металлическую проволоку (обычно W, Mo или сплав Pt/Ir). Изображение поверхности формируется либо поперечным сканированием и измерением тока (картина тока), либо использованием петли обратной связи, которая поддерживает ток постоянным за счет передвижения зонда ближе или дальше от поверхности (топографическое изображение). Высокая чувствительность туннельного тока к небольшим вариациям расстояния позволяет получать изображения с разрешением порядка размера атома. Анализироваться могут только металлы и полупроводники, поскольку необходимо наличие тока между зондом и образцом.

Сканирующая туннельная спектроскопия (STS). Позволяет получать информацию об электронной структуре поверхности. Изучение зависимости туннельного тока от приложенного напряжения называется (I - V и dI/dV - V характеристики) – пример STS.

Атомная силовая микроскопия (AFM) [264, 265]. Для получения изображения фиксируется сила взаимодействия между острием зонда и исследуемой поверхностью. Радиус закругления зонда составляет порядка 10 нм и отвечает за разрешение AFM методов. Существуют три основных режима AFM: контактный, бесконтактный и полуконтактный (режим «обстукивания»). Во время сканирования в контактном режиме острие зонда скользит (аналогично профилометру) по поверхности. При контактном режиме зонд касается поверхности. Взаимодействие между зондом и образцом отталкивающее и регулируется управляющей программой. При бесконтактном режиме зонд находится в нескольких Å над поверхностью, взаимодействие является притягивающим. В полуконтактном режиме зонд колеблется с определенной частотой, «обстукивая» поверхность. Калибровка проводится на стандартных образцах с известной топографией.

Хотя STM метод более чувствителен за счет квадратичной зависимости величины протекающего тока от расстояния острие-образец, с помощью AFM можно анализировать почти все типы материалов, включая диэлектрики, органические и биологические объекты. В AFM режиме изображение обычно легче получить, чем в STM.

Экспериментальные данные при стандартном AFM и STM анализе представляют собой матрицу данных о вертикальном положении z зонда в массиве позиций (x,y) . Графическое представление этих данных (топография образца) похоже на изображение сканирующей электронной микроскопии (SEM). Преимущество SPM заключается в цифровом формате данных, что позволяет получать трехмерные изображения и

делать количественные измерения, фиксируя латеральные и вертикальные размеры структуры, определять шероховатость, что является важными характеристиками тонких пленок, используемых в фотовольтаике. Погрешность AFM и STM методов зависит от кривизны зонда и кривизны исследуемой поверхности. Для минимизации погрешности зонд должен иметь небольшой угол раствора конуса и радиуса закругления острия. Промышленные зонды имеют радиусы кривизны от 2 до 200 нм в зависимости от SPM режима.

В последние годы разработано порядка сорока методик, основанных большей частью на AFM, позволяющих исследовать различные параметры и свойства наноразмерных структур. Так, методика латеральных сил в контактном режиме позволяет различать элементы в композитном материале с гладкой поверхностью. Это происходит за счет регистрации изменения величины скручивания консоли для различных материалов из-за разных поверхностных свойств исследуемых структур. Участки, где трение зонд–образец больше, дают больший поворот зонда и более высокий контраст изображения. Твердость определяется вдавливанием зонда в поверхность. В электростатической силовой микроскопии [266] используется разность потенциалов между зондом и образцом для изучения электрических свойств поверхности образца. Используя обратную связь по току для управления напряжением, проводят количественные измерения потенциала поверхности. Такой метод называется силовой микроскопией с использованием зонда Кельвина (KPFM) [267]. Сканирующая емкостная микроскопия (SCM) [268] основана на измерении емкости между зондом и поверхностью. С помощью этого метода можно проводить количественные измерения концентрации носителей заряда [269]. Во всех вышеуказанных режимах на результаты эксперимента влияет топография образца.

1.5.2. Рентгеновские исследования

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле вещества является основным методом определения его кристаллической структуры и фазового состава. Сущность метода основана на дифракции рентгеновских лучей на объектах, размеры которых соизмеримы с длиной волны падающего излучения. Теория дифракции рентгеновских лучей основывается на уравнении Брэгга, описывающем условие усиления рентгеновских лучей, рассеянных на атомных плоскостях кристалла, в результате их интерференции [270, 271]:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (107)$$

где θ – угол падения лучей, λ – длина волны падающего излучения; n – порядок максимума; d – межплоскостное расстояние в кристалле.

Как видно из формулы Брэгга, величина дифракционного максимума задается углом падения и длиной волны рентгеновского излучения. Если λ

постоянна, а $\sin\theta$ изменяется, то можно снять зависимость дифракционных максимумов от угла падения – рентгенограмму образца (рис. 47). В качестве источника рентгеновского излучения обычно используются стандартные рентгеновские трубки (чаще всего медная, дающая рентгеновское излучение CuK_α с длиной волны $\lambda=1,542 \text{ \AA}$).

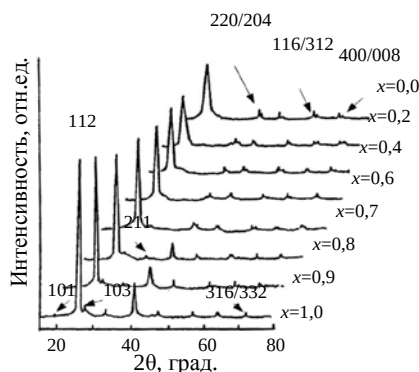


Рис. 47. Рентгенограммы пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

По рентгенограмме строится таблица зависимостей $d(\theta)$ [271]. После чего по разрешенным рефлексам идентифицируются межплоскостные расстояния d . Для идентификации измеряются расстояния между рефлексами (дифракционными максимумами) на рентгенограмме, затем находится коэффициент пропорциональности между ними. Эти соотношения постоянны для различных типов кристаллических решеток [271]:

для I решетки $2^{1/2}:4^{1/2}:6^{1/2}:8^{1/2}$;

для F решетки $3^{1/2}:4^{1/2}:8^{1/2}:11^{1/2}:12^{1/2}:16^{1/2}:19^{1/2}:20^{1/2}$;

для P решетки $1^{1/2}:2^{1/2}:3^{1/2}:4^{1/2}:5^{1/2}:6^{1/2}:8^{1/2}$.

После определения типа решетки по положению дифракционных максимумов сами рефлекс идентифицируются согласно таблице разрешенных рефлексов для кристаллических решеток данного типа, затем определяются рефлекс, не соответствующие данной структуре, и по ним находятся и идентифицируются другие соединения или другие кристаллические модификации.

Более простым способом определения кристаллической структуры является простое сравнение рентгенограмм с данными, полученными путем теоретического расчета для исследуемых типов кристаллической решетки.

Так, если анализируется структура предполагаемой тонкой пленки CIGS, то проще сравнить полученную рентгенограмму с теоретически рассчитанной рентгенограммой данного соединения для данной длины волны [272].

В случае совпадения рентгенограмм можно сделать вывод о том, что полученная пленка обладает кристаллической структурой халькопирита и определить параметры решетки a и c . Рефлексы, не совпадающие с расчетными, сравниваются с расчетными рентгенограммами других соединений, образование которых возможно в рамках технологического процесса. По интенсивности измеренных и идентифицированных рефлексов определяется преимущественная ориентация кристаллов в поликристаллических пленках.

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

$$G_x = \left(1 - \exp\left(-\frac{2\mu x}{\sin\theta}\right)\right), \quad (108)$$

где μ – коэффициент поглощения рентгеновского излучения; θ – угол дифракции.

Так, коэффициент поглощения для CIS можно рассчитан из относительных значений μ/ρ для Cu, In и Se, взятых из табл. 11 [103]:

$$\mu/\rho(\text{CuInSe}_2) = 1/4 \left(\mu/\rho(\text{Cu}) + \mu/\rho(\text{In}) + \mu/\rho(\text{Se}) \right), \quad (109)$$

$$\mu(\text{CuInSe}_2) = \mu/\rho(\text{CuInSe}_2) \cdot \rho(\text{CuInSe}_2). \quad (110)$$

Тогда примерная толщина пленки:

$$x = \frac{-\sin\theta \cdot \ln(1 - I/I_{\text{рас}})}{2\mu}, \quad (111)$$

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

Таблица 11

**Коэффициенты поглощения
для CuK_α -излучения [103]**

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

Примечание: $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$; $\rho(\text{CuInSe}_2) = 5,77 \text{ г}/\text{см}^3$; $\mu(\text{CuInSe}_2) = 678 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, рентгеновские исследования с использованием стандартных измерительных установок и методик [271] позволяют

определить кристаллическую структуру, фазовый состав и толщину исследуемых пленок.

1.5.3. Электронный микроанализ

Регистрация характеристического рентгеновского излучения, возбужденного быстрыми электронами, лежит в основе электронного микроанализа материалов [270], используемого для качественного и количественного анализа элементного состава. Возбужденный электронами приповерхностный объем имеет размеры порядка микрона. Электронным пучком можно сканировать по поверхности, получая распределение элементов.

Метод включает использование первичного рентгеновского излучения или электронного пучка, который, падая на образец, выбивает электроны внутренних оболочек атомов, создавая вакансии, которые могут быть заполнены с внешних оболочек, что формирует определенный спектр рентгеновского излучения для каждого из химических элементов образца. Рентгеновское излучение, создаваемое заполнением электронами вакансий с К-оболочки называют К-излучением, с L-оболочки – L-излучением. Если вакансия заполняется электроном с соседней оболочки, то рентгеновское излучение при этом определяется как α , если электрон, заполняющий вакансию, смещается на две оболочки – как β . Например, электрон, который смещается с L- на К-оболочку, будет создавать K_{α} -излучение. Регистрируемое излучение дает информацию о химическом составе исследуемого образца.

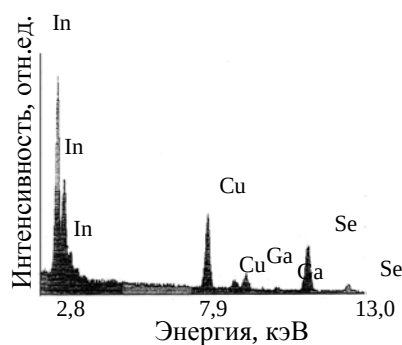


Рис. 48. Рентгеновский спектр пленок CIGS

Типичный рентгеновский спектр (рис. 48) тонких пленок твердых растворов CIGS показывает соответствующие пики Cu, In, Ga и Se. Известно [273], что для каждого элемента характерно наличие нескольких линий – это главным образом K_{α} и K_{β} , а также L-серия (L_{α} -, L_{β} - и L_{γ} -линии). В нашем случае в спектре все элементы, за исключением In, характеризуются присутствием K_{α} - и K_{β} -линий, которые показывают как конечное состояние электрона, так и тип перехода. Например, K_{α}

свидетельствует о том, что электрон совершил переход на К-оболочку из ближайшей внешней L. Поскольку вероятность таких процессов больше, то интенсивность линий для K_{α} -переходов выше, чем для K_{β} . Для In в рентгеновских спектрах пленок характерно присутствие только L_{α} -линий, поскольку K_{α} -пик находится за пределами исследуемой области энергий. Кроме того, интенсивность K_{α} -линии очень низка и при компьютерной симуляции рентгеновского спектра результирующая ошибка очень велика.

1.5.4. Сканирующая электронная микроскопия (SEM)

SEM позволяет исследовать морфологию поверхности синтезированных пленок, размеры зерен и, при сканировании поперечного скола, микроструктуру различных слоев СЭ (рис. 49) [270].

Для проведения SEM электронной пушкой эмитируется и ускоряется электронный луч, фокусируемый рядом электромагнитных собирающих линз. При взаимодействии луча с поверхностью образца генерируются вторичные электроны, которые поглощаются в сцинтилляторе с излучением фотонов. Регистрируемые фотоны формируют изображение.

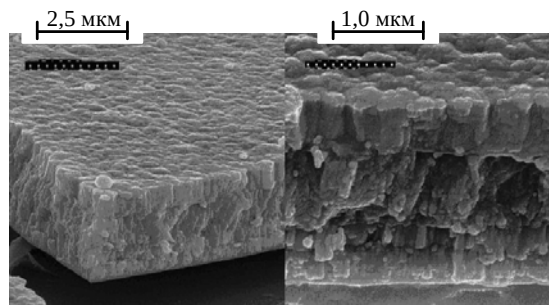


Рис. 49. SEM-изображение структуры стекло/Mo/CIGS/CdS/Zn

Для проведения SEM-измерений используются сканирующие электронные микроскопы, позволяющие получить микрофотографии с разрешением до сотых долей микрона [274].

1.5.5. Спектроскопическая эллипсометрия

Применение видимого света для изучения тонких пленок началось с 1830 гг. С помощью интерферометрии и рефлектometрии измерялись малые толщины прозрачных тел по их цветам [275]. В 1889 г. Друде предложил метод измерения толщины тонких пленок с применением поляризованного света (две взаимно перпендикулярные p - и s -поляризации), известный как эллипсометрия [260, 276]. В первых эллипсометрах детектором был человеческий глаз.

Изобретение фотомножительных трубок, лазеров, волоконной оптики и быстродействующих компьютеров значительно улучшило

повторяемость, гибкость и быстроту эллипсометрических исследований. Метод эллипсометрии позволяет создание большого многообразия конфигураций опыта, подходящих для различного применения. Методы эллипсометрии с фиксированной длиной волны широко применяются в микроэлектронной промышленности. С развитием микроэлектроники и программного обеспечения многоканальные спектроскопические эллипсометры, работающие в режиме реального времени (RTSE) стали очень популярны в лабораториях, занимающихся изучением полупроводников. Приборы RTSE находят применение в тонкопленочной фотовольтаической промышленности для контроля технологических процессов в реальном времени.

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

$$\frac{R_p}{R_s} = \frac{E'_p E_s}{E'_s E_p} e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \text{tg} \Psi e^{i\Delta}, \quad (112)$$

где R_p и R_s – комплексные коэффициенты отражения, Δ – сдвиг фазы в p - и s - волнах вследствие отражения. Ψ и Δ – эллипсометрические углы, измеряемые с помощью специальных приборов – эллипсометров. Затем, используя оптические модели, рассчитываются толщина и оптические константы. Для определения Ψ и Δ необходимо знание поляризации падающего и отраженного света. Эллипсометр состоит из источника света, поляризатора, анализатора для измерения поляризации отраженного света и детектора. На рис. 50 показана типичная эллипсометрическая конфигурация, применяемая для анализа многослойных тонкопленочных структур.

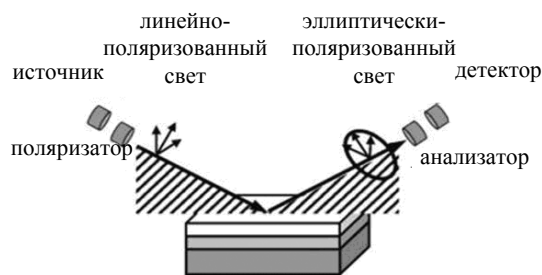


Рис. 50. Типичная эллипсометрическая конфигурация, применяемая для анализа многослойных тонкопленочных структур

Эллипсометрия, в зависимости от требований, может выполняться как функция длины волны (спектроскопическая), угла падения (переменно-

угловая монохромная/спектроскопическая) и времени (реального времени/динамическая, монохромная/спектроскопическая). Измерения в реальном времени подходят для слежения и управления технологическими процессами. Точность данных зависит в основном от оптической модели. Эллипсометрия подходит как метод неразрушающего измерения известных материалов для поиска отклонений от предполагаемого поведения, что делает ее удобной для мониторинга/управления процессом синтеза пленок.

1.5.6. Исследование оптических свойств

Оптические свойства кристаллов и пленок CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , CuGaS_2 , а также их твердых растворов изучены достаточно подробно в области края оптического поглощения. Однако данные об оптических свойствах (E_g , тип межзонных переходов и т.д.) тонких пленок этих материалов, полученных различными методами, зачастую ограничены и противоречивы, что обусловлено зависимостью состава и физических параметров пленок от условий получения.

Для исследования оптических свойств пленок CIGSS изучается дисперсия оптических констант n и k (действительная и мнимая компоненты показателя преломления) в широком спектральном диапазоне, позволяющая получить информацию о зонной структуре.

Основой метода является изучение интерференционных явлений в системе подложка – поглощающая пленка при падении светового пучка, близкого к нормали. Расчет оптических констант n и k проводится методом последовательных приближений по измеренным спектральным зависимостям коэффициента пропускания $T(\lambda)$ и коэффициента отражения $R(\lambda)$. Теория метода и методика расчета приводятся в работах [277–280].

Учет всех явлений в системе пленка-подложка, включая интерференцию, приводит к сложным трансцендентным уравнениям, связывающим действительную n и мнимую k компоненты показателя преломления с измеренными значениями $T(\lambda)$ и $R(\lambda)$. Непосредственное измерение дисперсионной зависимости $n(\nu)$ и $k(\nu)$ невозможно, поэтому измеряют $T(\lambda)$ и $R(\lambda)$, а по ним восстанавливают зависимости $n(\nu)$ и $k(\nu)$. Используемая для расчета оптических констант тонких пленок система уравнений выведена в работе [280] и имеет вид:

$$T_{14} = \frac{1 - R_{12}}{1 - R_{12}R'_\alpha}, \quad T_{14} = \frac{R_{12}T_\alpha}{1 - R_{12}R'_\alpha} + R_\alpha, \quad (113)$$

$$R_{12} = \frac{(n_2 - 1)^2}{(n_2 + 1)^2}, \quad T_\alpha = \frac{16n_3(n_2^2 + k_2^2)}{A}, \quad (114)$$

$$R_\alpha = \frac{C}{A}, \quad R'_\alpha = \frac{B}{A}, \quad (115)$$

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

Показатель поглощения может быть найден путем расчета по формулам [278]:

$$\alpha = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln(T_1/T_2), \quad (116)$$

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{T}{1-R^2}\right), \quad (117)$$

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

Ширина запрещенной зоны E_g прямозонных материалов определяется экстраполяцией прямолинейного участка зависимости $(\alpha \cdot hv)^2$ от энергии фотона (hv) до пересечения с осью абсцисс (рис. 51), связанного с E_g соотношением [278]:

$$\alpha = \frac{A}{hv} \sqrt{hv - E_g}. \quad (118)$$

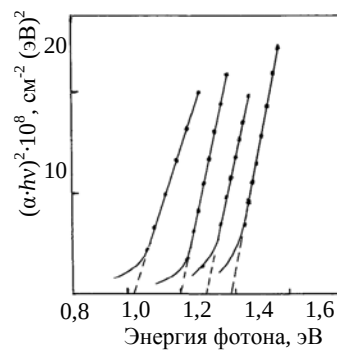


Рис. 51. Расчет E_g пленок CIGS из аппроксимации зависимости $(\alpha hv)^2 = f(hv)$

Толщина пленок d определяется по смещению интерференционных линий на границе слоев:

$$d = \frac{\Delta m}{2\sqrt{n^2 - \sin^2\theta}} \frac{1}{\lambda_1 - 1/\lambda_2}, \quad (119)$$

где n – индекс рефракции (коэффициент преломления), θ – угол падения, λ_1 и λ_2 – пики или впадины ($\lambda_1 < \lambda_2$); Δm – число пиков или впадин между λ_1 и λ_2 [280].

Оптические измерения обычно проводятся на пленках различной толщины, нанесенных на очищенные стеклянные подложки.

1.5.7. Измерение удельного и поверхностного сопротивления 4-зондовым методом

Для определения удельного (ρ) и поверхностного (R_s) сопротивлений полученных пленок удобно использовать 4-зондовый метод измерения, не требующий создания омического контакта к исследуемому образцу. Основное условие – плоская поверхность образца, линейные размеры которой превосходят линейные размеры системы зондов [281–283] (рис. 52).

Для пластины бесконечной толщины:

$$\rho = \frac{2\pi U_{23}}{I_{14} \left(\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2+S_3} - \frac{1}{S_1+S_2} + \frac{1}{S_3} \right)}, \quad (120)$$

если $S_1=S_2=S_3=S$, то

$$\rho = 2\pi S U_{23} / I_{14} \quad (121)$$

в случае расположения зондов в линию и

$$\rho = \frac{2\pi S U_{23}}{I_{14}(2-\sqrt{2})} \quad (122)$$

при расположении зондов в вершинах квадрата со стороной S .

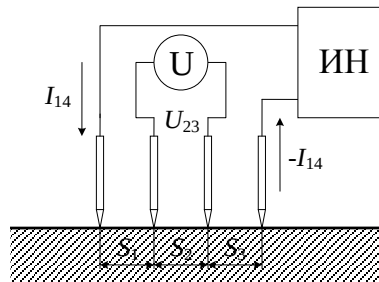


Рис. 52. Электрическая схема измерения удельного и поверхностного сопротивления 4-зондовым методом: ИН – источник постоянного напряжения; U – вольтметр

В случае исследования тонкой пластины толщиной w уравнения трансформируются с применением поправочной функции $g(w/S)$. Для тонкой пластины с нижней проводящей границей:

$$g_1\left(\frac{w}{S}\right) = \frac{1}{1 + 4 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(\left(1 + \frac{4n^2 w^2}{S^2}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(4 + \frac{4n^2 w^2}{S^2}\right)^{\frac{1}{2}} \right)}. \quad (123)$$

Для тонкой пластины с двумя изолирующими границами:

$$g_2\left(\frac{w}{S}\right) = \frac{1}{1 + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\left(1 + \frac{4n^2 w^2}{S^2}\right)^{\frac{1}{2}} - \left(4 + \frac{4n^2 w^2}{S^2}\right)^{\frac{1}{2}} \right)}. \quad (124)$$

Значение поправочных функций для этих случаев приведены в табл. 12.

Таблица 12

**Поправочные функции
для тонкой пластины [281, 283]**

w/S	$g_1(w/S)$	$g_2(w/S)$
0,1	$1,9 \cdot 10^{-6}$	13,863
0,2	0,00342	6,139
0,333	0,0604	4,159
0,5	0,228	2,78
1,0	0,683	1,504
1,414	0,848	1,223
2,0	0,983	1,094
3,333	0,988	1,022
5,0	0,9948	1,007
10,0	0,9993	1,00045

В случае исследования образцов круглой или прямоугольной формы с размерами, сравнимыми с межзондовым расстоянием, вводится поправочная функция $f(a/b; b/S)$ или $f(d/S)$ (см. табл. 13).

Таблица 13

**Поправочные функции для определения
поверхностного сопротивления пластин
круглой $f(d/s)$ и прямоугольной $f(a/b; b/s)$ формы
с конечными размерами [281, 283]**

$b/S, d/S$	$f(d/S)$	$f(a/b, b/S)$			
		$a/b=1$	$a/b=2$	$a/b=3$	$a/b \geq 4$
1,0				0,9988	0,9994
1,25				1,2467	1,2248
1,5			1,4788	1,4893	1,4893
1,75			1,7196	1,7238	1,7238
2,0			1,9454	1,9475	1,9475
2,5			2,3532	2,3541	2,3541
3,0	2,266	2,457	2,7000	2,7005	2,7005
4,0	2,929	3,114	3,2246	3,2248	3,2248
5,0	5,362	3,51	3,5749	3,575	3,575
7,5	3,927	4,0095	4,0361	4,0362	4,0362
10,0	4,172	4,2209	4,2357	4,2357	4,2357
20,0	4,436	4,4516	4,4553	4,4553	4,4553
40,0	4,508	4,512	4,5129	4,5129	4,5129
∞	4,532	4,532	4,5324	4,5325	4,5324

Данный метод можно использовать и для измерения поверхностного сопротивления. В случае $w/S < 0,4$ последнее задается формулой:

$$R_S = \pi U_{23} / I_{14} \ln 2 = 4,53 U_{23} / I_{14}, \quad (125)$$

в противном случае вводится функция поправок $f(w/S)$, которая при малых w/S примерно равна 1.

Для измерения поверхностного сопротивления толстых пленок ($w/S > 0,4$) вводится поправочная функция $f(w/S)$ (см. табл. 14):

$$R_S = f\left(\frac{w}{S}\right) f\left(\frac{a}{b}; \frac{b}{S}\right) \frac{U_{23}}{I_{14}}. \quad (126)$$

Таблица 14

**Поправочная функция для определения
поверхностного сопротивления толстых пленок
4-зондовым методом [281, 283]**

w/S	$f(w/S)$
0,4	0,9995
0,5	0,9974
0,625	0,9898
0,714	0,9798
0,833	0,9600
1,0	0,9214
1,25	0,8490
1,428	0,7938
1,666	0,7225
2,0	0,6336

Таким образом, 4-зондовый метод позволяет определить удельное и поверхностное сопротивление нанесенных пленок.

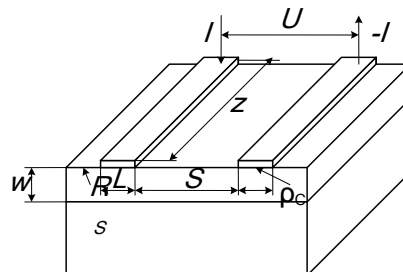


Рис. 53. Схема измерения специфического контактного сопротивления

Для оценки контактного сопротивления между полупроводником и металлическим контактом используется специальная величина, называемая специфическим контактным сопротивлением ρ_c [Ом/см²]. Величина ρ_c определяется (рис. 53) согласно соотношению [282]:

$$\rho_c = R_s \cdot L_T, \quad (127)$$

где L_T – длина переноса (трансферная длина) – расстояние от контакта, на котором величина напряжения ослабляется в e раз:

$$U(x) = U_0 e^{-x/L_T}. \quad (128)$$

$$\frac{U}{I} = \frac{R_S S}{z} + \frac{2L_T}{z} R_S \coth\left(\frac{L}{L_T}\right) = R_{\text{слоя}} + R_{\text{конт}}. \quad (129)$$

В случае, если $L \gg L_T$, формула примет вид:

$$U = IR + \frac{IR_S}{z}(S + 2L_T), \quad (130)$$

откуда:

$$L_T = \left(\frac{zU}{IR_S} - S \right) / 2, \quad (131)$$

$$\rho_C = R_S \left(\frac{zU}{IR_S} - S \right) / 4, \quad (132)$$

где R_S можно определить 4-х зондовым методом, U и I определяются экспериментально (рис. 53).

В случае использования круглых контактов радиуса a , контактное сопротивление описывается формулой:

$$R_{\text{конт}} = \frac{R - R_{\text{слоя}}/2a}{2} = \frac{R_{\text{слоя}}}{S_{\text{конт}}}, \quad (133)$$

$$R_{\text{конт}} = R_{\text{конт}} S_{\text{конт}}, \quad (134)$$

где R – сопротивление между контактами; $R_{\text{слоя}}$ – сопротивление пленки, $S_{\text{конт}}$ – площадь контакта, $R_{\text{конт}}$ – контактное сопротивление.

1.5.8. Электронная оже-спектроскопия

Метод электронной оже-спектроскопии основывается на измерении энергии и интенсивности тока оже-электронов, эмитируемых из твердого тела при оже-эффекте. Если в атоме под действием электронной бомбардировки или другим способом создана вакансия на внутренней электронной оболочке, возбужденный атом спустя некоторое время возвращается в основное состояние, испуская характеристическое электромагнитное излучение или совершая безызлучательный оже-переход. Вакансию на внутреннем уровне может заполнить электрон, находящийся на одном из внешних уровней. В случае оже-эффекта переход атома в нормальное состояние сопровождается передачей энергии одному из электронов внешнего уровня. Этот электрон вылетает из атома с определенной, характерной для данного атома кинетической энергией. По энергетическому спектру оже-электронов можно однозначно определить элементный состав [270].

В оже-спектроскопии пику оже-электронов присваиваются номера, например. Si_1 –92 эВ. Si_2 –1619 эВ. Для всех элементов, кроме водорода и

гелия, на которых оже-переход невозможен, составлен атлас спектров оже-электронов. Если атом находится в связанном состоянии, энергия оже-электронов несколько отличается от свободного состояния либо появляются новые пики. По изменениям спектра можно судить о химических связях элементов, однако в настоящее время атлас спектров имеется лишь для немногих соединений.

Возбуждение атомов проводится первичным остросфокусированным электронным пучком с энергией электронов 0,1 – 10 кэВ. Диаметр пучка 0,1 – 10 мкм определяет локальность анализа в плоскости объекта. Использование электронов для возбуждения атомов позволяет дополнительно реализовать режимы сканирующего электронного микроскопа (SEM), что практически всегда делается в современных оже-спектрометрах. Изображение объекта во вторичных, отраженных или поглощенных электронах выводится на экран дисплея, что позволяет определять место анализа с разрешением SEM (10 нм).

Локальность по глубине определяется глубиной выхода оже-электронов и составляет 0,3 – 3,0 нм в зависимости от энергии оже-электронов, которая находится в пределах 20 – 2500 эВ. Низкая энергия анализируемых электронов и высокая чувствительность к поверхностным загрязнениям требует проведения измерений в сверхвысоком вакууме порядка 10^{-10} мм. рт. ст.

Оже-спектры регистрируются дисперсионными энергоанализаторами в режимах $N(E)$ – распределения вторичных электронов по энергиям и $dN(E)/dE$ – дифференцированных спектров.

Распределение элементов по глубине (рис. 54) получают путем ионного распыления исследуемой пленки с периодической регистрацией оже-электронов.

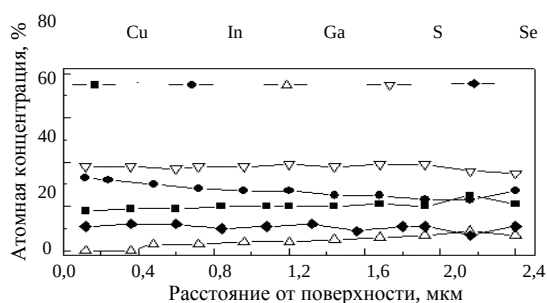


Рис. 54. Распределение по толщине пленки компонентов твердого раствора Cu(In,Ga)(S,Se)_2

1.5.9. Масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS)

SIMS – высокочувствительный метод анализа поверхности и околоповерхностных участков твердых тел. Используется в

полупроводниковой промышленности для изучения распределения легирующих примесей и загрязнений в микроэлектронных материалах и приборах. Основной принцип заключается в том, что многослойные структуры анализируют, рассеивая их фокусируемым первичным ионным лучом. У эммитируемых этим процессом вторичных ионов анализируется соотношение масса/заряд с помощью масс-спектрометра. В противоположность методам спектроскопии массы, используемым для общего анализа, которые требуют растворения образца, SIMS позволяет исследовать слоистые структуры, включая электронные приборы [262, 270]. Особенности, делающие SIMS привлекательным в качестве аналитического инструмента (чувствительность, разрешение по глубине и т.д.), приводят также к «артефактам», затрудняющим интерпретацию данных (боковые неоднородности, топография поверхности, вариации выхода ионов). Несмотря на эти трудности, SIMS часто является единственным аналитическим инструментом, способным зондировать малые элементные концентрации в слоях тонких пленок.

SIMS позволяет изучать все элементы периодической таблицы, так же, как и изотопы. Он чувствителен в широком диапазоне концентраций – более восьми порядков величины. Если нужны количественные результаты, то необходимо использовать строго согласованные стандарты для каждого изучаемого сочетания элемент/матрица. Благодаря большому динамическому диапазону SIMS-данные обычно изображаются на логарифмической оси. Данные могут быть представлены как масс-спектрограмма или как профиль глубины. Наиболее общий метод получения данных анализа тонких пленок – динамический SIMS-профиль глубины, в котором масс-спектры исследуют как функцию времени распыления. Измеряя глубину полученной ионным лучом воронки (кратера) профилометром, можно преобразовать время распыления в глубину.

1.5.10. Фотолюминесценция (PL)

PL – быстрый, неразрушающий метод характеристики электронных свойств полупроводников [277, 278, 284], позволяющий быстро оценить параметры материала, идентифицировать примеси и дефекты. Спектроскопия фотолюминесцентного возбуждения (PLE) обеспечивает информацию о спектре поглощения в образцах, где невозможны измерения спектров пропускания [285]. Исчерпывающие обзоры по фотолюминесценции в полупроводниках с акцентом на экспериментальные результаты представлены в [286–288].

Основные компоненты PL-системы:

- источник оптического возбуждения, обычно высокояркий монохроматический источник;
- оптическая система фокусировки возбуждающего излучения на поверхность образца и завода PL-излучения в спектрометр;

- спектрометр или монохроматор;
- детектор PL-излучения (фотоэлектронный умножитель, фотодиод или матрица фотодиодов);
- система управления экспериментом, сбора данных и их анализа.

В фотолюминесценции с разрешением времени (TRPL) измеряется интенсивность PL как функция времени. Обычно используется лазерный импульс для возбуждения электронов в полупроводнике. PL-излучение регистрируется быстродействующим детектором. Интенсивность PL может быть измерена непосредственно как функция времени с помощью фотодиода. Однако чтобы получить более высокое соотношение сигнал/шум и меньшее время разрешения, используется счетчик единичных фотонов.

Посредством анализа PL-излучения как функции температуры, концентрации свободных носителей, уровня инжекции, размеров образца и т.д., возможно оценить качество материала и роль различных механизмов рекомбинации в работе СЭ [235, 289, 290].

1.5.11. Сканирующая лазерная микроскопия (LBIC)

Качество СЭ существенно зависит от пространственной однородности материала слоев. Наличие неоднородностей (состава твердого раствора, концентрации носителей, плотности дефектов и т.д.) приводит к разбросу характеристик и низкому выходу годных СЭ. Поэтому пространственно-разрешающие методики измерения параметров полупроводников необходимы для создания высокоэффективных СЭ.

Работа сканирующего лазерного микроскопа основана на появлении фотоЭДС при локальной засветке пространственно-неоднородного слоя полупроводника [260]. Если энергия фотонов превышает E_g полупроводника, в пятне засветки происходит генерация электронно-дырочных пар. Неравновесные дырки и электроны будут диффундировать от области засветки. Пусть на расстоянии, меньшем диффузионной длины носителей от области засветки, существует некая область, характеризующаяся наличием встроенного электрического поля. Тогда электроны и дырки пространственно разделяются. Перераспределение заряда вызывает нарушение радиальной симметрии распределения неравновесных носителей в образце и, соответственно, перераспределение заряда по всему образцу. В общем случае разность потенциалов между двумя произвольными точками на образце будет отлична от нуля и определяться направлением вектора встроенного электрического поля относительно оси, проходящей через точки, в которых производится измерение, и величиной заряда. Этот эффект получил название LBIC (от англ. Laser-Beam Induced Current или Optical-Beam Induced Current) [291].

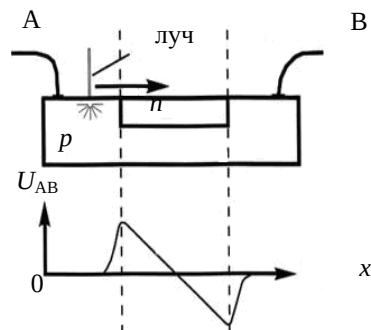


Рис. 55. LBIC-сигнал планарного p - n -перехода [292]

Поведение сигнала, измеряемого между неподвижными контактами при движении луча через область, характеризующуюся встроенным электрическим полем, поясним на примере одномерной модели планарного p - n -перехода (рис. 55) [292]. Пусть имеется однородная n -область в однородном материале p -типа. При засветке образца слева от n -области электроны, дошедшие до границы перехода, затягиваются его полем внутрь n -области. Дырки встречают на своем пути потенциальный барьер. Пространственно-разделенные заряды вызовут появление разности потенциалов между контактами А и В. По мере приближения к границе перехода количество носителей заряда, дошедших до границы, будет расти и достигнет максимума, когда луч находится на границе p - n -перехода. При засветке точно по центру n -области пространственное распределение электронов и дырок, разделенных левой и правой границами перехода, симметрично, заряды взаимно компенсируют друг друга, и сигнал LBIC равен нулю. По мере приближения к правой границе сигнал начинает расти по модулю, но с противоположным знаком. Таким образом, при сканировании лучом через планарный p - n -переход LBIC регистрирует двухполярный сигнал, нуль которого совпадает с центром симметрии перехода. Этот пример демонстрирует принцип работы LBIC.

LBIC позволяет регистрировать различные неоднородности в полупроводнике: области повышенной или пониженной концентрацией основных носителей, вариации состава твердого раствора, области с различным временем жизни неравновесных носителей заряда и т.д. [293–296].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На нынешнем уровне своего развития фотовольтаика не может конкурировать по всему фронту на равных с традиционными источниками электроэнергии. В области наземной электроэнергетики основным конкурентом фотовольтаики выступают гидроэнергетика, атомная и тепловая энергетика, а также некоторые альтернативные источники энергии: ветер, приливы, тепло недр Земли, так как себестоимость энергии от ГЭС, ТЭС и АЭС ниже себестоимости энергии от СЭ. Поэтому в районах с развитой энергосистемой предпочтение отдается традиционной энергетике. Но в отдаленных районах СЭ предпочтительнее, так как отпадает необходимость в проведении линий электропередач и строительстве крупногабаритных электростанций, мощность которых не будет полностью востребована. Серьезную конкуренцию СЭ здесь могут создать только маломощные дизельные генераторы. Расчеты показывают [3], что экономически более выгодной в таких условиях оказывается эксплуатация СЭ в течение длительного времени (10 – 20 лет). Для широкомасштабного использования СЭ необходимо, чтобы стоимость вырабатываемой ими электроэнергии была сравнима с получаемой от используемых ныне сырьевых источников. Поэтому одной из основных проблем в настоящее время является удешевление производства СЭ и модулей на их основе. Это может быть достигнуто как за счет снижения расхода материалов на СЭ, так и за счет удешевления технологических процессов их синтеза, увеличения долговечности и повышения КПД. Наиболее перспективными с этой точки зрения являются тонкопленочные СЭ.

Можно не сомневаться в том, что СЭ предстоит в ближайшее время сыграть важную роль в обеспечении потребностей человечества в электроэнергии. Одним из наиболее убедительных свидетельств в пользу этого вывода является значительное увеличение количества государственных, частных институтов и фирм, вовлеченных в исследование и производство СЭ. За последние 10 лет в области фотоэлектрического метода преобразования энергии в научной литературе появились результаты теоретических и экспериментальных исследований, способствующие прогрессу в этом направлении.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Sims, R.E.H. Renewable energy: a response to climate change / R.E.H. Sims // *Solar Energy*. – 2004. – Vol. 76, - P. 9-17.
- 2 Sen, Z. Solar energy in progress and future research trends / Z. Sen // *Progress in Energy & Combustion Science*. – 2004. – Vol. 30. – P. 367-416.
- 3 Gremenok, V.F. Thin film solar cells based on Cu(In,Ga)Se₂ / V.F. Gremenok // *Proceedings of the VI International Youth Environmental Forum “ECOBALTICA’2006”*, Saint-Petersburg, 27-29 June 2006 / SPbSPU; editors: M. Fiodorov [et al]. - St.-Petersburg, 2006. - P. 24-28.
- 4 McNelis, B. The Photovoltaic Business: Manufactures and Markets / B. McNelis // *Series on Photoconversion of Solar Energy*. - 2001. - Vol. 1. - P. 713-739.
- 5 Hamakawa, Y. Solar PV energy conversion and the 21st century's civilization / Y. Hamakawa // [Solar Energy Materials and Solar Cells](#). – Vol. 74. – 2002. – P. 13-22.
- 6 Jager-Waldau, A. R&D roadmap for PV / A. Jager-Waldau // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vol. 451-452. – P. 448-454.
- 7 New and emerging developments in solar energy / D.Y. Goswami [et al] // *Solar Energy*. – 2004. – Vol. 76, - P. 33–43.
- 8 Photovoltaic materials, history, status and outlook / A. Goetzberger [et al] // *Material Science and Engineering*. - 2003. - Vol. 40. - P. 1-46.
- 9 Игнатищев, Р. Энергетическая и экспортная проблемы / Р. Игнатищев. - Минск – Могилёв: Палата представителей Национального собрания Республики Беларусь, 1997. - 45 с.
- 10 Kerr, R.A. Sun's role in warming is discounted / R.A. Kerr // *Science*. - 1995. - Vol. 268. - P. 28-29.
- 11 Overstraeten, R.Van. Physics, Technology and Use of Photovoltaics / R.Van. Overstraeten. – Bristol and Boston: Adam Hilger Ltd, 1986. – 278 p.
- 12 1997 Annual Report. - UNSW Photovoltaic Special Research Centre, University of New South Wales, Sidney, Australia. - 1997.
- 13 Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / edited by A. Luque, S. Hegedus. – John Wiley & Sons, 2003. – 1168 P.
- 14 Brenner, J.P. Photovoltaics in transit to significant role / J.P. Benner // *IEEE Spectrum*. – 1999. – Vol. 36, № 1. – P. 66–67.
- 15 Макарова, Е.А. Поток солнечного излучения / Е.А. Макарова, А.В. Харитонов, Т.В. Казачевская. – М.: Наука, 1991. – 396 с.
- 16 Spence, J.W. Fourier series representation of the position of the sun / J.W. Spencer // *Search*. – 1971. – Vol. 2, № 2. – P. 172.
- 17 Spectral Solar Radiation Data Base at SERI / C. Riordan [et al] // *Solar Energy*. 1989. – Vol. 42, № 1. – P. 67–69.
- 18 Kasten, F. Revised optical air mass tables and approximation formula / F. Kasten, A.T. Yong // *Applied Optics*. – 1989. – Vol. 28, № 22. – P. 4735–4738.

- 19 Green, M.A. Third generation photovoltaics: ultra-high conversion efficiency at low cost / M.A. Green // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2001. - Vol. 9. - P. 123–135.
- 20 Frisch, F. Shell enters the PV market: interview with Dr.F.Vahrenholt, member of the Board of Management of Deutsche Shell AG / F. Frisch // Sun World. – 1998. – Vol. 22, № 3. – P. 7-11.
- 21 Dollars from sense: the economic benefits of renewable energy. - US Department of Energy, 1997. - NREL Report No. 20505; DOE/GO-10097.
- 22 Sweet, W. Power & energy. Technology 1999 analysis & forecast / W. Sweet // IEEE Spectrum. – 1999. – Vol. 36, № 1. – P. 62–67.
- 23 Thin film solar cell technology in Germany / W. Diehl [et al] // Surface & Coating Technology. – 2005. – Vol. 193, № 1-3. – P. 339-334.
- 24 Rannels, J.E. PV today - industry profile / J.E. Rannels // Sun World. – 1998. – Vol. 22, № 3. – P. 4-7.
- 25 Japan programs on novel concepts in PV / M. Yamaguchi [et al] // ФТП. - 2004. - Т. 38, вып.8. – С. 994-999.
- 26 Green, M.A. Photovoltaics: technology overview / M.A. Green // Energy Policy. – 2000. – Vol. 28, № 14. – P. 989-998.
- 27 Green, M.A. Third generation photovoltaics: ultra-high conversion efficiency at low cost / M.A. Green // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2001. - Vol. 9. - P. 123–135.
- 28 Million Solar Roofs. US Department of Energy. - 1997. NREL Report Numbers: FS-520-23730; DOE/GO-10097-504.
- 29 Garozzo, M. The Italian 10,000 roof-top program / M. Garozzo [et al] // Proceedings of the 2nd World Conf. & Exhib. Photovolt. Solar Energy, Vienna, 6-10 July 1998 / München: WIP, 1998. - P. 326-329.
- 30 Hänel, A. Germany's largest solar initiative leads PV market expansion / A. Hänel [et al] // Proceedings of the 2nd World Conf. & Exhib. Photovolt. Solar Energy, Vienna, 6-10 July 1998 / München: WIP, 1998. - P. 375-381.
- 31 Vlek, F. 1 MW decentralized and building integrated PV system in a new housing area of the city of Amersfoort, the Netherlands / F. Vlek, T. Schoen, A. Iliceto // Proceedings of the 2nd World Conf. & Exhib. Photovolt. Solar Energy, Vienna, 6-10 July 1998 / München: WIP, 1998. - P. 395-399.
- 32 Imenes, A.G. A new strategy for improved spectral performance in solar power plants / A.G. Imenes [et al] // [Solar Energy. - 2006. – Vol. 80, № 10](#). P. 1263-1269.
- 33 Каргиев, В.М. Рынок фотоэлектрических модулей / В.М. Каргиев // Возобновляемая энергия. – 2006. – февраль – С. 13–16.
- 34 Roedem, B. Thin-film PV module review: Changing contribution of PV module technologies for meeting volume and product needs / B. Roedem // Refocus. – 2006. – Vol. 7, № 4. – P. 34-39.

- 35 [Mints](#), P. PV – the story so far how is the PV industry progressing in its bid to be considered mainstream? / P. Mints // Refocus. – 2006. – Vol. 7, № 6. – P. 34-36.
- 36 Basu, Sarbani. Helioseismology and Solar Abundances / Sarbani Basu, H. M. Antia // To appear in Physics Reports. – 2007. – 116 pages.
- 37 Manuel, O.K. Solar abundances of the elements / O.K. Manuel, Hwaung Golden // Meteoritics. – 1983. – Vol. 18, №3. – P. 209–222.
- 38 Колтун, М.М. Оптика и метрология солнечных элементов / М.М. Колтун. – М.: Наука, 1984. – 280 с.
- 39 Зи, С. Физика полупроводниковых приборов: в 2 т. / С. Зи; пер. с англ. В.А. Гергеля, В.В. Ракитина; под ред. Р.А. Суриса. – М.: Мир, 1984. – Т. 2. – 456 с.
- 40 Васильев, А.М. Полупроводниковые фотопреобразователи / А.М. Васильев, А.П. Ландсман. – М.: Сов. радио, 1971. – 248 с.
- 41 Brandhorst, H.M. Terrestrial solar cell calibration and measurement procedures / H.M. Brandhorst // Proceedings of the Inter. Photovoltaic Solar Energy Conf., Luxemburg, 26-29 May 1977 / Reidel Publ. Co.: Dordrecht-Boston, 1978. – P. 745–753.
- 42 Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing / C.A. Gueymard [et al] // Solar Energy. - 2002. - Vol. 73. - P. 443-467.
- 43 Terrestrial Photovoltaic Measurement Procedures, Technical Memorandum 73702, NASA, Cleveland, Ohio, 1977.
- 44 Зверева, С.В. В мире солнечного света / С.В. Зверева. - Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 160 с.
- 45 Фаренбрух, А. Солнечные элементы: теория и эксперимент / А. Фаренбрух, Р. Бьюб; пер. с англ. под ред. М.М. Колтуна. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
- 46 Бонч-Бруевич, В.Л. Физика полупроводников / В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. – Москва: Наука, 1977. – 672 с.
- 47 Мартынов, В.Н. Полупроводниковая оптоэлектроника / В.Н. Мартынов, Г.И. Кольцов. – М.: МИСИС, 1999. – 400 с.
- 48 Мосс, Т. Полупроводниковая оптоэлектроника / Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис; пер. с англ. А.А. Гиппиуса, А.Н. Ковалёва под ред. С.А. Медведева. – М.: Мир, 1976. – 431 с.
- 49 Рейкви, К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / К. Рейкви; пер. с англ. В.В. Высоцкой [и др.]; под ред. С.Н. Горина. – М.: Мир, 1984. – 475 с.
- 50 Сердюк, В.В. Фотоэлектрические процессы в полупроводниках / В.В. Сердюк, Г.Г. Чемересюк, М. Терек. – Киев – Одесса: Вища школа, 1982. – 151 с.
- 51 Andersson, B.A. Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics / B.A. Andersson // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2000. - Vol. 8. - P. 61-76.

- 52 Birkmire, R.W. Compound polycrystalline solar cells: Recent progress and Y2K perspective / R.W. Birkmire // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 2001. – Vol. 65. – P. 17-28.
- 53 A new silicon *p-n* junction photocell for converting solar radiation into electrical power / D.M. Chapin [et al] // J. Appl. Phys. – 1954. – Vol. 25, № 5. – P. 676-677.
- 54 Thin-film silicon solar cells: a review and selected trends / A.V. Shah [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 1995. - Vol. 38. - P. 501-520.
- 55 Bonnet, D. Cadmium Telluride-Material for Thin Film Solar Cells // D. Bonnet, P.V. Meyers // J. Mater. Res. – 1998. – Vol. 13, № 10. – P. 2740-2753.
- 56 Photovoltaic technology: the case for thin-film solar cells / A.V. Shah [et al] // Science. - 1999. - Vol. 285. - P. 692-698.
- 57 Meyer, P.V. Technical and Economic Optimization for CdTe PV at the Turn of the Millennium // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. – 2000. – Vol. 8. – P. 161–169.
- 58 Schock, H.W. CIGS-based solar cells for the next millennium / H.W. Schock, R. Noufi // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2000. - Vol. 8. - P. 151–160.
- 59 CIS-based thin-film photovoltaic modules: potential and prospects / B. Dimmler [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2002. - Vol. 10. - P. 149–157.
- 60 Progress and outlook for high-efficiency crystalline silicon solar cells / M.A. Green [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2001. – Vol. 65. – P. 9-16.
- 61 Green, M.A. Crystalline and thin film silicon solar cells: state of the art and future potential / M.A. Green // Solar Energy. – 2003. – Vol. 74. – P. 181-198.
- 62 Siebentritt, S. Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells / S. Siebentritt // Thin Solid Films. – 2002. – Vol. 403-404. – P. 1–8.
- 63 Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells / J. Meier // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 451–452. P. 518–524.
- 64 II–VI compounds as the top absorbers in tandem solar cell structures / P. Mahawela [et al] // Materials Science and Engineering. – 2005. - Vol. B 116. – P. 283–291.
- 65 Мейтин, М. Пусть всегда будет солнце /М. Мейтин // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. – 2000. – № 6. – С. 40–46.
- 66 Бордина, Н.М. Определение параметров вольтамперной характеристики фотопреобразователя / Н.М. Бордина, А.К. Зайцева, В.Н. Стрельцова // Гелиотехника. – 1977. – №1. – С. 17–23.
- 67 О корректности различных методов определения последовательного сопротивления фотодиодных структур / А.П. Горбань [и др.] // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1991. – № 19. – С. 85–90.

68 Евдокимов, В.М. Расчёт последовательного и шунтирующего сопротивлений по вольтамперной характеристике солнечного элемента / В.М. Евдокимов // Гелиотехника. – 1972. – № 6. – С. 16–22.

69 Burgelman, M. Calculation of CIS and CdTe module efficiencies / M. Burgelman, A. Niemegeers // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1998. – Vol. 51. – P. 129–143.

70 Sites, J.R. Quantification of losses in thin-film polycrystalline solar cells / J.R. Sites // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2003. – Vol. 75. – P. 243–251.

71 Determination of solar cell parameters from its current-voltage and spectral characteristics / M.Tivanov [et al] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2005. – Vol. 87. – P. 457–465.

72 Неразрушающий контроль параметров Cu(In,Ga)(S,Se)_2 -слоя солнечных элементов / М.С. Тиванов [и др.] // Вестн. Белорусск. гос. ун-та. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. – 2007. – № 2. – С. 51–55.

73 Батавин, В.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур / В.В. Батавин, Ю.А. Концевой, Ю.В. Федорович. – М.: Радио и связь, 1985. – 264 с.

74 Емкость и электропроводность полупроводниковых структур на переменном токе / Н.А. Поклонский [и др.]. – Минск: Белгосуниверситет, 1997. – 62 с.

75 Каган, М.Б. Определение рекомбинационных параметров и глубины залегания p - n -перехода в полупроводниковых фотоэлементах / М.Б. Каган, Т.Л. Любашевская // Гелиотехника. – 1968. – № 4. – С. 11–15.

76 Диагностика кремниевых пластин по параметрам и тепловому излучению элементов солнечных батарей / Ю.А. Концевой [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2000. – Т. 66, № 10. – С. 32–33.

77 Субашиев, В.К. Определение рекомбинационных постоянных и глубины залегания p - n -перехода из спектральных характеристик фотоэлементов / В.К. Субашиев, Г.Б. Дубровский, В.А. Петрусевиц // Физика Твёрдого Тела. – 1960. – Т. 2, № 8. – С. 1978–1980.

78 Дубровский, Г.Б. Определение основных параметров фотоэлементов с p - n переходом по спектральным характеристикам / Г.Б. Дубровский // Заводская лаборатория. – 1961. – Т. 26, № 10. – С. 1187–1191.

79 Евдокимов, В.М. Определение параметров неосновных носителей в полупроводниковых фотоэлементах по кривой спектральной чувствительности / В.М. Евдокимов // Гелиотехника. – 1972. – № 3. – С. 32–38.

80 Kazmerski, L.L. Photovoltaics: A review of cell and module technologies / L.L. Kazmerski // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 1997. – Vol. 1, № 1,2. – P. 71–170.

81 Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики / С. Фонаш [и др.]; под ред. Т. Коутса, Дж. Микина. – М.: Мир, 1988. – 306 с.

- 82 Schock, H.W. Thin film photovoltaics / H.W. Schock // Applied Surface Science. – 1996. – № 92 – P. 606–616.
- 83 Solar cell efficiency tables (version 19) / M.A. Green [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2002. - Vol. 10. - P. 55–61.
- 84 Solar cell efficiency tables (version 22) / M.A. Green [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2003. - Vol. 11. - P. 347–352.
- 85 Solar cell efficiency tables (version 26) / M.A. Green [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2005. - Vol. 13. - P. 387–392.
- 86 Solar cell efficiency tables (version 27) / M.A. Green [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2006. - Vol. 14. - P. 45–57.
- 87 CdTe Solar Cell in a Novel Configuration / A.N. Tiwari [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2004. - V.12. - P. 33-38.
- 88 Khrypunov, G.S. Development thin film solar cells on CdS/CdTe/ITO base / G.S. Khrypunov // Functional Materials. - 2005. - V. 12, № 3. - P. 1-4.
- 89 Morales-Acevedo, A. Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives / A. Morales-Acevedo // Solar Energy. - 2006. – Vol. 80, № 6. – P. 675-681.
- 90 Progress towards 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se polycrystalline thin-film solar cell / M.A. Contreras // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. – 1999. – Vol. 7. – P. 311–316.
- 91 Characterising superstrate CIS solar cells with electron beam induced current / J. Rechid [et al] // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 198-202.
- 92 Rau, U. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells - recent achievements, current understanding and future challenges / U. Rau, H.W. Schock // Appl. Phys. A: Materials Science & Processing. - 1999. - Vol. A 69. - P. 131-147.
- 93 Rau, U. Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells / U. Rau, H.W. Schock // Series on Photoconversion of Solar Energy. - 2001. - Vol. 1. - P. 277-345.
- 94 A 21.5% efficient Cu(In,Ga)Se₂ thin-film concentrator solar cell / J.S. Ward [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2002. - Vol. 10. - P. 41–46.
- 95 Steps toward industrialization of Cu-III-VI₂ thin-film solar cells: a novel full in-line concept / L.X. Shaoa [et al] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2003. – Vol. 64. – P. 1505–1509.
- 96 Single source precursors for fabrication of I-III-VI₂ thin-film solar cells via spray CVD / J.A. Hollingsworth [et al] // Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 431–432, № 1–2. – P. 63–67.
- 97 Moudakir, T. CuIn_{1-x}Ga_xS₂ wide gap absorber grown by close-spaced vapor transport / T. Moudakir, K. Djessas, G. Masse // Journal of Crystal Growth. – 2004. – Vol. 270. – P. 517–526.
- 98 Alberts, V. Band gap engineering in polycrystalline Cu(In, Ga)(S, Se)₂ chalcopyrite thin films / V. Alberts // Materials Science and Engineering. – 2004. – Vol. B107. – P. 139–147.

- 99 Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition / D. Lincot [et al] // Solar Energy. – 2004. – Vol. 77. P. 725–737.
- 100 New technologies for CIGS photovoltaics / A.E. Delahoy [et al] // Solar Energy. – 2004. – Vol. 77. – P. 785–793.
- 101 Why CuInGaSe₂ and CdTe polycrystalline thin film solar cells are more efficient than the corresponding single crystal ? / A. Bosio [et al] // Cryst. Res. Technol. – 2005. – Vol. 40, No. 10–11. – P. 1048 – 1053.
- 102 Flexible Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells for space application / K. Otte [et al] // Thin Solid Films. 2006. – Vol. 511-512. – P. 613-622.
- 103 Shay, J.L. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications / J.L. Shay, J.H. Wernick. - New York: Pergamon Press, 1975. - 244 p.
- 104 Wagner, S. Chalcopyrites / S. Wagner // Topics in Appl. Phys. - 1977. - Vol. 17. - P. 171-196.
- 105 Авдонин Е. Стеклодувные работы в газосветном производстве / Е. Авдонин, С. Авдонин // Вывески. – 2005. – № 2.
- 106 Solar cells based on CuInSe₂ and related compounds: Materials and device properties and processing / V. Nadenau [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. – 1995. – Vol. 3. – P. 363–382.
- 107 Bodegård, M. Growth of Cu(In,Ga)Se₂ thin film by coevaporation using alkaline precursors / M. Bodegård, K. Cranoh, L. Stolt // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 9–16.
- 108 Milnes, A.G. Heterojunction and metal-semiconductor junctions / A.G. Milnes, D.L. Feucht. – Academic Press: New York, 1972. – 432 p.
- 109 Майселл, Л. Технология тонких пленок: справочник: в 2 т. / Л. Майссел, Р. Глэнг. - М.: Советское радио, 1977. - Т. 1. - 686 с.
- 110 Ghosh, B. A novel back-contacting technology for CuInSe₂ thin films / B. Ghosh, D.P. Chakraborty, M.J. Carter // Semicon. Sci. Technol. – 1996. – Vol.11. – P.1358–1362.
- 111 Moons, E. Ohmic contacts to p-CuInSe₂ crystals / E. Moons, T. Engelhard, D. Cahen // Journal of Electronic Materials. – 1993. – Vol. 22, №3. – P. 275–280.
- 112 Metal contacts to CuInSe₂ / R.J. Matson [et al] // Solar Cells. – 1984. – Vol. 11. – P. 301–306.
- 113 Горюнова, Н.А. Химия алмазоподобных полупроводников / Н.А. Горюнова. – Л.: Изд-во. Ленингр. ун-та, 1963. – 240 с.
- 114 Бергер, Л.И. Тройные алмазоподобные полупроводники / Л.И. Бергер, В.Д. Прочухан. – М.: Металлургия, 1968. – 151 с.
- 115 Горюнова, Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники / Н.А. Горюнова. – М.: Советское радио, 1968. – 264 с.
- 116 Abrahams, S.C. Piezoelectric-nonlinear distribution in A^IB^{III}C^{VI}₂ and A^{II}B^{IV}C^V₂ – type chalcopyrites / S.C. Abrahams, Bernstein J.L. // J. Chem. Phys. – 1973. – Vol. 59, № 10. – P. 5415–5422.

- 117 Robbins, M. Solid solution formation in the systems $\text{CuM}^{\text{III}}\text{X}_2 - \text{AgM}^{\text{III}}\text{X}_2$ where $\text{M}^{\text{III}} - \text{In, Ga}$; $\text{X} - \text{S, Se, Te}$ / M. Robbins, J.C. Philips, V.C. Lambrecht // J. Phys. Chem. Solids. – 1973. – Vol. 7, № 7. – P. 1205–1209.
- 118 Gorynova, N.A. Energy band structure of ternary diamond-like $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}_2^5$ – type semiconductors / N.A. Gorynova, A.S. Poplavnoi, V.A. Chalgyshev // Phys. Stat. Sol. – 1970. – Vol. 39, № 1. – P. 9–12.
- 119 Morgan, D.J. Energy Band Structure of Semiconductor with the Space D_{2d} / D.J. Morgan // Phys. Stat. Sol. (b). – 1970. – Vol. 48, № 2. – P. 771–779.
- 120 Shay, J.L. *p-d* hybridization on the valence bands of I-III-VI₂ compounds / J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 5, № 10. – P. 5003–5005.
- 121 Shay, J.L. Energy band structure of I-III-VI₂ semiconductors / J.L. Shay, B. Tell // Surf. Science. – 1973. – Vol. 37. – P. 748–762.
- 122 Shay, J.L. Schiavone L.M. Electronic structure of AgInSe_2 and CuInSe_2 / J.L. Shay, B. Tell, H.M. Kasper // Phys. Rev. B. – 1973. – Vol. 7, № 10. – P. 4485–4490.
- 123 Tell, B. Aspects of the band structure of CuGaS_2 and CuGaSe_2 / B. Tell, P.M. Bridenbaugh // Phys. Rev. B. – 1975. – Vol. 12, № 8. – P. 3330–3335.
- 124 Поплавной, А.С. Структура энергетических зон CuInS_2 , CuInSe_2 , CuInTe_2 / А.С. Поплавной, Ю.И. Пыльгало, А.И. Ратнер // Изв. ВУЗов. – 1976. – № 6. – С. 7–12.
- 125 Jaffe, J.E. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , CuGaSe_2 and CuInSe_2 / J.E. Jaffe, A. Zunger // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 28, № 10. – P. 5822–5847.
- 126 Yoodee, K. Effect of *p-d* hybridization in the valence bands of I-III-VI₂ chalcopyrite semiconductors / K. Yoodee, J.C. Woolley, V. Sa-Yakanit // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 30, № 10. – P. 5904–5915.
- 127 Jaffe, J.E. Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors / J.E. Jaffe, A. Zunger // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 29, № 1. – P. 1882–1906.
- 128 Shileika, A. Energy band structure of chalcopyrite semiconductors / A. Shileika // Inst. Phys. Conf. Ser. – 1977. – № 35. – P. 129–138.
- 129 Fishman, G. Structure of the *d* level and *p-d* coupling in I-III-VI₂ chalcopyrite compounds / G. Fishman, B. Sermage // Phys. Rev. B. – 1978. – Vol. 18, № 2. – P. 7099–7103.
- 130 Thwaites, M.J. The observation of a direct energy band gap CuInTe_2 single crystals using electroreflectance techniques / M.J. Thwaites, R.D. Tomlinson, M.J. Hampshire // Sol. St. Commun. – 1977. – Vol. 23, № 12. – P. 905–906.

- 131 Thwaites, M.J. Observation of energy transition from lower valence band state in CuGaSe_2 / M.J. Thwaites, R.D. Tomlinson, M.J. Hampshire // *Sol. St. Commun.* – 1978. – Vol. 27, № 7. – P. 727–728.
- 132 Excitonic structure of $\text{CuGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ and $\text{CuAlS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ / N. Yamamoto [and others] // *Japan J. Appl. Phys.* – 1977. – Vol. 16, № 10. – P. 1817–1822.
- 133 Yamamoto, N. Temperature dependence of tetragonal distortion and crystal field splitting in CuGaS_2 / N. Yamamoto, H. Horinaka, T. Miyanchi // *Japan J. Appl. Phys.* – 1979. – Vol. 18, № 2. – P. 255–259.
- 134 Bodnar, I.V. Composition dependence of the band gap of $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ / I.V. Bodnar, B.V. Korzun, A.I. Lukomskii // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1981. – Vol. 105, № 2. – P. K143–K145.
- 135 Аверкиева, Г.К. Положительное кристаллическое расщепление в CuInSe_2 / Г.К. Аверкиева, Г.А. Медведкин, А.А. Яковленко // *ФТП*. – 1983. – Т. 17, № 11. – С. 2081–2084.
- 136 Medvedkin, D.A. Optical band gap absorption in CuInSe_2 / D.A. Medvedkin, Yu.V. Rud, M.A. Tairov // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1987. – Vol. 144, № 2. – P. 809–816.
- 137 Медведкин, Г.А. Полупроводниковые кристаллы фотоприемников линейно-поляризованного излучения / Г.А. Медведкин, Ю.В. Рудь, М.А. Таиров. – Ташкент: ФАН, 1992. – 296 с.
- 138 Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник: / под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева. – М.: Наука, 1979. – 340 с.
- 139 Preparation of $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ thin film by sulfurization and selenization / T. Ohashi [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1998. – № 50 – P. 37–42.
- 140 Sequential process for the deposition of polycrystalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ thin films: Growth mechanism and devices / T. Walter [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1996. – Vol. 41-42. – P. 355–372.
- 141 Tiwari, A.N. Analysis of the photovoltaic properties of sprayed $\text{CuInS}_2/\text{SnO}_x:\text{F}$ solar cells / A.N. Tiwari, D.K. Pandya, K.L. Chorpа. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1987. – Vol. 15. – P. 121–133.
- 142 High efficiency graded bandgap thin film polycrystalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -based solar cells / M.A. Contreras [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1996. – Vol. 41-42. – P. 241–246.
- 143 Nadenau, V. Growth of CuInTe_2 polycrystalline thin film / V. Nadenau, T. Walter, H.W. Schock // *J. Crystal Growth*. – 1995. – Vol. 146. – P. 251–255.
- 144 Patel, S.M. Growth of AgInSe_2 thin film / S.M. Patel, A.D. Patel // *Thin Solid Films*. – 1993. – Vol. 131. – P. 53–58.
- 145 Weir, R.D. Growth and annealing of AgInSe_2 thin films / R.D. Weir, P.E. Jessop, B.K. Garside // *Can. J. Phys.* – 1987. – Vol. 65. – P. 1033–1036.

- 146 Optical properties of CuAlX_2 ($\text{X}=\text{Se}, \text{Te}$) thin films obtained by annealing of copper, aluminum and chalcogen layers sequentially deposited / C.O. El Moutar [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 371. – P. 195–200.
- 147 Schumann, B. Epitaxial layers of CuInSe_2 / B. Schumann, A. Tempel, G. Kühn // *Solar Cells*. –1986. – Vol. 16. – P. 43–63.
- 148 Thin films of CuInSe_2 produced by rf-sputtering with intentional oxygen doping. T. Yamaguchi [et al] // *J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 69, № 11. – P. 7714–7719.
- 149 Bodnar, I.V. Preparation and properties of laser-evaporated $\text{CuGa}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Se}_2$ thin films / I.V. Bodnar, V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya // *Thin Solid Films*. – 1992. - Vol. 207. – P. 54-56.
- 150 Зарецкая, Е.П. Пленки CuInSe_2 , полученные лазерным испарением в среде кислорода / Е.П. Зарецкая, В.Ф. Гременок, И.А. Виктор // *ЖПС*. - 1994. -Т. 61, № 5-6. - С. 455-459.
- 151 Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ films and devices // U. Rau [et al] // *J. Appl. Phys.* - 1999. - Vol. 86. - P. 497-505.
- 152 Air-annealing effects on polycrystalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ heterojunctions / U. Rau [et al] // *Solid State Phenomena*. - 1999. - Vol. 67-68. - P. 409-414.
- 153 Noify, R., Powell R., Matson R.J. On the effect of stoichiometry and oxygen on the properties of CuInSe_2 thin films and devices // *Solar Cells*. - 1987.- Vol. 21.- P. 55-63.
- 154 Structure and properties of high efficiency $\text{ZnO/CdZnS/CuInGaSe}_2$ solar cells / W.E. Devaney [et al] // *IEEE Transaction on Electron Devices*. – 1990. – Vol. 37, № 2. – P. 428–432.
- 155 Studies of the growth mechanism of polycrystalline CuInSe_2 thin films prepared by sequential process / S. Zweigart [et al] // *J. Crystal Growth*. – 1995. – Vol. 146. – P. 233–238.
- 156 Heteroepitaxy and characterization of CuInSe_2 on $\text{GaAs}(001)$ / S. Niki [et al] // *J. Crystal Growth*. – 1995. – Vol. 150. – P.1201–1205.
- 157 Flash evaporation of chalcogenide thin films / J.M. Merino [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 22–27.
- 158 Yamaguchi, T. Thin films prepared by RF sputtering from various compositional targets / T.Yamaguchi, J. Matsufura, A.Yoshida // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. –1992. – Vol. 27. – P. 25–35.
- 159 Novel approach to the chemical bath deposition of chalcogenide semiconductors / D.S. Boyele [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 150–154.
- 160 Basol, B.M. Low cost techniques for the preparation of $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ absorber layers / B.M.Basol // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 514–519.
- 161 Guillen, C. Improvement of the optical properties of electrodeposited

CuInSe₂ thin films by thermal and chemical deposition / C. Guillen, J. Herrero // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1998. – Vol. 43. – P. 47–57.

162 Stanbery, B.J. Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices / B.J. Stanbery // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. - 2002. - Vol. 27, № 2. - P. 73-117.

163 Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells. K. Ramanathan [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2003. - Vol. 11. - P. 225–230.

164 Development of high-efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ thin film solar cells by selenization with elemental Se vapor in vacuum. K. Kishiya [et al] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 34, № 1. – P. 54–60.

165 Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin films by two-stage selenization process using H₂Se-Ar gas / V. Alberts [et al] // J. Phys. D.: Appl. Phys. – 1998. – Vol. 31. – P. 2869–2876.

166 Kristensen, R.D.L. Flash evaporation of CuInSe₂ films / R.D.L. Kristensen, S.N. Sahu, D. Haneman // Solar Energy Materials and Solar Cells – 1988. – Vol. 17. – P. 329–345.

167 Fabrication of CuInSe₂ films and solar cells by the sequential evaporation of In₂Se₃ and Cu₂Se binary compounds / S.C. Park [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2001. - Vol. 69. – P. 99-105.

168 Sakata, H. Optical and electrical properties of flash-evaporated amorphous CuInSe₂ films / H. Sakata, H. Ogawa // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2000. - Vol. 63. – P. 259-265.

169 Structural study of flash evaporated CuInSe₂ thin films / A.A.S. Akl [et al] // Vacuum. – 2001. - Vol. 61. – P. 75-84.

170 Properties of flash evaporated chalcopyrite absorber films and solar cells / M. Klenk [et al] // Thin Solid Films. – 2001. - Vol. 387. – P. 47-49.

171 Preparation of device quality chalcopyrite thin films by thermal evaporation of compound materials / M. Klenk [et al] / Semicond. Sci. Technol. – 2002.- Vol. 17. – P. 435-439.

172 Issues on the chalcopyrite/defect-chalcopyrite junction model for high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells / M. Contreras [et al] // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 63, № 13. – P. 1824–1826.

173 Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin films by two-stage selenization processes using H₂Se-Ar gas / V. Alberts [et al] // J. Phys. D: Appl. Phys. - 1998. - Vol. 31. - P. 2869–2876.

174 Development of high -efficiency CuIn_xGa_{1-x}Se₂ thin film solar cells by selenization with elemental Se vapor in vacuum / K. Kyshiya [et al] // Jpn. J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 37. – P. 54–56.

175 Growth of CuInSe₂ thin films by high vapor Se treatment of co-sputtered Cu-In alloy in a graphite container / F.O. Adurodija [and others] // Thin Solid Films. – 1999. – № 338. – P.13–19.

176 Adurodija, F.O. Synthesis and characterization of CuInSe₂ thin films from Cu, In and Se stacked layers using a close graphite box / F.O.

Adurodija, M.J. Carter, R. Hill // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1996. – Vol. 40. – P. 359–369.

177 Dhere, N.G. CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin film solar cells by two-selenizations process using Se vapor / N.G. Dhere, R.W. Lynn // Solar Energy Materials and Solar Cells. -1996. - Vol. 41-42. - P. 271-279.

178 Optical characterisation of high-quality CuInSe₂ thin films synthesised by two-stage selenisation process / A.V. Mudry [et al] // Thin Solid Films. - 2003. - Vol. 431-432. - P. 193-196.

179 Fabrication of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films by Selenization Process for Solar Cells / V.F. Gremenok [et al] // International Scientific Journal for Alternative Energy Ecology. – 2004. - № 5 (15). – P. 39-43.

180 Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells by two-stage selenization processes using N₂ gas / V.F. Gremenok [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2005. -Vol. 89, № 1-2. – P. 129-137.

181 Shön, J.H. Structural and optical characterization of polycrystalline CuInSe₂ / J.H. Shön, V. Alberts, E. Bucher // Thin solid films. – 1997. – Vol. 301. – P. 115–121.

182 Ohashi, T. Preparation of CuIn(S_xSe_{1-x})₂ thin films by sulfurization and selenization / T. Ohashi [et al] // [Solar Energy Materials and Solar Cells](#). - 1998. - Vol. 50, № 1. - P. 37-42.

183 Liu, C.P. Preparation and characterization of CuInS₂ thin films completely converted from CuInSe₂ by sulfurization / C.P. Liu, B.H. Tseng // Thin Solid Films. - 2004. - Vol. 480-481. - P. 50-54.

184 Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V-VII групп / под ред. И. Филова. – Л.: Химия, 1989. – 340 с.

185 Production of high quality CuInSe₂ thin film from magnetron sputtered ultra-thin Cu-In multilayers / F.O. Adurodija [et al] // Journal of Materials Science Letters. – 1996. – Vol. 15. – P. 478–481.

186 Структурные характеристики плёнок CuInSe₂, полученных методом двухступенчатой селенизации слоёв Cu-In / Е.П. Зарецкая [и др.] // Доклады НАН Беларуси. – 2000. – Т. 44, № 5. – С. 44–48.

187 Formation of CuInSe₂ thin films by thermal diffusion of selenium into Cu-In layers / V.F. Gremenok [et al] // Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, 22-26 October 2001 / Munich, 2001. - P. 1086-1089.

188 Способ получения халькопиритных CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se₂ или CuGaSe₂ тонких пленок: пат. 5894 Респ. Беларусь, МПК7 H 01 L 31/18 / Ф.В. Курдесов, В.Б. Залесский, В.И. Ковалевский, В.Ф. Гременок; заявитель ГНУ Ин-т электрон. НАН Беларуси - № а 20010307; заявл. 02.04.01; опубл. 30.03.04 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2004. – № 1. – С. 208.

189 Способ получения халькопиритных CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se₂, CuGaSe₂ тонких плёнок: пат. 2212080 Россия, МПК7 H 01 L 31/18 / Ф.В. Курдесов, В.Б. Залесский, В.И. Ковалевский, В.Ф. Гременок; заявитель

ГНУ Ин-т электрон. НАН Беларуси - № 2001130947; заявл. 16.11.01; опубл. 10.09.03 // Официальный бюл. / Российское агентство по пат. и товар. знак. - 2003. - № 25 (III ч.). - С. 587.

190 Способ получения плёнок твердых растворов $Zn_{2-2x}Cu_xIn_xVI_2$: пат. 7739 Респ. Беларусь, МПК7 H 01 L 31/18 / В.Ф. Гременок, Е.П. Зарецкая, В.Б. Залесский; заявитель ГНУ Ин-т физ. тверд. тела и полупр. НАН Беларуси - № а 20030307; заявл. 10.04.03; опубл. 30.03.06 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. - 2006. - № 1. - С. 141.

191 Получение и исследование пленок $CuInSe_2$ для солнечных элементов многокристалльных модулей / В.Б. Залесский [и др.] // Новые технологии изготовления многокристалльных модулей: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 25-29 сентября 2000 г. / БГУИР; редкол.: М.П. Батура [и др.]. - Минск, 2000. - С. 30-33.

192 Свойства пленок $CuInSe_2$, полученных селенизацией слоев $Cu-In$ / Е.П. Зарецкая [и др.] // ЖТФ. - 2000. - Т. 70, вып. 10. - С. 141-142.

193 Properties of $CuInSe_2$ polycrystalline thin films prepared by selenization of co-sputtered $Cu-In$ alloys / E.P. Zaretskaya [et al.] // Polycrystalline Semiconductors VI: scienc. art. / Scitech Publ.; edited by O. Bonnaund. - Switzerland, 2001. - P. 287-292.

194 Залесский, В.Б. Синтез $CuInSe_2$ светопоглощающих слоёв в квазизамкнутой системе в потоке инертного газа / В.Б. Залесский, Ф.В. Курдесов, В.Ф. Гременок // Высокие технологии в промышленности России: материалы VII Междунар. науч.-техн. конф., Москва, 29-30 июня 2001 г. / Цехномаш; редкол.: В.В. Лунин [и др.]. - Москва, 2001. - С. 87-91.

195 Optical characterisation of high-quality $CuInSe_2$ thin films synthesised by two-stage selenisation process / A.V. Mudry [et al.] // Thin Solid Films. - 2003. - Vol. 431-432. - P. 193-196.

196 Influence of the growth temperature on the structural quality of $Cu(In,Ga)Se_2$ and $CuInSe_2$ thin films for solar cells applications / M.V. Yakushev [et al.] // Thin Solid Films. - 2004. - Vol. 451-452. - P. 133-136.

197 Влияние условий синтеза на свойства пленок $Cu(In,Ga)Se_2$ / Е.П. Зарецкая [и др.] // Актуальные проблемы физики твердого тела: материалы Междунар. науч. конф., Минск, 26-28 Октября 2005 г.; в 2 т. / Изд. Центр БГУ; редкол.: Н.М. Олехнович [и др.]. - Минск, 2005. - Т. 1. - С. 452-455.

198 Formation of $CuIn(S,Se)_2$ thin film by thermal diffusion of sulfur and selenium vapors into $Cu-In$ alloy within a closed graphite container / F. Adurodija [et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 1999. - Vol. 50. - P. 287-297.

199 Preparation of $CuIn(S_xSe_{1-x})_2$ thin film by sulfurization and selenization / T. Ohashi [et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 1998. - Vol. 50. - P. 37-42.

- 200 Structural, electrical, and optical properties of CuGaSe_2 rf sputtered thin films / J. Martil [et al] // J. Appl. Phys. – 1990. – Vol. 68, №1. – P. 189–194.
- 201 Yamaguchi, T. Structural properties of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ thin films prepared by Rf sputtering / T. Yamaguchi, J. Matsufusa, A. Yoshida // J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 72, № 12. – P. 5657–5662.
- 202 CdS/ CuInSe_2 junction fabricated by DC magnetron sputtering of Cu_2Se and In_2Se_3 / J.H. Ermer [et al] // Solar Inc., IEEE. – 1985. – Vol. 68. – P. 1655–1658.
- 203 Thornton, J.A. Fundamental processes in sputtering of relevance to the fabrication of thin film solar cells / J.A. Thornton // Solar Cells. – 1987. – Vol. 21. – P. 41–54.
- 204 Properties of Cu(In,Ga)Se_2 prepared by electrodeposition / L.Thouin [et al] // J. Electroanal. Chem. – 1994. – 374, 81.
- 205 Qui, X. Heterojunctions cells on electrodeposited CuInSe_2 films / X. Qui, I. Shih // Solar Energy Mater.and Solar Cells. – 1987. – Vol. 15. – P. 219–223.
- 206 Preparation and structure of annealed CuInSe_2 electrodeposited films / E. Tzvetkova [et al] // Thin Solid Films. – 1997. – № 317. – P. 101–106.
- 207 CIS and CIGS based photovoltaic structures developed from electrodeposited precursors / P.J. Sebastian [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1999. – Vol. 59. – P. 125–135.
- 208 Growth phases during electrochemical selenization of vacuum deposited CuIn layers for the formation of semiconducting CuInSe_2 films / A.C. Rastogi [et al] // Thin Solid Films. – 1999. – № 357. – P. 179–188.
- 209 Savadogo, O. Chemically and electrochemically deposited thin films for solar energy materials / O. Savadogo // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1998. – Vol. 52. – P. 361–388.
- 210 Cu(In,Ga)Se_2 based photovoltaic structure by electrodeposition and processing / E. Calixto [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1998. – Vol. 55. – P. 23–29.
- 211 Photovoltaic windows by chemical bath deposition / J. Herrero [et al] // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 361–362. – P. 28–33.
- 212 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ –based photovoltaic cells from electrodeposited and chemical bath deposited precursors / R.N. Bhattacharya [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1998. – Vol. 55. – P. 83–94.
- 213 15,4 % $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ –based photovoltaic cells from solution-based precursor films / R.N. Bhattacharya [et al] // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 361–362. – P. 396–399.
- 214 Study of polycrystalline CuGaSe_2 thin films deposited by MOCVD onto ZnO substrates / G. Orsal [et al] // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 361–362. – P. 135–139.

- 215 Bougnot, J. Chemical spray pyrolysis of CuInSe_2 thin films / J. Bougnot, S. Duchemin, M. Savelli // *Solar Cells*. – 1986. – Vol. 16. – P. 221–236.
- 216 Reddy, K.T.R. Structural properties of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ thin films deposited by spray pyrolysis / K.T.R. Reddy, R.B.V. Chalapathy // *J. Cryst. Res Technol.* – 1999. – Vol. 34, № 1. – P. 127–132.
- 217 Reddy, K.T.R. Preparation and properties of sprayed $\text{CuGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$ thin films / K.T.R. Reddy, R.B.V. Chalapathy // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1998. – Vol. 500. – P. 19–24.
- 218 Safarman, W.N. Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated Cu(InGa)Se_2 films and devices / W.N. Safarman, J. Zhu // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361–362. – P. 473–477.
- 219 Growth of Cu(In,Ga)Se_2 thin films by coevaporation using alkaline precursors / M.B. Ard [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361–362. – P. 9–16.
- 220 Щука А.Л. Получение тонких пленок с помощью лазерного излучения / А.Л. Щука // *Зарубежная электронная техника*. – 1973. – Т. 72, № 24. – С. 38–65.
- 221 Лазерное напыление тонких пленок / А.Н. Пилянкевич [и др.]. – Киев, 1980. – 84 с. – (Препринт / Акад. наук Украины. Ин-т проблем материаловедения; № 3).
- 222 Chrisey D.B. Pulsed laser deposition of thin films / D.B. Chrisey, G.K. Hubler. – John Wiley & Sons, Inc., 1994. – 648 p.
- 223 Preparation and properties of laser –evaporated $\text{CuGa}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Se}_2$ thin films / I.V. Bodnar // *Thin Solid Films*. – 1992. – Vol. 207. – P. 54–56.
- 224 Laser ablation of CuInSe_2 and CuInGaSe_2 alloys for solar cell applications / A.E. Hill [et al] // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1993. – Vol. 285. – P. 483–489.
- 225 Laser ablation deposition as a preparation method for sensor materials / S. Leppavuori [et al] // *Sensors and Actuators A*. – 1994. – Vol. 41–42. – P. 145–149.
- 226 Pulsed laser deposition and characterization of CuInSe_2 thin films for solar cell applications / R. Schaffler [et al] // *Materials Science Forum*. – 1995. – Vol. 173–174. – P. 135–140.
- 227 Structural properties of thin $\text{Zn}_{0.62}\text{Cu}_{0.19}\text{In}_{0.19}\text{S}$ alloy films grown on Si (111) substrates by pulsed laser deposition / G. Wagner [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 356. – P. 80–85.
- 228 Chalcopyrite Cu(Ga,In)Se_2 thin films produced by laser-assisted evaporation / V.F. Gremenok [et al] // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 32, Suppl. 32–3. – P.90–91.
- 229 Оптические константы лазерноосажденных пленок CuGaSe_2 вблизи фундаментального края поглощения / В.В. Киндяк [и др.] // *ФТП*. – 1993. – Т. 27, вып. 7. – С. 1154–1157.

- 230 Фотоэлектрические свойства лазерно-осажденных слоев p - CuInSe_2 и структур на их основе / Е.П. Зарецкая [и др.] // ЖПС. - 1994. - Т. 60, № 3-4. - С. 336-340.
- 231 Laser deposited Cu(In,Ga)Se_2 thin films: preparation and characterization / V.F. Gremenok [et al] // J. Cryst. Res. Techn. – 1996. - Vol. 31, № 2. – P. 485-488.
- 232 Kindyak, A.S. Energy gap variations in thin laser-deposited Cu(In,Ga)Se_2 films / A.S. Kindyak, V.V. Kindyak, V.F. Gremenok // Materials Letter. – 1996. - Vol. 28. – P. 273-275.
- 233 Структурные свойства лазерно-осажденных пленок $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ / Е.П. Зарецкая [и др.] // Письма в ЖТФ. - 1996. - Т. 22, вып. 14. - С. 53-57.
- 234 Characterization of Cu(In,Ga)Se_2 laser-deposited thin films: structural and photosensitive properties / E.P. Zaretskaya [et al] // Ternary and Multinary Compounds: scien. art. / Inst. Phys. Publ.; edited by R.D. Tomlinson. – London, 1998. - P. 361-364.
- 235 Characterization by photoluminescence of Cu(Ga,In)Se_2 thin films prepared by laser deposition / A.I. Mudryi [et al] // Ternary and Multinary Compounds: scien. art. / Inst. Phys. Publ.; edited by R.D. Tomlinson. – London, 1998. - P. 465-468.
- 236 Иванов, В.А. Фотоэлектрические свойства тонких пленок p - CuInSe_2 , полученных импульсным лазерным испарением / В.А. Иванов, И.А. Викторов, В.Ф. Гременок // ЖПС. - 1999. - Т. 66, № 1. - С. 138-141.
- 237 Фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных структур $\text{In}/p\text{-(Cu,Ag)Ga(Se,Te)}_2$ / И.В. Боднар [и др.] // ЖПС. - 1999. - Т. 66, № 1. - С. 141-143.
- 238 Пленки халькопиритных полупроводников I-III-VI₂: получение, исследование и применение / В.Ф. Гременок [и др.] // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. науч. ст. / Бел. наука; под науч. ред. Н.М. Олехновича. – Минск, 2003. - С. 298-305.
- 239 Photoelectrical properties of $\text{In}/p\text{-(Cu,Ag)(In,Ga)(Se,Te)}$ surface-barrier structures / Yu.V. Rud [et al] // Polycrystalline Semiconductors V: scien. art. / Scitec Publ.; edited by J.H. Werner. - Switzerland, 1999. - P. 415-420.
- 240 Гременок, В.Ф. Исследование фоточувствительных структур на основе полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ / В.Ф. Гременок // Актуальные проблемы физики твердого тела: материалы Междунар. науч. конф., Минск, 26–28 Октября 2005 г.; в 2 т. / Изд. Центр БГУ; редкол.: Н.М. Олехнович [и др.]. - Минск, 2005.- Т. 1. - С. 372-375.
- 241 Солнечные элементы на основе пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, полученных импульсным лазерным испарением / В.Ф. Гременок [и др.] // ФТП. – 2002. – Т. 36, № 3. – С. 360-363.

- 242 Large-area CIGS modules: Pilot line production and new developments / M. Powalla [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. - 2006. - Vol. 90. - P. 3158–3164.
- 243 New developments in $\text{Cu(In,Ga)(S, Se)}_2$ thin film modules formed by rapid thermal processing of stacked elemental layers / V. Probst // [et al] // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. - 2006. - Vol. 90. - P. 3115–3123.
- 244 Buffer layers in Cu(In,Ga)Se_2 solar cells and modules / D. Hariskos [et al] // *Thin Solid Films*. - 2005. - Vol. 480-481. - P. 99-109.
- 245 Ortega-Borges, R. Mechanism of chemical bath deposition of cadmium sulphide thin films in the ammonia-thiourea system. In situ kinetic study and modelization / R. Ortega-Borges, D. Lincot // *J. Electrochem. Soc.* - 1993. - Vol. 140, № 12. - P. 3464-3473.
- 246 Progress towards modelling the CdS chemical bath deposition process / M. Kostoglou [et al] // *Thin Solid Films*. - 2000. - Vol. 387. - P. 115-117.
- 247 Оптимизация буферного CdS-слоя для эффективных солнечных элементов на основе Cu(In,Ga)Se_2 / А.М. Поликанин [и др.] // *ЖПС*. - 2004. - Т. 71, № 5. - С. 683-688.
- 248 Тонкопленочные солнечные элементы на основе Cu(In,Ga)Se_2 слоев, полученных методом селенизации металлических прекурсоров / В.Б. Залесский [и др.] // *Оптоэлектронные и информационные технологии: сб. науч. тр. / УП АРТИ-ФЕКС; под науч. ред. А.А. Ковалева*. - Минск, 2003. - С. 212-225.
- 249 Гременок, В.Ф. Тонкопленочные солнечные элементы на основе Cu(In,Ga)Se_2 слоев / В.Ф. Гременок // *Российские технологии для индустрии: материалы 9-го Международного Семинара, Санкт-Петербург, 30 Мая – 1 Июня 2005 г. / ФТИ РАН; редкол.: Г.Ф. Терещенко [и др.]*. - С.-Петербург, 2005. - С. 59-60.
- 250 Investigation of CuInZnSe_2 Thin Films for Solar Cell Applications / V.F. Gremenok [et al] // *Thin Solid Films*. - 2005. - Vol. 487, № 1-2. - P. 193-198.
- 251 Preparation of Cu(In,Ga)Se_2 thin film solar cells by two-stage selenization processes using N_2 gas / V.F. Gremenok [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. - 2005. - Vol. 89, № 1-2. - P. 129-137.
- 252 Siebentritt, S. Alternative buffers for chalcopyrite solar cells / S. Siebentritt // *Solar Energy*. - 2004. - Vol. 77. - P. 767-775.
- 253 Interface engineering between CuInSe_2 and ZnO / J. Kessler [et al] // *IEEE*. - 1993. - Vol. 1, № 93. - P. 447-451.
- 254 The path to ZnO devices: donor and acceptor dynamics / D. Look [et al] // *Phys. Stat. Sol. (a)*. - 2003. - Vol. 195, № 1. - P. 171-177.
- 255 RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se_2 -based solar cell applications / J. Lee [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. - 2000. - Vol. 64. - P. 185-195.

- 256 Structural and Optical Characteristics of Zinc Oxide Thin Films Formed by Reactive Magnetron Sputtering / O. Goncharova [et al] // Plasma Physics and Plasma Technology: IV International Conference Proceedings, Minsk, 15-19 September 2003: in 2 vol. /IMAP NASB; editors: V.S. Burakov [et al]. - Minsk, 2003. - Vol. 2. - P. 622-625.
- 257 Свойства пленок оксида цинка, полученных методом реактивного магнетронного распыления цинковой мишени / В.Б. Залесский [и др.] // Оптоэлектронные и информационные технологии: сб. науч. тр. / УП АРТИ-ФЕКС; под науч. ред. А.А. Ковалева. - Минск, 2003. - С. 185-200.
- 258 Получение тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления и исследование их электрических оптических характеристик / В.Б. Залесский [и др.] // Физика и Технология Тонких Пленок: материалы IX Междунар. конф., Харьков, 19-24 Мая 2003 г.: в 3 т. / Харьков; редкол.: В.М. Шулаев [и др.]. - Харьков, 2003. - Т. 2. - С. 114-115.
- 259 Разработка образцов нового поколения солнечных батарей и фотопреобразователей для КА связи и ретрансляции: отчет о НИР / Институт Электроники НАН РБ; рук. В.Б. Залесский. – Минск, 2002. - 160 с. - № ГР 20022926.
- 260 Physical Characterization of Thin-film Solar Cells / K. Durose [et al] // Prog. Photovolt: Res. Appl. – 2004. – Vol. 12. – P. 177–217.
- 261 Yu, E.T. Nanoscale characterization of semiconductor materials and devices using scanning probe techniques / E.T. Yu // Materials Science and Engineering. – 1996. – Vol. R17. – P. 147–206.
- 262 Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учеб. пособие / В.Л. Миронов; Рос. Акад. Наук, И-т физики микроструктур. - Нижний Новгород, 2004. - 110 с.
- 263 Binnig, G. Scanning tunneling microscopy / G. Binnig, H. Rohrer // IBM Journal of Research and Development. – 2000. – Vol. 44, № 1-2. – P. 279-293.
- 264 Binnig, G. Atomic force microscope / G. Binnig, C.F. Quate, C.H. Gerber // Physical Review Letter. – 1986. – Vol. 56, № 9. – P. 930–933.
- 265 Meyer, E. Atomic force microscopy / E. Meyer // Progressing Surface Science. – 1992. – Vol. 41. – P. 3–49.
- 266 Xu, Q, Hsu JWP. Electrostatic force microscopy studies of surface defects on GaAs/Ge films / Q. Xu, J.W.P. Hsu // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 85, № 5. – P. 2465–2472.
- 267 Vatel, O. Kelvin probe force microscopy for potential distribution measurement of semiconductor devices / O. Vatel, M. Tanimoto // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 77, № 6. – P. 2358–2362.
- 268 Williams, C. C. Two-dimensional dopant profiling by scanning capacitance microscopy / C.C. Williams // Annual Reviews of Materials Science. – 1999. – Vol. 29. – P. 471-478.

- 269 Marchiando, J.F. Regression procedure for determining the dopant profile in semiconductors from scanning capacitance microscopy data / J.F. Marchiando, J.J. Kopanski // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 92, № 10. – P. 5798–5809.
- 270 Фелдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фелдман, Д. Майер; под ред. В.В. Белошвицкого. - М.: Мир, 1989. - 341 с.
- 271 Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. - М.: Высшая школа, 1973. - 655 с.
- 272 JCPDS-International center for diffraction data, PCPDFWIN, v. 2.00, 1998.
- 273 Палатник, Л.С. Основы пленочного полупроводникового материаловедения / Л.С. Палатник, В.К. Сорокин. - М.: Энергия, 1973. - 295 с.
- 274 Майселл, Л. Технология тонких пленок: справочник: в 2 т. / Л. Майселл, Р. Глэнг. - М.: Советское радио, 1977. - Т. 1. - 686 с.
- 275 Brewster, D. Treatise on Optics / D. Brewster. – London: Longman, Rees, Orme, Brown, Green and Taylor, 1831. – 108 p.
- 276 Rothen, A. The Ellipsometer, an Apparatus to Measure Thicknesses of Thin Surface Films / A. Rothen // Review of Scientific Instruments. – 1945. – Vol. 16, № 2. – P. 26–30.
- 277 Optical characterization of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ alloy thin films by spectroscopic ellipsometry / P.D. Paulson [et al] // J. Appl. Phys. - 2003. - Vol. 94, № 2. - P. 879-888.
- 278 Уханов, Ю.И. Оптические свойства полупроводников / Ю.И. Уханов; под ред. В.М. Тучкевича. - М.: Наука, 1977. - 366 с.
- 279 Валеев, А.С. Определение оптических постоянных тонких слабопоглощающих слоев / А.С. Валеев // Оптика и спектроскопия. - 1963. - Т. XV, вып. 4. - С. 500-511.
- 280 Minkov, A. Method for determining the optical constants of a thin film on a transparent substrate / A. Minkov // J. Phys. D: Appl. Phys. - 1989. - Vol. 22. - P. 199-205.
- 281 Павлов, Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / Л.П. Павлов. - М.: Высшая школа, 1987. – 239 с.
- 282 Meyer, D.L. Contact resistance: its measurement and relative importance to power loss in a solar cell / D.L. Meyer, D.K. Shroder // IEEE Transaction electron devices. – 1984. – Vol. ED-31, № 5. - P. 6647-6653.
- 283 Кучис, Е.В. Методы исследования эффекта Холла / Е.В. Кучис. – М.: Сов. Радио, 1974. - 328 с.
- 284 Shroder, D.K. Semiconductor Material and Device Characterization / D.K. Shroder. – New York: Wiley, 1990. – P. 490–494.

- 285 Miller, R.C. Some remarks on excitation spectra versus photoluminescence spectra for the evaluation of quantum wells / R.C. Miller, R. Bhat // *Journal of Applied Physics*. – 1988. – Vol. 64, № 7. – P. 3647–3649.
- 286 Pankove, J.I. *Optical Processes in Semiconductors* / J.I. Pankove. – New York: Dover, 1971. – 340 p.
- 287 Yu, P. *Fundamental of Semiconductors* / P. Yu, M. Cardona. – 2nd edn. – Berlin: Springer, 1999. – P. 333–361.
- 288 Gilliland, G.D. Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors / G.D. Gilliland // *Materials Science and Engineering Reports*. – 1997. – Vol. 18. – P. 99–354.
- 289 Defect level identification in CuInSe₂ from photoluminescence studies / G. Dagan [et al] // *Chem. Mater.* - 1990. - Vol. 2. - P. 286-293.
- 290 O'Connor, D.V. Time-correlated Single Photon Counting / D.V. O'Connor, D. Phillips. – San Diego: Academic, 1984. – 260 p.
- 291 Theory and experiment for a germanium p-n junction / F.S. Goucher [et al] // *Physical Review*. – 1951. – Vol. 81. – P. 637-642.
- 292 Пак, П.Ю. Исследование слоев МЛЭ КРТ методом сканирующей лазерной микроскопии / П.Ю. Пак, В.А. Фатеев, В.В. Пашкин // *Прикладная физика*. – 2003. – № 6. – С. 113-119.
- 293 Sawyer, W.D. An improved method of light-beam-induced current characterization of grain boundaries / W.D. Sawyer // *Journal of Applied Physics*. – 1986. – Vol. 59. – P. 2361-2365.
- 294 Galloway, S.A. Characterisation of thin-film CdS/CdTe solar cells using electron beam induced current / S.A. Galloway, P.R. Edwards, K. Durose // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 1999. – Vol. 57. – P. 61-74.
- 295 Rechid, J. Characterising superstrate CIS solar cells with electron beam induced current / J. Rechid [et al] // *Thin Solid Films*. – 2000. – Vol. 361-362. – P. 198-202.
- 296 Hiltner, J.F. Micron-resolution photocurrent of CdTe solar cells using multiple wavelengths / J.F. Hiltner, J.R. Sites // *Proceedings of the Materials Research Society*. – 2001. – Vol. 668. – P. H981-H986.

II ЧАСТЬ

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ХАЛЬКОПИРИТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Cu(In,Ga)(Se,S)_2 , МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, МОДЕЛИРОВАНИЕ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Объектами исследований являются тонкоплёночные солнечные элементы (СЭ) на основе полупроводниковых материалов Cu(In,Ga)(Se,S)_2 .

Целью работы - установление условий формирования тонкоплёночных слоев полупроводниковых материалов Cu(In,Ga)(Se,S)_2 на гибких металлических и полиимидных подложках. Разработка на их основе достаточно простых методов формирования легких, радиационно-стойких, высокоэффективных тонкоплёночных солнечных элементов для электропитания космических аппаратов. Разработка и изготовление аппаратуры для тестирования солнечных элементов на разных стадиях технологического процесса.

В ходе выполнения работы проведён анализ литературы по методам формирования плёнок Cu(In,Ga)(Se,S)_2 и солнечных элементов на их основе, показана перспективность тонкоплёночных солнечных элементов как нового поколения солнечных батарей и фотопреобразователей для КА связи и ретрансляции. Показано, что тонкоплёночные солнечные элементы Cu(In,Ga)(Se,S)_2 обладают существенными преимуществами перед солнечными элементами на других материалах по совокупности их технических и эксплуатационных характеристик как в наземных, так и космических условиях. Приведена последовательность технологического цикла изготовления СЭ, выбраны критерии для характеристики качества плёнок материалов поглощающих, буферных слоев и прозрачных проводящих покрытий применяемых в тонкоплёночных фотопреобразователях на основе полупроводников $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$.

В рамках этапа работы разработан технологический маршрут изготовления СЭ, изготовлена технологическая оснастка для методов селенизации и одновременного соипарения и синтеза всех элементов в едином подколпачном устройстве. Поставлены методики исследований вольт-амперных и C-V характеристик

солнечных элементов, равномерности фоточувствительности по площади, спектральных измерений. Разработано программное обеспечение для автоматического измерения С-V и ВАХ.

Разработаны принципы и схемы структурно-функциональной организации и функционирования автоматизированного измерительного комплекса (АИК) для тестирования солнечных элементов.

Разработаны схемотехнические и конструкторские решения для управляющих, измерительных и иных узлов модулей АИК для тестирования СЭ. Разработан эскизный проект модулей АИК для тестирования тонкопленочных солнечных элементов.

ВВЕДЕНИЕ

Солнечные элементы (СЭ) на основе кремния и соединений A_3B_5 являлись основными источниками энергии космической аппаратуры в течение 50 лет. Разработанные позднее концентраторные многопереходные элементы на основе гетеро структур $InGaAsP$ на подложках германия имеют преимущества в плотности отдаваемой мощности ($Вт/м^2$), отношении мощность/вес и времени эксплуатации, однако их стоимость значительно выше. Поэтому, исходя из задач, выполняемых космическими аппаратами и их срока службы, осуществлялся выбор тех или иных СЭ.

С увеличением количества запускаемых правительственных и коммерческих спутников, ужесточением требований к уменьшению их размеров, веса и стоимости появилась всё возрастающая потребность в высокоэффективных солнечных элементах, сформированных по дешевой технологии и имеющих низкую массу. Наиболее многообещающими в этом плане являются элементы, сформированные в виде тонких ($\sim 2 \div 5$ мкм) полупроводниковых плёнок на дешевой и легкой несущей подложке, позволяющие, по разным оценкам, снизить стоимость на $50 \div 90$ % по сравнению с существующими аналогами.

Основными полупроводниковыми материалами, используемыми в настоящее время для создания тонкопленочных СЭ, являются аморфный кремний, $CdTe$ и халькопиритные соединения $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ (CIGS). Приборы на основе первых двух материалов, имеют ряд недостатков, обусловленных их нестабильностью, деградацией и низким коэффициентом преобразования (КПД модулей площадью > 0.3 м² составляет 7 и 7.7 %, рекордные эффективности лабораторных образцов 13.6 % и 15 %) [1].

Солнечные элементы на основе $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ обладают рядом преимуществ перед другими видами тонкопленочных СЭ. Из всех видов известных материалов для СЭ, полупроводниковое соединение $CuInSe_2$ обладает наиболее широкой полосой поглощения излучения, что обеспечивает потенциально высокий КПД за счёт преобразования и использования излучения в наиболее широком спектральном диапазоне. Варьирование добавкой галлия позволяет оптимизировать ширину запрещённой зоны для получения максимального КПД СЭ [2]. CIGS солнечные элементы стабильны в эксплуатации, имеют высокую радиационную стойкость, позволяют

производить отжиг радиационных дефектов в космосе без демонтажа солнечных батарей ($T \approx 250 \div 270$ °C). В настоящее время получены образцы СЭ с рекордными для тонкоплёночных элементов характеристиками (КПД >19,8 %). Дальнейшее развитие этих работ идет по следующим направлениям:

Поиск наиболее дешёвых способов получения соединений Cu(In,Ga)(Se,S)_2 на больших площадях при минимальной дефектности плёнок.

Выбор материала буферного слоя, т.к. наиболее приемлемый и обычно используемый CdS ядовит и небезопасен для человека и экологии.

Поиск конструктивных и технологических решений, обеспечивающих максимальные фотоэлектрические характеристики при низкой стоимости СЭ, сравнимой со стоимостью других источников энергии.

В настоящее время достаточно хорошо разработаны конструкции и технологии CIGS солнечных элементов (СЭ) на стеклянных подложках и ведутся работы по организации серийного производства таких СЭ для наземных применений. Стеклоподложки выбраны исходя из нескольких критериев:

- низкая стоимость и доступность стекла всех марок;
- низкая шероховатость поверхности;
- наличие в стекле натрия, способствующее росту больших зерен абсорбера и тем самым увеличению эффективности солнечных элементов.

Недостатками стеклянных подложек являются низкая механическая прочность и большой вес, что препятствует их применению в космических аппаратах и, в частности, военных применений. Для устранения этих недостатков в последнее время проводятся исследования по технологии изготовления CIGS СЭ к подложкам из других, более легких, материалов. В частности – использование металлических и полиимидных пленок позволяет существенно снизить вес СЭ и повысить надежность СЭ.

Однако, как показывают литературные данные и наши предыдущие исследования, прямая адаптация разработанных технологий и режимов синтеза требует существенных дополнительных исследований и корректировок технологических процессов.

Существующие проблемы использования в качестве несущих подложек полиимидных пленок:

1. Практически все полиимидные пленки не обладают термоустойчивостью, необходимой для синтеза на их поверхности CIGS поглощающего слоя. Установлено, что чем выше температура синтеза, (находящаяся в пределах 500-600 °С) тем выше эффективность тонкопленочных солнечных элементов.

Высокотемпературные марки полиимида Capton (США) и Upilex – S (Япония) выдерживают температуры только до 400 °С. Для создания на таких полиимидных пленках солнечных элементов необходимо первоначально сформировать контактную металлизацию из Мо. Однако эксперименты показывают, что из-за сильных различий в коэффициентах теплового расширения в процессе синтеза CIGS поглощающего слоя. Наблюдается растрескивание слоев Мо, поглощающего слоя, что и тем самым приводит к браку уже на первых стадиях формирования солнечных элементов. Таким образом, эти проблемы до настоящего времени не привели к реализации тонкопленочных СЭ с приемлемыми характеристиками. Стоящие задачи – установить способы устранения растрескивания осаждаемых пленок и обеспечить формирование высококачественных поглощающих слоев при пониженной (до 400 °С) температуре синтеза.

2. Подложки на основе металлических фольг:

- Металлические фольги, в силу технологии их изготовления путем прокатки, обладают большой шероховатостью, сравнимой и даже превышающей толщину поглощающего слоя. Это может привести к закорачиванию буферного слоя на подложку и тем самым к значительному ухудшению шунтирующего сопротивления СЭ.

- Также как и для полиимидных пленок вследствие различия КТР существует проблема адгезии между Мо и фольгой.

- Хотя металлические фольги в отличие от полиимида, выдерживают высокие температуры, существует возможность диффузии нежелательных примесей из фольги в синтезируемый слой адсорбера, приводя к введению рекомбинационных центров и ухудшая эффективность СЭ.

- Так как металлические фольги обладают высокой электропроводностью, существует проблема создания модулей из последовательно соединенных элементов.

- Для получения высоких характеристик СЭ необходимо искусственное введение контролируемой величины Na.

Таким образом, стоящие задачи:

- Выбор материала металлической фольги по критериям обеспечения адгезии, контактного сопротивления, минимизации диффузии примесей и т.п.
- Разработка технологии снижения шероховатости.
- Выбор материала и технологии создания изолирующего барьерного слоя, обеспечивающего планаризацию поверхности фольг, инертность к высокотемпературным обработкам при синтезе CIGS соединений.
- Выбор методики введения строго контролируемого в количестве натрия в поглощающий слой.

Кроме того, базовый технологический процесс формирования СЭ должен быть применим к крупносерийному производству на базе промышленного оборудования.

Таким образом, при выполнении данного проекта необходимо заранее предусматривать возможности автоматизации технологических процессов для организации на их основе серийного производства.

Общие проблемы, стоящие при изготовлении CIGS солнечных элементов:

- Для получения CIGS СЭ на полиимидной фольге и минимизации диффузии примеси при использовании металлических фольг, требуется разработка технологий синтеза CIGS соединений, при пониженной температуре (400-450 °C).
- Снижение температуры синтеза приводит к тому, что галлий накапливается у тыльного контакта, что не обеспечивает оптимальную ширину запрещенной зоны (E_g) на поверхности СЭ. Возможно увеличение E_g путем легирования S. Таким образом, исследование методом управления E_g за счет легирования различными элементами, является еще одной задачей исследования.
- Кроме того, используемый в настоящее время для получения высокоэффективных СЭ слой CdS ядовит и процесс его осаждения нетехнологичен. Поэтому в мире проводятся постоянные исследования по замене CdS для серийного производства осаждения буферного слоя при формировании солнечных элементов.

Таким образом, прогресс в реализации потенциала солнечных элементов на основе Cu(In,Ga)(Se,S)_2 требует не только развития методов получения пленок, но и постановки экспериментов по установлению фундаментальных физических закономерностей, которые могут вскрыть актуальные практические применения таких приборов.

2.1. Перспективы применения Cu(In,Ga)(Se,S)_2 солнечных элементов в космической аппаратуре

Солнечные элементы на основе халькопиритных соединений Cu(In,Ga)(Se,S)_2 достигли значительного прогресса по своим параметрам для наземного применения. В этой связи в Европейском Сообществе были проведены первые эксперименты по созданию мини модулей и их испытаниям в космических условиях на спутнике EQUATOR-S и параллельно исследовалась их радиационная стойкость в наземных условиях [3,4]. Солнечные элементы формировались на стеклянных подложках толщиной 2 мм и 200 – 300 мкм, на поверхность которых наносился молибден, соединение Cu(In,Ga)Se_2 и ZnO . CIS солнечные элементы были включены в полетные эксперименты на спутнике EQUATOR-S, запущенном 2 декабря 1997 года, работавшего в области повышенной концентрации протонов и оснащенного протон и электрон спектрометрами. Целью испытаний являлось исследование возможностей использования таких СЭ в условиях космической радиации.

В таблице 1 приведены основные параметры CIS минимодулей, использованных в эксперименте, измеренные в условиях AM1.5 [3].

Таблица 1 - Основные параметры CIS минимодулей, измеренные в условиях AM1.5

модуль	площадь апертуры (см ²)	U_{xx} (мВ)	I_{k3} (мА)	коэфф. заполнения	КПД (%)
MG 376/4 стандарт	11,28	3765	54,9	0,71	13,0
MG 401/2 300 мкм подложка	11,14	3604	55,4	0,7	12,5

Эти данные послужили основой для калибровки измерений, проведенных в IPE (Freiberg). В таблице 2 приведены сравнительные данные, полученные в IPE в условиях AM1.5 с данными ESTEC в условиях AM0. Типичное отношение результатов измерений в условиях AM0 и AM1.5 составило 0,85.

Таблица 2 - Сравнительные данные, полученные в IPE в условиях AM1.5 с данными ESTEC в условиях AM0

минимодуль $A = 11,3 \text{ см}^2$	U_{xx} (мВ)	I_{k3} (мА)	коэфф. заполнения	мощность (мВт)	КПД (%)
---------------------------------------	---------------	---------------	-------------------	----------------	---------

373/3	AM 0	3621	64	0,71	164,5	10,8
	AM 1,5	3802	56	0,71	151	13,4
381/2	AM 0	3746	63	0,736	170,1	11,1
	AM 1,5	3749	54,2	0,72	146,5	13,0
387/1	AM 0	3809	63	0,71	171,0	11,2
	AM 1,5	3772	55,8	0,7	147,3	13,0
389/1	AM 0	3699	62	0,73	165,9	10,9
	AM 1,5	3694	53,9	0,73	145,1	12,8

Влияние электронного облучения исследовалось при плотности потока электронов $3 \cdot 10^{16}$ электрон/см². Как видно из таблицы 3 при этом наблюдалось незначительное уменьшение выходной мощности после облучения, в основном обусловленное изменением коэффициента заполнения СЭ.

Таблица 3 - Параметры минимодулей после электронного облучения

минимодуль A=11,3 см ²	U _{xx} (мВ)	I _{кз} (мА)	коэфф. заполнения	мощность (мВт)
388/1 3·10 ¹⁶ электрона/см ²	3688	62	0,72	164,6
	3644	61	0,68	149,5
388/3 3·10 ¹⁶ электрона/см ²	3705	63	0,7	162,5
	3641	63	0,69	158,5

Исследование на облучение протонами с дозой $3 \cdot 10^{13}$ протон/см² проводились на открытых образцах и на образцах, покрытых 0,5 мм алюминия для задержки высокоэнергетичных протонов. Таким образом, большинство частиц поглощалось вблизи р-п перехода и в электрически активной области солнечных элементов. Результаты исследований влияния протонного облучения при различных потоках приведены на рисунках 1а и 1б.

Несмотря на ожидаемое существенное ухудшение характеристик СЭ, значительного их изменения испытания не выявили. Наоборот, воздействие небольших доз приводило к некоторому улучшению параметров, что вероятно обусловлено пассивацией дефектов или ионно наведенным отжигом дефектов. При больших дозах выходная мощность СЭ уменьшалась в основном из-за снижения напряжения холостого хода. Изменения

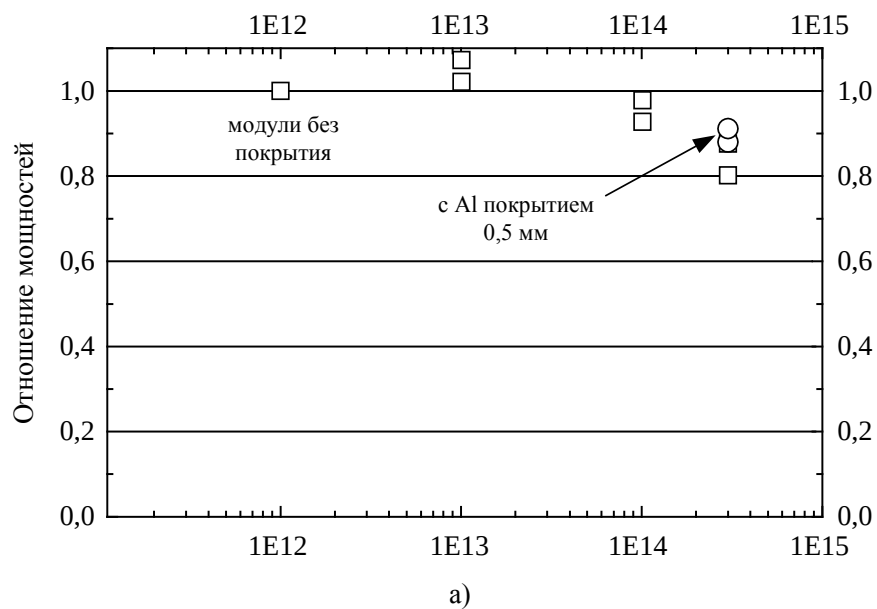
квантовой эффективности СЭ после облучения дозой $10^{13} \text{ p}^+/\text{см}^2$ составило менее 5 %.

Измерение параметров СЭ, установленных на спутнике, проводилось дважды. Результаты этих измерений приведены в таблице 4 (спутник был запущен 2.12.97 г).

Таблица 4 - Результаты измерения параметров СЭ, установленных на спутнике

условия измерений	U_{xx} (мВ)	$I_{кз}$ (мА)	коэфф. заполнения	мощность (мВт)
Наземные испытания	2947	181,4	0,65	346,1
в космосе 16.02.98 г	3200	187,2	0,63	375,3
в космосе 07.04.98 г	3300	182,2	0,63	378,5

Таким образом, стабильность тонкоплёночных CIS солнечных элементов была подтверждена исследованиям, как в наземных, так и космических условиях, увеличение дефектов плёнок не приводило к существенному ухудшению характеристик солнечных элементов.



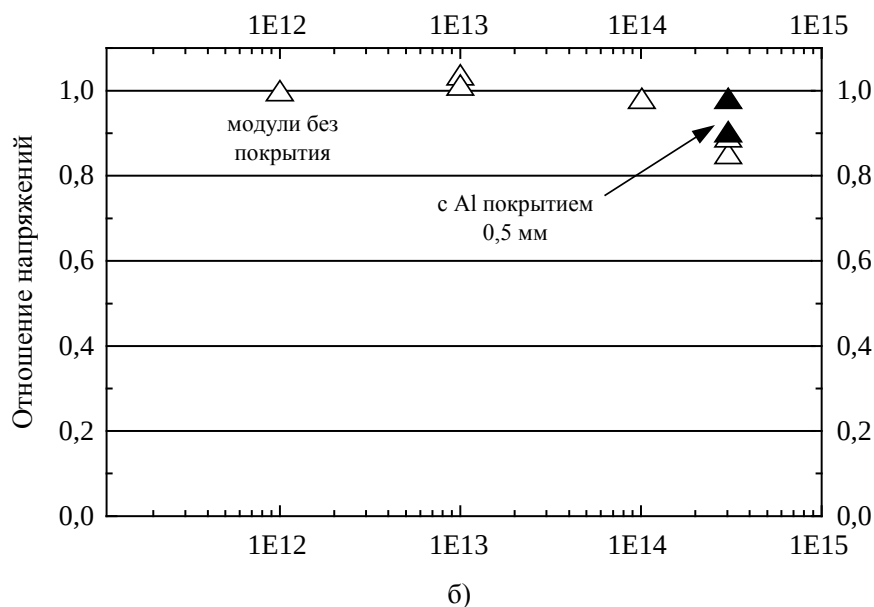


Рисунок 1 - Отношение выходных мощностей (а) и напряжений холостого хода (б) минимодулей до и после протонного облучения модулей

Дальнейшее улучшение параметров СЭ для космических применений возможно как путём оптимизации параметров тонких плёнок (например, за счёт оптимизации добавки Ga или Zn) и металлической разводки СЭ, так и замены сравнительно тяжелой стеклянной подложки на металлическую фольгу толщиной 15 ÷ 150 мкм.

В таблице 5 приведен расчёт веса всех компонентов CIS солнечного элемента, в том числе включая SiO_x покрытие [5]. Было установлено [6], что SiO_x покрытие толщиной 5 ÷ 10 мкм достаточно для защиты СЭ от перегрева и радиационных воздействий.

Таблица 5 - Расчёт веса компонентов CIGS солнечного элемента

Компоненты ячейки СЭ	Толщина (мкм)	Плотность (г/см ³)	Масса (г/см ²)
Металлическая подложка	-	-	0,01125
Mo	1,0	10,22	0,001020
NaF	0,02	2,55	0,000005
CIGS	3,0	5,85	0,0017
CdS	0,05	4,82	0,000024
ZnO	0,3	5,6	0,000168
Ni/Al	5,0	2,7	0,00007
Всего		0,014237	
SiO _x	10,0	2,4	0,0024
Всего с покрытием		0,0166	

Без учёта SiO_x покрытия, вес СЭ мощностью 142 Вт/м² (10,6 % AM0) составляет 1000 Вт/кг. С SiO_x покрытием мощность модуля вырастает до 166 Вт/м² (12,3 % AM0). Таким образом, для элемента 24 см² расчётное отношение Вт/кг составит 1020 для незащищённого и 875 для защищённого SiO_x соответственно, т.е. разница около 14%.

В настоящее время получены тонкоплёночные CIGS солнечные элементы на металлической фольге с КПД 15,2 % при AM0 (210 Вт/м² и 1433 Вт/кг). В таблице 6 приведено сравнение основных эксплуатационных характеристик таких СЭ с СЭ на других материалах без учёта защитного покрытия.

Таблица 6 - Сравнение солнечных элементов по критерию производительности [i]

Материал	Мощность/вес (Вт/кг)	Плотность мощности (Вт/м ²)	Стоимость на Ватт (\$/Вт)
Кремний	260	230	130
Группы III – V (3 перехода)	210	300	260
CIGS	1430	210	30÷50

Как видно из таблицы, тонкоплёночные CIGS солнечные элементы значительно превосходят по своим параметрам используемые в настоящее время в космической аппаратуре кремниевые СЭ и СЭ на основе А₃В₅ соединений и наиболее перспективны для нового поколения КА ретрансляции и связи, которые должны иметь большой срок службы.

2.2. Гибкие Cu(In,Ga)(Se,S)_2 солнечные элементы космического назначения

Тонкопленочные солнечные элементы на гибких подложках с Cu(In,Ga)(Se,S)_2 поглощающим слоем были первоначально созданы для наземного применения для тонких и сворачиваемых (рулонных) солнечных батарей. Кроме открывающихся новых областей их наземного применения, они рассматриваются и как конкурентоспособные кандидаты для будущих гибких космических источников энергоснабжения, замещающих традиционные кристаллические солнечные элементы.

Преимуществами гибких СЭ являются:

- малые масса и объем хранения,
- высокое соотношение мощность/масса [>100 Вт/кг при антенной развертке],
- высокую радиационную стойкость к протонному и электронному излучению,
- снижение стоимости производства

Такие элементы могут быть созданы на гибких проводящих (металлические фольги) и изолирующих (полиимид) подложках и достигать эффективности преобразования до 15 % - 17 %. Себестоимость производства СЭ космического назначения могут быть снижена при совмещении возможностей производства гибких СЭ наземного и космического назначения.

Сегодня, тонкопленочные CIGS -солнечные элементы на стеклянных подложках достигли коэффициента преобразования более 19 % [7]. Возможности создания гибких СЭ открывают новые направления их использования. Существуют области применения с требованием гибкости (например, ткань), и охват изогнутой поверхности (например, автомобильная крыша) и т.д.

Космические применения требуют низкого веса, малого удельного объема, механической надежности при высоких температурах и интенсивных вибрациях. Одно из самых важных требований для космического применения – высокая радиационная стойкость, т.к. это определяет время жизни спутников. Поскольку кремний Si и GaAs -солнечные элементы продолжают играть определяющую роль в космическом энергоснабжении, существует только две области, в которых возможно усовершенствование: соотношение удельной мощности к массе и радиационная стойкость [6,8].

Солнечные элементы, основанные на использовании

тонкопленочных материалов, предоставляют возможность существенно увеличить соотношение удельной мощности к массе с одновременным снижением их стоимости (C/W). К сожалению, СЭ на основе поликристаллических материалов, таких как GaAs и соединения класса III–V, не могут использоваться в связи с их низкой эффективностью, обусловленной высокой рекомбинацией на границах зерен.

Эффективные тонкопленочные СЭ на основе Si могут быть созданы только при условии решения проблемы низкого оптического поглощения в этом непрямозонном полупроводнике путем создания световых ловушек.

Гибкие CIGS –тонкопленочные СЭ (ТСЭ) с их неотъемлемыми свойствами: гибкость, низкий вес, относительно высокая удельная мощность (559 и 919 Вт/кг, рассчитанная для CIGS СЭ, изготовленных на Ti и полиимиде [9]) являются интересными кандидатами для космических гибких электрогенераторов с новыми сферами применения [10,11].

Технологические процессы осаждения контактных слоев для Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) модулей очень сходны в большинстве лабораторий и в промышленности, однако, есть большие различия в создании поглощающего слоя. Поглощающий слой может быть изготовлен либо соиспарением, либо последовательной обработкой. В первом случае металлы и халькоген материала поглощающего слоя (Cu, In, Ga and Se) наносятся более или менее одновременно на тыльный контакт приблизительно при 500 °C и реагирует друг с другом в одно и то же время. Солнечные элементы с рекордной эффективностью были созданы с использованием модифицированного процесса соиспарения [12,13].

Во втором последовательном типе процессов, формирование халькопиритных материалов происходит после осаждения предшествующего базового слоя (precursor) с использованием например, распыления, электроосаждения или печатных методов осаждения металлов). На втором этапе последовательного процесса, предшественники реагируют с H₂Se или элементарным Se при температуре порядка приблизительно 500 °C. Одним из преимуществ последовательного осаждения является возможность использования доступного промышленного оборудования для осаждения базовых слоев при комнатной температуре. Компания Shell Solar применяла этот метод для производства CIGS модулей с мощностью до 40 Wp начиная с 1999. Отдельные модули достигли рекордных значений

12.8 % (46.52 Wp) что подчеркивает возможность повышения эффективности. Модификации этого метода были развиты компанией Shell Solar в Мюнхене [ii] и Showa Shell в Японии.

Новый невакуумный процесс создания CIGS - солнечных элементов на гибких полимерных подложках используется Международной Ассоциацией по солнечной энергетике (International Solar Electric Technology (ISET) [15]. В этом процессе тонкая полимерная пленка марки “Upilex” металлизировалась методом вакуумного осаждения Мо-контакта толщиной 0.4 мкм, а затем на ней формировался CIGS- солнечный элемент. Был создан CIGS-солнечный элемент с эффективностью порядка 8.0% при AM0, имеющий удельную мощность более 1280 Вт/кг. Эти CIGS-солнечные элементы с высокой удельной мощностью, созданные на легких и гибких подложках могут применяться как источники космического энергоснабжения. Несмотря на разнообразие технологий создания поглощающего слоя тонкопленочных солнечных элементов большинство компаний и институтов предпочитают метод соиспарения (таблица 7).

Таблица 7 – Сравнительные характеристики технологических процессов производства CIGS на гибких подложках распространённых в Америке, Японии и Европе [16]

Институт или компания	Подложка*	Материал/Технология	Особенности
ZSW	Ti, PI, Mo, железная фольга	CIGS (соиспарение)	Пошаговый in-line процесс
Solarion GmbH	PI (Ti)	CIGS (соиспарение)	Соиспарение с ионным ассистированием
IPF (Штутгартский университет)	SS, PI, Ti	CIGS (соиспарение)	
HMI	SS, PI, Ti	CIGS (соиспарение)	Трёхстадийное соиспарение
ETH (Швейцария)	PI	CIGS (соиспарение)	
CREST (Великобритания)	PI	CIGS (соиспарение)	Трёхстадийное соиспарение
ASC (Университет Уппсала)	SS	CIGS (соиспарение)	
NREL	SS	CIGS (соиспарение)	Трёхстадийное соиспарение

ITN	PI, SS	CIGS (соиспарение)	Отжиг импульсной лампой
GSE	PI, SS	CIGS (соиспарение)	
IEC	PI	CIGS (соиспарение)	
Matsushita	SS	CIGS (соиспарение)	2-х и 3-х стадийные высокопроизводит ель-ные процессы
* SS = нержавеющая сталь (stainless steel); PI = полиимид (polyimide).			

CIGS - слои с необходимыми структурными и оптоэлектронными свойствами на подложках из полиимида должны осаждаться при температуре менее 500 °C в связи с тенденциями к деградации полиимида при более высоких температурах осаждения [17]. Однако полимерные подложки предоставляют ряд преимуществ, в частности, создание монолитно связанных модулей и обеспечение высокой удельной мощности (кВт/кг). Низкотемпературные процессы также могут представлять интерес для осаждения CIGS слоев на металлические подложки в связи с возможным подавлением диффузии из подложки в процессе роста, а также уменьшением механических напряжений слоев с различными коэффициентами термического напряжения (изолирующего слоя, или диффузионного барьера, тыльного контакта). При низких температурах подложки рост CIGS слоя происходит при меньшей тепловой энергии, соответственно снижается подвижность составляющих компонент. Соответственно, даже при соблюдении всех технологических параметров, полученный слой имеет худшее кристаллическое качество. Размеры зерен меньше [18], что должно приводить к уменьшению диффузионной длины фотогенерированных носителей заряда обусловленной их рекомбинацией на многочисленных границах раздела. Благодаря использованию гибких подложек ряд компаний преследует цель создания промышленного рулонного производства гибких CIGS-солнечных элементов [12]. Рулонное производство CIGS- модулей на нержавеющей стали или на гибких подложках является экономически привлекательным поскольку процессы осаждения могут происходить непрерывно и при высоких скоростях, оборудование является компактным и относительно недорогим. Сложности, при производстве жизнеспособных модулей на

полиимиде или нержавеющей стали [19], о которых сообщается, состоят в необходимости поддержания низкой температуры технологического процесса, требуемой для полиимида, плохой адгезии CIGS слоя к тыльному контакту, разбрызгивании капель Cu, приводящей к возникновению Cu-обогащенных частиц, внедренных в растущий слой и вызывающих шунтирование прибора, потеря электрической однородности, обусловленная растрескиванием молибденового тыльного контакта, недостаток возможных методов монолитной интеграции. Установлено, что эффективность солнечных элементов увеличивается на 30 – 50 % вследствие внедрения Na в количестве порядка 0.1%. Это увеличение связано с улучшением напряжения холостого хода, фактора заполнения вызванными электронными и структурными изменениями в поглощающем слое. Возможное воздействие Na можно разделить на четыре категории: (1) Na модифицирует рост пленок, (2) Na внедряется в кристаллическую решетку CIGS, (3) Na действует по границам зерен, и (4) Na воздействует на такие параметры уровня легирующих примесей [20,21]. Обычно Na внедряется в CIGS слой в процессе роста, диффундируя из Na-содержащих стеклянных подложек (soda lime glass) через Mo-контакт. Этот метод неприменим в случае использования гибких Na-не содержащих подложек.

В ряде случаев является продуктивным использование барьерного слоя между подложкой и структурой солнечного элемента. Функциями барьерных слоев являются:

- снижение диффузии примесей из подложки (в случае использования нержавеющей стали SS) в СЭ;
- введение достаточной концентрации Na в CIGS-поглощающий слой;
- электрическая изоляция между металлической подложкой и монолитно связанного солнечного модуля [19,22,23]. При использовании монолитной интеграции модулей барьерный слой должен гарантировать хорошую изоляцию с подложкой, кроме того, хорошую адгезию на всех этапах осаждения для предотвращения шунтирования между отдельными элементами, в особенности при использовании высокотемпературных процессов осаждения CIGS [22].

Требования к гибким подложкам, подходящим к CIGS солнечным элементам многочисленны [16]:

Вакуумная совместимость: подложка не должна газить на этапах вакуумного осаждения и в атмосферном пространстве (космосе).

Термическая стабильность: температура подложки несколько выше 350 °С обычно приводит к существенной деградации качества поглощающего слоя и снижению эффективности преобразования.

Подходящие коэффициенты термического расширения: во избежание проблем адгезии и растрескивания Мотыльного контакта КТР (СТЕ) подложки должен составлять значения CIS $((11.2-11.4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в [100] и $(7.9-8.6) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [001] направлениях при 20 °С).

Химическая инертность: подложка не должна корродировать ни в процессе осаждения, ни в процессе эксплуатации.

Достаточный барьер от влажности: подложка должна защищать активные слои солнечного элемента во время предстарта от атмосферных воздействий с обратной стороны, в основном от проникновения паров воды.

Гладкость поверхности: резкие изменения топографии поверхности, такие как выступы или поры могут приводить к закорачиванию между лицевым и тыльным контактами.

Стоимость, потребляемая энергия, доступность, вес.

Основными кандидатами для использования в качестве гибких подложек являются металлы или полимеры. Из последних, в основном, применяется полиимид. Среди тестированных металлов аустенитная и хромовая сталь, Ti, Mo, Al и некоторые сплавы. Особенно приемлемыми материалами являются хромовая (дешевая) сталь и Ti (низкий вес), тогда как Al и аустенитная сталь проигрывают в связи с их очень высоким коэффициентом термического расширения в процессе соиспарения CIS слоя и проблемам с адгезией.

Преимуществом металлических фольг является их механическая и температурная стабильность превышающая 600 °С.

Несмотря на различные причины применения металлических подложек, наилучшая эффективность CIS солнечных элементов на металлических фольгах при использовании одинаковых технологических процессов на несколько процентов ниже, чем для приборов на стекле [24]. Ограничения в эффективности приписывают шероховатости поверхности и вредным примесям,

диффундирующим из металлической фольги [24]. Несмотря на то что, как показано, шероховатость поверхности является вредной для преобразования прибора, не ясно, действительно ли этот эффект обусловлен влиянием различий в кинетике роста, и соответственно, морфологии шероховатой поверхности, либо элементы рельефа шероховатой поверхности являются источниками вредных примесей, диффундирующих в CIGS слой, или даже шунтирующих его.

До сих пор отсутствуют постоянные производители CIGS солнечных элементов космического назначения [19], а оптимизация их производства требует в первую очередь:

- оптимизации материала подложки в отношении коэффициентов термического расширения (и веса),
- конкурентоспособной стоимости производства,
- температурный контроль солнечного элемента с адаптацией его излучательной способности,
- защита от электростатического заряда и дугового разряда,
- оптимизация поверхностного и тыльного контактов в соответствии со специальными требованиями к гибкой поверхности и совместимость с космическими технологиями,
- развития сверхлегких защитных покрытий, обеспечивающих предстартовую защиту солнечного элемента от водяных паров, царапин и т.д., дегазации и потока протонов в космическом пространстве,
- защиты от механических воздействий (колебаний), вызванных вибрациями во время старта,
- защиты от влияния ультрафиолетового излучения и атомарного кислорода,
- оптимизация эффективности при AM0.

2.2.1. Схема солнечного элемента

Принципиальная схема поперечного сечения гибкого солнечного элемента, приведена на рисунке 2. Применение материала гибкой подложки позволяет производить осаждение слоя квазинепрерывным способом, экономически рентабельным процессом рулонного осаждения.

Выбор материала подложки определяется не только качеством осаждаемого CIGS слоя, но и весом, стоимостью материала подложки, а также сходством технологических составляющих для серийного производства СЭ наземного назначения.

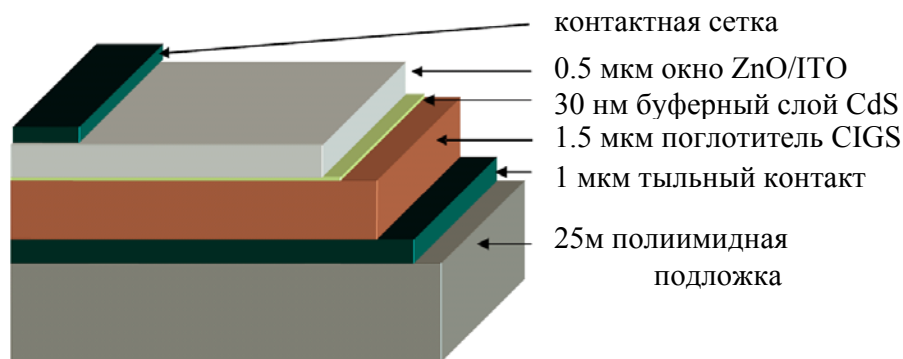


Рисунок 2 – Схематический рисунок тонкоплёночного солнечного элемента

Сопоставление различных материалов подложек, используемых для гибких CIGS СЭ и их влияние на удельную мощность приведено в таблице 8.

Таблица 8 – Характеристики гибких солнечных элементов на различных подложках

Материал подложки	КТР ($\times 10^6 / ^\circ\text{C}$)	Плотность (г/см ²)	Вес (г/м ²)*	Удельная мощность (Вт/кг)**
CIGS (с контактами и TCO), без подложки (верхний предел)	7 – 9		33 – 40	~3300
Mo фольга	4.8	10.2	259	455 – 466
SS фольга	12 – 17	7.9	205	555 – 574
Ti фольга	8.6	4.5	118	861 – 901
Kapton плёнка	20	1.42	40	1700 – 1863
PI (Upilex-S) плёнка	12	1.47	41	1679 – 1838
* Предполагается: фольга – 25.4 мкм, 10 % КПД (AM0) и падающая мощность=1360 Вт/м ² (AM0) ** Для вычисления удельной мощности для всех подложек, кроме Mo фольги, толщина Mo покрытия предполагается 0.4 мкм на одной стороне подложки. Каждое 0.4 мкм покрытие Mo добавляет 4.1 г/м ² к весу подложки.				

Поскольку Мо-фольга (25 мкм) является наиболее тяжелой (плотность 10.27 г/см^3), солнечный элемент имеет наименьшую удельную мощность. Плотность энергии порядка 900 и 1800 Вт/кг для солнечных элементов на Ti и полиимиде, соответственно, является весьма перспективной [9] и делает их наиболее пригодными подложками для СЭ космического назначения.

Эта таблица является весьма показательной для оценки перспектив использования СЭ в космосе:

1. для успешного применения гибких СЭ в космосе должны рассматриваться удельная мощность, приходящаяся на антенную развертку (включая механизм развертки, и материал покрытия);
стоимость материала подложки является вторым важным аспектом для достижения уровня стоимости 50 центов/Вт и эффективность СЭ на металлических подложках в настоящее время выше, чем СЭ на полиимиде.

На рисунке 3 показаны опубликованные данные об эффективности CIGS солнечных элементов изготовленных на различных гибких подложках. Наилучшие СЭ на подложках из нержавеющей стали демонстрируют эффективность 17.5 %. Некоторые институты опубликовали данные об эффективности порядка 8 - 12.8 % для СЭ на полиимиде. Максимальная эффективность, достигнутая для СЭ на металлических подложках, значительно выше, чем для СЭ на полиимиде, однако, лишь незначительно ниже, чем для СЭ на стеклянных подложках.

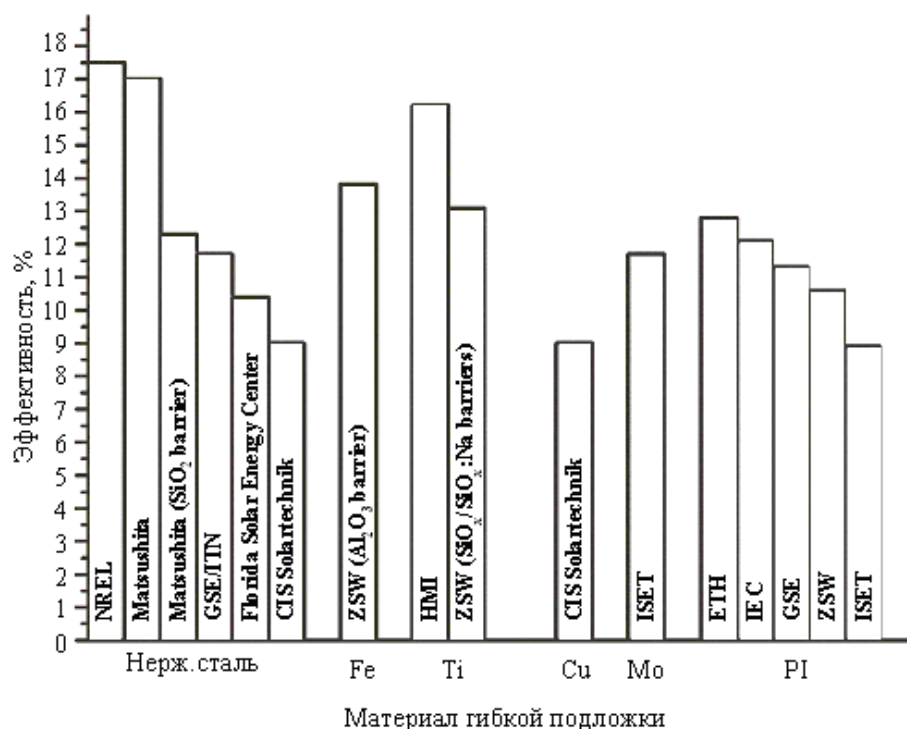


Рисунок 3 – Эффективность тонкоплёночных солнечных элементов на основе CIGS на различных гибких подложках в условиях

Несмотря на тот факт, что эффективность CIGS СЭ на нержавеющей стали и Ti, опубликованная до сих пор, превышает эффективность СЭ на полиимиде, таблица 8 четко демонстрирует преимущества легких полимерных подложек в показателях удельной мощности.

Существует два дополнительных ограничения при выборе соответствующего материала подложки. Одним из аспектов является неоднородная морфология поверхности в случае использования металлических подложек, которая, однако, может быть преодолена использованием стадии очистки либо применением выравнивающего слоя.

Следующее ограничения связано с требованием использования изолирующего материала подложки для создания монолитно интегрированных модулей. Соответственно, для металлических подложек необходим дополнительный изолирующий слой.

Обычно в качестве тыльного контактного материала

используется молибден (Mo). Несмотря на очень хорошую адгезию тыльного контакта к материалу подложки, также как и высокую проводимость Mo, существует ряд трудностей, требующих дополнительных исследований.

Развитие трещин на Mo в процессе осаждения Cu(In,Ga)Se_2 пленок является трудноразрешимой проблемой в течение ряда лет. Растрескивание Mo не наблюдалось перед осаждением Cu(In,Ga)Se_2 . G. Jensen и др. [25] подтвердили тот факт, что различие коэффициентов термического расширения не взаимосвязано с предрасположенностью к растрескиванию. Соответственно, тепловое расширение не оказывает доминирующее воздействие на формирование трещин. Чувствительность Mo-пленки на полиимиде к механическому растяжению и тепловому воздействию приводит к растрескиванию при 550°C , но не при 500°C и ниже. В процессе осаждения CIGS слоя, при температуре подложки 450°C , формировались трещины даже без растяжения образцов. Считается, что при формировании трещин в процессе осаждения CIGS слоя важную роль играют другие факторы. В результате предполагается, что механизм растрескивания Mo-слоя обусловлен химической реакцией между Mo и Se, вызывающей растрескивание последнего. Были попытки снизить химическую активность реакции Mo и Se добавлением кислорода в Mo-слой. Это обусловлено тем, что при температуре осаждения Cu(In,Ga)Se_2 , свободная энергия Гиббса наиболее стабильного селенида молибдена Mo_3Se_4 составляет 363 кДж/моль , тогда как наименее стабильного MoO_2 равна 467 кДж/моль . Оптимальной концентрацией кислорода является минимум, необходимый, для того чтобы сделать Mo химически инертным в отношении Se. При использовании двухслойного Mo-контакта, содержащего Mo только на верхнем слое растрескивание не наблюдается. Альтернативный контактный материал для полиимида, разработанный GSE (Group of Scientific Experts), сравним с CIGS осаждением и предохраняет от растрескивания, приводящего к нарушению электрической неоднородности. Соларион (Solarion) производит тыльные контакты на полиимиде с использованием технологий напыления во внутренней перегородке вращающегося барабана. Применение дополнительного слоя между Mo-тыльным контактом и полиимидной подложкой, также как и многослойного тыльного контакта при оптимизированных параметрах напыления решает проблему растрескивания Mo, также как и проблему сворачивания фольги со сформированным

солнечным элементом. Последнее явление также может быть устранено осаждением дополнительного слоя Мо на обратную сторону подложки.

CIGS- поглощающий слой осаждают во вращающемся барабане соиспарением Cu, In и Ga, тогда как Se, в настоящее время напыляют ионно-лучевым методом. В настоящее время исследуются различные последовательности методов осаждения с целью оптимизации качества поглощающего слоя, согласованию к длине волны AM0, а также стоимости производства. Solarion внедряет новые ионно-плазменные метода осаждения с целями достижения высококачественного осаждения CIGS слоя при низких температурах. При отсутствии Na-содержащего стекла, для оптимизации преобразования в солнечный элемент необходимо вводить Na.

Na может быть введен различными способами: (1) из Na-содержащего диффузионного барьера (применяется только для металлических подложек), осажденного, например, золь-гель процессом, (2) испарением Na или NaF в процессе осаждения CIGS-слоя, (3) осаждением предшествующего слоя NaF толщиной 10 нм перед формированием поглощающего слоя [12], (4) применением метода последующей обработкой натрием [21]. В частности, предшествующие слои успешно применялись на подложках из нержавеющей стали, с достижением эффективности 16 % [12]. Метод постобработки натрием CIGS- солнечных элементов на полиимидных подложках позволил достигнуть эффективности 14.1 % [21]. Все вышеназванные методы введения натрия требуют тщательного контроля дозы его введения, поскольку слишком большая его концентрация приводит к деградации свойств поглощающего слоя. В процессе, развитом в Solarion, Na вводится соиспарением непосредственно во время осаждения CIGS слоя. Буферный слой CdS формируется методом химического осаждения (CBD) на поверхности поглощающего слоя. Для создания ТСЭ CIGS-солнечных элементов наземного назначения в качестве прозрачно окна применяется легированный алюминием слой ZnO:Al, поскольку он не так дорог как прозрачные проводящие покрытия (ITO) из $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$. Тем не менее, поскольку удельная электропроводность ITO лучше чем ZnO:Al, применение ITO в качестве прозрачного окна для производства высокоэффективных СЭ космического назначения представляется более перспективным. Подобно приборам наземного назначения, тонкий внутренний слой

ZnO располагается ниже слоя ИТО. Оба слоя формируются в барабане рулонного процесса посредством методов распыления.

Применение рулонного оборудования приводит к получению полосы солнечного элемента длиной 100 м и шириной 0.2 м, как показано на рисунке 4. Последовательность производства происходит компоновкой (скрайбирование, структурирование, контактная сетка, капсулирование) ячейки солнечного элемента из полосы солнечных элементов.

Для использования ТСЭ в космосе, необходимо принимать во внимание схему контактной сетки требования к материалам:

- материал контакта должен иметь очень хорошую адгезию к прозрачному окну,

- материал должен быть устойчивым к температурным колебаниям,

- должна быть обеспечена возможность контакта материала с разводкой электрической сети,

- технологические методы создания контактной сети должны быть дешевыми, доступными, иметь возможность массового применения, кроме того, быть совместимыми с рулонным производством,

- экранирование солнечного элемента должно быть менее 5 %,

- потери напряжения в контактной сети должны быть минимизированы.



Рисунок 4 - Полоса солнечного элемента 100x0.2 м²

Для выполнения всех этих требований выбор контактной схемы и контактного материала должны быть оптимизированы. Однако

следует принимать во внимание то, что выбор контактного материала определяется не только производителем солнечных элементов, но требует взаимодействия с производителями панели приборов для включения требований к контактной схеме и межсоединениям. Контактная сеть в легко формируется из многослойного пакета методом соиспарения с использованием затеняющих масок. Типичный гибкий ТСЭ на основе CIGS слоя представлен на рисунке 5.



Рисунок 5 – Внешний вид тонкоплёночного CIGS солнечного элемента
на полиимидной подложке (4 x 7 см²)

2.2.2. Рулонная технология.

Solarion применяет обычные вакуумные барабаны для рулонного производства всех солнечных элементов за исключением CdS- и осаждения контактной сетки. В процессе производства на пилотной линии солнечные элементы обычно формируются в отдельных машинах для напыления ленты (фольги). Тем не менее, производство гибких ТСЭ непрерывным рулонным методом представляется возможным. Схематическое представление такого производственного процесса показано на рисунке 6. Идея использования устройств для ленточных покрытий для обработки гибких подложек является не новой, и много лет успешно применяется в разных отраслях промышленности и рассматривается для использования в развивающихся технологиях, таких как гибкое рекламное производство, производство печатных схем и тепловых защитных покрытий. Основным преимуществом использования непрерывного рулонного производства гибких ТСЭ является несомненное снижение стоимости производства.

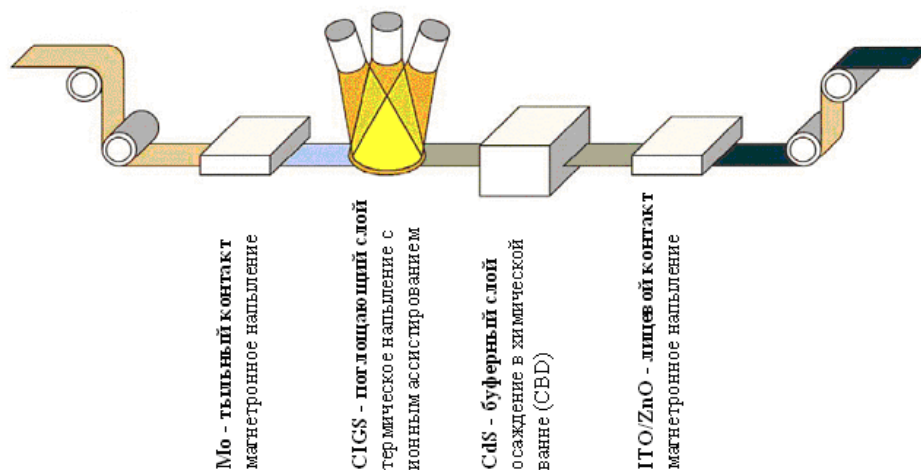


Рисунок 6 – Схематическая диаграмма roll-to-roll непрерывного производственного процесса изготовления гибких тонкоплёночных солнечных элементов

Уникальное сочетание аналитических методов используется при исследовании процесса осаждения CIS-слоев (in situ). Комбинация Рамановской спектроскопии (Raman scattering spectroscopy) и рентгеновского флуоресцентного анализа (EDXRF), применяемых непосредственно в технологическом процессе, обеспечивает неразрушающий временной контроль кристаллических фаз, элементного состава CIS-слоя и обратную связь процесса с целью оптимизации производства. Измерительная система размещается непосредственно на фланце камеры для вакуумного осаждения (см. рисунок 7).

Пример Рамановских спектров, снятых в последовательно оптимизированном процессе осаждения (in situ) CIS-поглощающего слоя приведен на рисунке 8.

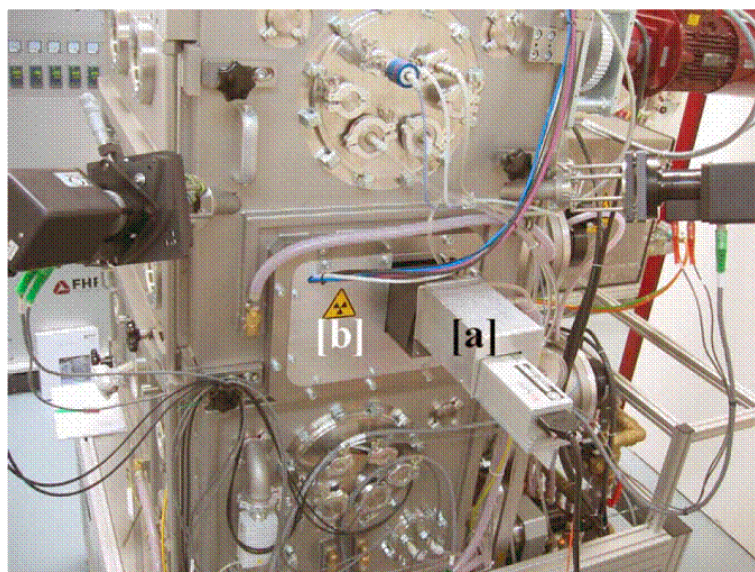


Рисунок 7 – Камера нанесения CIGS по технологии roll-to-roll с контролем техпроцесса с помощью [a] рамановской спектроскопии и [b] рентгеновского флуоресцентного анализа

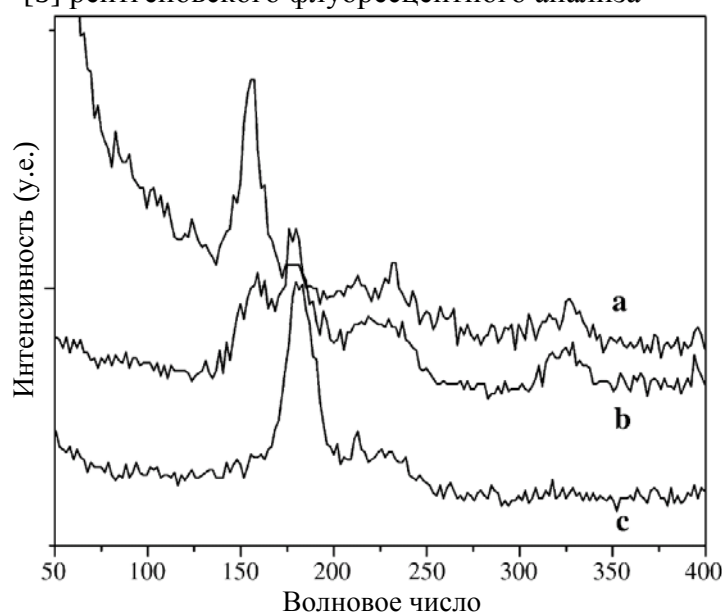


Рисунок 8 – Рамановские спектры различных слоёв, измеренные в процессе оптимизации CIS: a) In_2Se_3 , b) “In-rich CIS” $\text{CuInSe}_2 + \text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$, c) CuInSe_2 .

2.2.3. Специальные требования к СЭ космического назначения.

Электрические межсоединения.

Существуют различные задачи по электрической разводке для использования ТСЭ в качестве источников энергии, а именно:

- соединение отдельных солнечных элементов в цепь,
- соединение цепи из солнечных элементов с электрической схемой.

Иной подход базируется на использовании монолитно интегрированных модулей. Поскольку известные для CIGS – солнечных элементов на стеклянных подложках технологии структурирования не просто трансформировать для СЭ на гибких подложках, эта концепция требует альтернативных технологий по структурированию. Прогресс, достигнутый в этом направлении, обсуждался ранее в работе [26] и здесь повторяться не будет. Однако, электрические соединения модулей и с панелью электрической разводки являются весьма важными. Соединение отдельных солнечных элементов зависит от избранной компоновки панели солнечных батарей. Поскольку обратной стороной СЭ является непроводящий полиимид, проектируются соответствующие способы для электроразводки и присоединения проводов к лицевому и тыльному контактам другого СЭ. Разработанная схема электрической разводки должна сохранять работоспособность в космическом пространстве. Это ограничивает выбор возможных применяемых технологий. В настоящее время исследуются различные методы межсоединений, таких как пайка, сварка, и подобные сварке и паянию технологии. Первые эксперименты показали, что комбинация относительно жесткого фотопреобразующего слоя на поверхности мягкого полиимида препятствует использованию такой технологии как сваривание проводов. В близком будущем рассматривается возможность использования в качестве электрических межсоединений электропроводящих клеев. Потенциал их применения заключается в стоимости, простоте процесса и адаптации к рулонной технологии.

2.2.4. Герметизация

Для ТСЭ наземного назначения на основе CIGS слоя требуется применение защитного слоя, предотвращающего его от воздействия

влаги в течение длительного срока эксплуатации, в противном случае наблюдается его деградация. Процесс деградации является очень сложным и до конца не исследован. Предполагается, однако, что основными причинами этой деградации являются (а) увеличение плотности дефектов в CIGS слое и/или по границам его зерен (б) уменьшение концентрации свободных носителей в ZnO:Al лицевом контакте. При использовании монолитной интеграции дополнительные потери наблюдаются в в связи с деградацией межсоединений между элементами. Гибкие СЭ наземного назначения с CIGS фотоактивным слоем покрываются (капсулируются) гибким листовым стеклом. Это несомненно не является решением для гибких СЭ поскольку может нарушать его гибкость и уменьшает преимущества в весе. Поскольку влажность не является проблемой при использовании гибких СЭ в космосе, это относится к их хранению на земле и транспортировке перед стартом. Гибкие СЭ, производимые компанией Solarion, применяют в качестве прозрачного слоя прозрачные проводящие покрытия (ITO). Они не проявляют эффекта деградации в условиях влажности, как это наблюдается для ZnO:Al слоев. Это является очевидным дополнительным преимуществом ITO. Тем не менее, защита от паров воды, диффундирующих в поглощающий слой, является предметом исследования. Первые эксперименты по разработке возможного гибкого диффузионного барьера на поверхности солнечного элемента был проведены Solarion. Исследования были выполнены на различных гибких тонкопленочных слоях и на подложке из полиэтилентерефталата сопоставлением степени их пропитывания (по отношению к степени пропитывания на чистой подложке из полиэтилентерефталата). Тонкие слои были осаждены по стандартной технологии с использование оборудования Solarion. Результаты приведены на рисунке 9. Исследования показали, что при использовании тонкого слоя SiO_x на поверхности ITO слоя проявляется низкая скорость пропитывания.

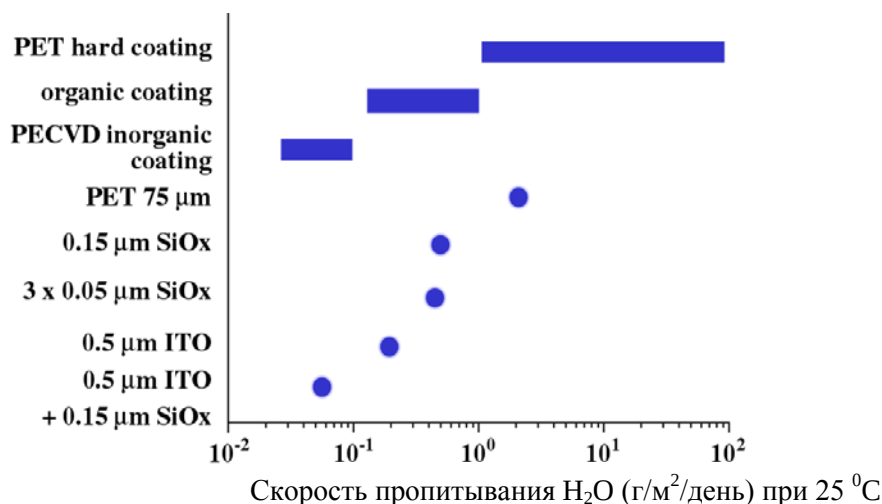


Рисунок 9 – Скорость пропитывания различных слоёв тонких плёнок

2.2.5. Регулировка ИК- излучения

Панель солнечных элементов подвергается жесткому термическому воздействию космического пространства, такому как прямое солнечное излучение, солнечному свету и инфракрасному излучению, отраженным от Земли. Без соответствующих теплоизлучающих свойств, температура солнечного элемента возрастала бы, что означает значительные потери энергии (температурный коэффициент CIGS солнечного элемента составляет 0.4 %/K). Соответственно, СЭ должен быть как можно более “холодным”. Для кремниевых солнечных элементов высокая температурная эмиссионная способность достигается применением защитных стекол. Однако, это решение не применимо к гибким СЭ. Поверхность гибкого CIGS СЭ формируется осаждением слоя прозрачного проводящего оксида (TCO) с высокой концентрацией свободных электронов и высокой подвижностью электронов, что приводит к хорошему отражению ИК-излучения. Для толстого TCO-слоя и/или высокой электронной плотности и подвижности коэффициент излучения составляет менее 0.2.

Таким образом, общая поверхность CIGS тонкопленочного солнечного элемента должна быть защищена покрытием с высокой тепловой излучательной способностью. Этот слой должен быть прозрачным в видимой и ближней ИК - области спектра, гибким,

легким и совместим с условиями космического пространства, а также управления в наземных условиях в предстартовое время. Исследования показали, что двухслойная система, состоящая из проводящих оксидов на поверхности солнечного элемента, приводит к получению излучательной способности до 0.8. Эти слои могут быть осаждены методами напыления. Однако, ввиду низких скоростей осаждения в процессе распыления. Толстый слой прозрачного проводящего оксида должен быть осажден альтернативными методами, такими как ионно-плазменное химическое осаждение (plasma-CVD), электронно-лучевое осаждение, либо не вакуумные процессы, такие как химическое осаждение из солевых растворов (соль-гель процесс), или методы пиролитического осаждения. Несмотря на то, что не существует различий в излучательной способности фронтальной поверхности гибких СЭ на полиимиде по отношению к СЭ на титане, есть значительная разница в излучательной способности тыльной стороны: обратная поверхность Ti-фольги имеет низкую излучательную способность [27], при использовании иного покрытия она возрастает; тыльная сторона полиимида имеет термоэмиссию порядка > 0.6 , которая возрастает при увеличении толщины пленки (0.79 для 50 мкм Polyimide UPILEX-S). Таким образом, обратная сторона гибкого тонкопленочного СЭ играет важную роль в регулировании теплообмена. Если гибкий СЭ снабжен защитным покрытием, термоэмиссия обратной стороны материала влияет на терморегулировку. Таким образом, высоко излучающая обратная сторона защитного покрытия может быть использована как дополнительный теплоотвод для СЭ. До сих пор исследуются поверхностные покрытия для контроля излучения на фронтальной и/или тыльной стороне, состоящие из одного или двух слоев. Их устойчивость к воздействию таких факторов космического пространства как атомарный кислород и ультрафиолетовое излучение требует детального изучения.

2.2.6. Электрон-протонное облучение.

Ряд исследований подтверждает исключительную устойчивость CIGS – материала к протонному и электронному облучению [28]. Изучение высоко энергетичной электронной и протонной радиации не выявило значительной деградации, но даже показало некоторое улучшение электрических параметров CIGS-элемента после облучения. При одинаковых термических условиях воздействия на

околоземной орбите проявляется очень эффективный механизм залечивания радиационно-наведенных дефектов без дополнительного отжига.

2.2.7. Стоимость производства

Одно из требований для успешного внедрения этой новой технологии для космического применения является стоимость производства на пиковую мощность. (Анализ всех составляющих производственного цикла для получения гибких солнечных элементов и расчет стоимости производства показывает, что стоимость порядка $\$ / \text{Вт}$ для рулонного процесса производственной мощностью $>100 \text{ кВт/год}$ является реальной. Очевидно, что стоимость производства может быть впоследствии снижена при увеличении мощности. Однако следует принимать во внимание, что мировой рынок солнечных элементов ограничен, и производственная мощность должна быть адаптирована к его потребностям. Соответственно, увеличение мощности производства, направленной на создание только СЭ космического назначения не является решением. Тем не менее, стоимость производства СЭ космического назначения может быть и далее снижена при совмещении ресурсов для производства гибких СЭ наземного назначения.

Для оценки этой стратегии необходимо сделать существенные замечания. Развитие стратегии производства СЭ космического и наземного назначения не всегда является одинаковым. Основным назначением производственного оборудования СЭ наземного назначения является их низкая стоимость, а оптимизация процесса не всегда подходит для производства СЭ космического назначения, где весьма существенны эффективность, вес и обеспечение защиты. Соответственно, существуют различные подходы в оптимизации в зависимости от назначения, которые кратко подытожены в таблице 9.

Таблица 9 - Подходы в оптимизации солнечных элементов для космического и наземного применения

Космическое		Наземное
к.п.д.	На сколько можно высокий	По необходимости на оптимальном стоимостном уровне
Технология производства	Объём производства приспосабливается к потребностям рынка	Максимальное производство при стоимостном оптимуме
Основная цель	Высокая удельная мощность, низкая удельная стоимость на системном уровне	Низкая удельная стоимость

Независимо от перечисленных подходов по оптимизации существуют преимущества, обусловленные развитием параллельных усилий развития, не только при пилотном производстве, но также и массовом производстве:

совмещение затрат при развитии фундаментальных этапа процесса,

совмещение оборудования (возможные побочные продукты технологии)

совмещение научных и технологических ноу-хау (know-how).

Эти обстоятельства должны снизить стоимость производства обоих продуктов. Кроме того, дальнейшее значительное снижение стоимости производства является вполне достижимым при условии, что гибкие СЭ космического назначения очень сходны с ТСЭ наземного назначения и производятся как побочный продукт при их массовом промышленном производстве с практически одинаковыми базовыми технологическими составляющими.

Одним из примеров могло бы явиться применение надежного и недорогого материала подложки, такого как полиимид. Следовательно, дополнительная стоимость на производство СЭ космического назначения рассчитываются с учетом дополнительных затрат, необходимых на развитие и производство СЭ космического назначения на уже существующих предприятиях, производящих гибкие СЭ наземного назначения.

2.3. Структура солнечного элемента на основе CIS

На рисунке 2 приведена схема солнечного элемента на основе пленок CIS.

Изготовление стандартных солнечных элементов на основе CIS включает в себя несколько операций, каждая из которых имеет важное значение. На несущую подложку для солнечных элементов первоначально осаждается обратный (тыльный) Mo контакт толщиной 1 - 2 мкм. В большинстве случаев этот контакт осаждается методом магнетронного напыления. Качество этого обратного контакта и его адгезия к нижележащей подложке являются весьма важными факторами. Затем различными методами осаждают и синтезируют поглощающий слой CIS р-типа толщиной 2-3 мкм. После этого осаждаются CdS или другой буферный слой со слабо выраженной проводимостью n-типа, (обычно нелегированный ZnO), прозрачный проводник n-типа (обычно легированный ZnO или In_2O_3), металлическая сетка и антиотражающее покрытие. В конечном счете полученный прибор герметически изолируется с целью исключить на него вредное воздействие окружающей среды.

Структура элемента на основе CIS является довольно сложной, поскольку она состоит из нескольких соединений, нанесенных послойно, которые могут вступать в реакцию между собой. К счастью, все нежелательные реакции на границе раздела термодинамически или кинетически подавляются при окружающей температуре. Образование тонкого слоя MoSe_2 р-типа между Mo и поглотителем, что имеет место в процессе получения слоя поглотителя при достаточно высоких температурах в условиях роста обогащенного слоя $(\text{In,Ga})_x\text{Se}_y$ [29], является положительным моментом при изготовлении солнечных элементов по нескольким причинам. Во-первых, он создает надлежащий омический обратный контакт. Контакт Mo/CIS без слоя MoSe_2 не является омическим, а представляет собой контакт Шоттки, который вызывает резистивные потери. Другое преимущество заключается в улучшении адгезии слоя поглотителя к обратному Mo контакту. Далее, поскольку ширина запрещенной зоны MoSe_2 шире (около 1,4 эВ [29]) соответствующего значения для типичного CIS поглотителя, он образует обратное поверхностное поле для фотогенерированных электронов [29,30] обеспечивая одновременно низкоомный контакт для дырок. Обратное поверхностное поле уменьшает рекомбинацию на обратном контакте, поскольку наличие более широкозонного слоя

(того же типа проводимости, что и поглотитель) между обратным контактом и поглотителем создает потенциальный барьер, что ограничивает концентрацию неосновных носителей в поглотителе. И, наконец, слой MoSe_2 предотвращает дальнейшие реакции между слоями CIGS и Mo.

Умеренная взаимная диффузия CdS и CIGS, которая в некоторой степени также имеет место в материалах фотовольтаического качества [31,32], потенциально играет положительную роль в процессе изготовления солнечного элемента. Далее, реакция между CdS и CIGS, в результате которой образуется нежелательное соединение Cu_2S , предотвращается в течение всего времени использования материала фотовольтаического качества (обедненного медью). Подобная стабильность отсутствует на границе раздела CIGS/ZnO, поскольку обедненный медью CIGS может взаимодействовать с ZnO с образованием ZnSe, In_2O_3 или Ga_2O_3 . Это, в дополнение к дефектам, образующимся в осаждаемой пленке при напылении, может привести к снижению эффективности безбуферных приборов.

2.3.1. Влияние дефектов на стабильность CIGS пленок

В дополнение к эффективности преобразования, другим решающим фактором для солнечных элементов является их стабильность, поскольку это непосредственно влияет на стоимость произведенной электроэнергии и, следовательно, на оплаченное время работы солнечного элемента. Несмотря на то, что солнечные элементы на основе CIGS имеют сложную химическую структуру, они оказались исключительно устойчивыми как при обычных условиях работы, так и при неблагоприятных условиях, таких, как при рентгеновском облучении, потоками электронов [28,33] или протонов [28]. Устойчивость к радиации свидетельствует о пригодности использования солнечных элементов на основе CIGS в условиях космоса.

Наряду с обсуждавшейся выше стабильностью на границе раздела наиболее важными факторами, которые дают свой вклад в стабильность по электрическим и химическим параметрам солнечных элементов на основе CIS являются уникальные свойства поглощающего материала, главным образом обширный однофазный домен и тот факт, что уровень легирования остается невырожденным (ниже 10^{18} см^{-3}) в пределах широкой области состава. Оба из этих

эффектов основаны на сильной компенсации халькопиритных соединений: дефекты, которые вызваны отклонением от стехиометрии компенсируются новыми дефектами, которые их нейтрализуют, т.е. энергии образования компенсирующих ионных дефектов являются небольшими. Как следствие, большинство дефектов или дефектных комплексов являются электрически неактивными по отношению к рекомбинации носителей.

Согласно Зангу и др., энергии образования дефектов и дефектных комплексов являются низкими. Энергетически наиболее распространенными изолированными точечными дефектами являются мелкие вакансии меди V_{Cu} p-типа, что благоприятствует очень эффективному легированию CIS. Наиболее вероятным дефектным комплексом является $(2V_{Cu} + In_{Cu})$, что препятствует вырожденному легированию материала, обогащенного индием. Вследствие высокой концентрации комплексов $(2V_{Cu} + In_{Cu})$, они взаимодействуют между собой, что приводит к дальнейшему уменьшению энергии их образования. Наличие соединений с упорядоченными дефектами (ODC) $CuIn_3Se_5$, $CuIn_5Se_8$ и др. можно объяснить периодически повторяющимися ячейками $(2V_{Cu} + In_{Cu})$. Также могут присутствовать и другие дефекты, но энергии их образования являются больше по величине.

Солнечные элементы на основе CIGS проявляют электрическую метастабильность, что четко отражается в увеличении напряжения холостого хода и улучшении фактора заполнения при освещении, а также влиянии обратного смещения перехода. Метастабильности, вызванные освещением, могут иметь место, как в поглотителе, так и на границе раздела CIGS/CdS в зависимости от длины волны освещения [34]. Эффекты, вызванные длинноволновым (красным) освещением, связаны с CIGS поглотителем, поскольку излучение в красной области (область низких энергий) в наибольшей степени поглощается материалом CIGS. Освещение в красной области приводит к метастабильному увеличению суммарной концентрации носителей, что, в свою очередь, приводит к уменьшению ширины области пространственного заряда. Напряжение холостого хода увеличивается вследствие уменьшения рекомбинации в более узкой области пространственного заряда [34]. Таким образом, увеличение напряжения холостого хода при освещении связано с поглотителем CIGS.

Коротковолновое освещение (синяя область), в свою очередь, главным образом воздействует на область вблизи границы раздела

CdS/CIGS. Синий свет в наибольшей степени поглощается буферным слоем и фотогенерированные дырки инжектируются в приповерхностную область поглотителя CIGS [34]. Сообщается, что освещение синим светом улучшает фактор заполнения, что, вероятно, является результатом ионизации глубоких донорных уровней в CdS. Положительно заряженные доноры изгибают зону в CdS вниз и снижают высоту барьера для электронов. Также предполагается, что фотогенерированные дырки нейтрализуют отрицательные состояния дефектов, которые имеются на поверхности CIGS [34]. Улучшение фактора заполнения FF при освещении поэтому связывается с границей раздела CIGS/CdS.

Обратное смещение приводит к противоположному эффекту и, поскольку оно уравнивается синим освещением, есть все основания также приписать влияние обратного смещения к области перехода. Обратное смещение порождает отрицательные зарядовые состояния в буферном слое и в поверхностном дефектном слое CIGS. Эти отрицательные заряды можно нейтрализовать синим освещением [34].

Таким образом, реакция на дефекты, вызванная освещением, является положительным обстоятельством при изготовлении элементов, и, более того, является обратимой. Внутренний отжиг метастабильных состояний предотвращает повреждение прибора при длительной эксплуатации вследствие накопления таких состояний, которые имеют место в условиях окружающей температуры и соответствующего периода времени.

Также предполагается, что радиационная устойчивость проявляется при самозалечивании повреждений под действием радиации, а не способностью материала противостоять действию радиации. Механизм самозалечивания, это результат подвижности меди и реакций, включающих связанные с медью дефекты или дефектные комплексы.

Таким образом, вероятно, что электрическая стабильность материалов системы CIGS имеет динамическую природу, нежели статическую. Данный материал не является устойчивым к внешним воздействиям, но он является гибким вследствие внутренних механизмов самозалечивания. В частности, подвижность меди, а также высокая плотность дефектов в CIGS являются действительно положительными качествами в материалах CIGS, поскольку они способствуют самозалечиванию повреждений и таким образом вносят свой вклад в необычное максимально допустимое отклонение

по примесям и радиационную стойкость. Также предполагается, что состав поверхности пленки CIGS фотовольтаического качества, обедненной медью, является результатом миграции меди в электрическом поле пространственного заряда данной области. Предполагается, что большое число методов и условий получения медьсодержащих халькопиритов является показателем устойчивого энергетического минимума, которого можно достичь различными путями.

2.3.2. Влияние натрия и кислорода

Вместе с тем другой интересной отличительной чертой является положительное влияние натрия, которое улучшает структурные и электрические свойства медьсодержащих халькопиритных тонких пленок. Это явление было открыто в 1993 г. [35], когда солнечные элементы, изготовленные на стеклянных подложках, в состав которых входил натрий (soda lime glass) показали значительно более высокие эффективности, чем те, которые были изготовлены на боросиликатном стекле. Исследования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и вторичной спектроскопии ионной массы обнаружили наличие Na относительно высокой концентрации как на поверхности, так и в объеме пленки CIGS, осажденной на подложке Mo/Na-содержащее стекло [35]. Na является обычно нежелательной примесью в полупроводниках, однако сообщалось, что его наличие во время роста пленок на основе CIS увеличивает размер зерна [35,36], делает более гладкой морфологию поверхности [36], повышает степень кристалличности и ориентацию в направлении (112) [35-37] и увеличивает р-тип проводимости (концентрацию носителей) [37]. Предполагается, что натрий способствует образованию слоя желательного MoSe_2 между Mo и CIGS [39]. Как результат этого были получены солнечные элементы с более высокой эффективностью при наличии Na [38-40].

Таким образом, натрий влияет как на рост, так и на уровень легирования медьсодержащих халькопиритных пленок. Ионы Na^+ мигрируют от подложки к пленке CIGS вдоль межзеренных границ [41] и их внедрение в пленку CIGS происходит через взаимодействие с Se. Содержание Na в пленках CIGS довольно большое, обычно около

0,1 % или выше [20,37]. Согласно Граната и др., оптимальное содержание Na в пленках CIS и CIGS находится в пределах от 0,05 до 0,5 ат. %. Большая часть натрия сконцентрирована на

поверхности пленки вблизи обратного Мо контакта или на межзеренных границах [36,41,42].

Пытаясь объяснить влияние Na на структурные свойства пленок CIGS, полученных соиспарением, Браунгер и др. [41] предложили модель, согласно которой ионы Na^+ диффундируют к поверхности пленки CIGS вдоль границ зерен и затем взаимодействуют с элементарным селеном и образуют полиселениды натрия (Na_2Se_x , $x = 1-6 \neq 5$). При низком парциальном давлении паров Se образуется, в основном, Na_2Se . Na_2Se является очень устойчивым соединением, удалить из которого селен маловероятно. Таким образом, отсутствует селен для роста пленки CIGS. При более высоких давлениях селена преобладает образование полиселенидов. Вследствие того, что из них получить селен легче, полиселениды проявляют себя как источник селена в процессе роста.

Большая проводимость р-типа натрийсодержащих халькопиритных медьсодержащих пленок обычно объясняется подавлением донорных дефектов, таких, как In_{Cu} , которые проявляют себя как ловушки для основных носителей. С другой стороны, также сообщается об удалении ловушечных состояний для неосновных носителей.

Как объяснялось выше, концентрация In_{Cu} в пленках фотовольтаического качества является высокой. Натрий ограничивает концентрацию донорных состояний In_{Cu} или подавляет их образование путем своего внедрения на узлы меди, что ведет к повышению концентрации дырок. Расчеты Вэи и др. подтверждают заключение, что основное влияние натрия на электронные свойства материала CIS проявляется в уменьшении концентрации собственных донорных дефектов. При низких концентрациях Na ограничивает, во-первых, дефекты In_{Cu} , наличие которых приводит к более высокой проводимости р-типа. Такое удаление антиузлов In_{Cu} может привести к более упорядоченной структуре, которая, в свою очередь, может объяснить улучшение ориентации в направлении (112). Вэи и др. даже предположили, что образуется слой NaInS_2 , который определяет ориентацию (112) в пленке CIS.

Очень высокие концентрации Na являются нежелательными, они ухудшают электронные свойства, поскольку приводят к ограничению акцепторных состояний и, следовательно, к уменьшению концентрации носителей. С другой стороны сообщалось, что присутствие Na при концентрации более 1 ат. %

увеличивает концентрацию носителей до очень высоких значений (более 10^{18} см^{-3}), что приводит к уменьшению параметров решетки. Это может быть следствием образования соединений, содержащих Na. Образование дополнительных фаз при очень высоких концентрациях Na имело место, это может происходить вследствие ограниченной взаимной растворимости NaInSe_2 и CuInSe_2 .

Предполагается, что в большинстве случаев диффузия Na в пленку поглотителя из стекла, содержащего натрий, через обратный Mo контакт при высоких температурах осаждения создает достаточно высокую концентрацию Na, однако исследовалось также и преднамеренное внедрение Na путем применения натрий содержащих прекурсоров, таких, как NaF [36], Na_2S [42], Na_2Se , Na_xO [43], NaHCO_3 или элементарный Na [37]. Преимущество этого подхода - возможность лучшего контроля над содержанием натрия и таким образом лучшая воспроизводимость, так как перемещение Na из стекла зависит как от процесса осаждения поглотителя так и от свойств обратного Mo контакта и самого стекла. Таким образом, количество Na, диффундирующего из подложки, трудно определить точно. Поскольку диффузия Na от подложки замедляется при понижении температуры, преднамеренная добавка Na позволяет использовать более низкие температуры осаждения без большой деградации эффективности ячейки [36,37]. Например, Бодегард и др. [36] смогли уменьшить температуру осаждения от 510 до 425 °C без существенной потери деградации эффективности преобразования. В другом исследовании [37], эффективность преобразования уменьшилась лишь на 1.3 % после уменьшения температуры осаждения от 550 °C до 400 °C в присутствии дополнительного натрия. В обоих случаях, эффективности, достигнутые при недостаточном введении натрия, были на несколько процентов ниже [36,37]. Кроме того, в процессе изготовления эффективных ячеек с обратным порядком слоёв по отношению к подложке (superstrate) может потребоваться преднамеренное дополнительное введение Na, поскольку его диффузия из стекла блокируется прозрачным проводником [44] или тонким слоем Al_2O_3 , который часто присутствует в коммерческих проводящих окисных тонких пленках.

Влияние других щелочных металлических фторидов (LiF [36], KF и CsF) были также изучены. Сообщалось, что добавка LiF приводит к увеличению размера зерна и улучшается ориентация в направлении (112), однако в несколько меньшей степени, чем это имеет место для NaF. Размеры зерна были сопоставимы с

соответствующими размерами Na-содержащих пленок, но поверхности пленок были более грубы [36]. Добавка KF несколько увеличило проводимость, но CsF имел в некоторых случаях противоположный эффект, так как это уменьшало фотопроводимость. Таким образом, NaF имел самое высокое влияние на свойства пленок. В случае LiF его поведение может определяться его более высокой химической стабильностью по сравнению с NaF, что, в свою очередь, приводит к отличиям при разложении [36]. Меньшее влияние KF и CsF объяснялось различиями в ионных радиусах: меньший ионный радиус Na помогает его внедрению при замещении в решетку халькопирита.

В дополнение к обсуждавшимся выше эффектам Na также увеличивает влияние кислорода в пленках на основе CIS [45,46]. Основная роль кислорода – это пассивирование положительно заряженных вакансий Se (V_{Se}), которые присутствуют на поверхности и границах зерен халькопиритных тонких пленок на основе меди [45,46]. Присутствие вакансий Se в границах зерна особенно вредно, поскольку они уменьшают эффективное легирование р-типа данных пленок. Дополнительно они действуют как центры рекомбинации для фотовозбужденных электронов [46].

Пассивирование вакансий Se имеет существенную важность в работе солнечной ячейки [45,46]. Отжиг воздуха фактически использовался обычно, чтобы улучшить фотовольтаические свойства солнечных элементов на основе CIGS [20]. Адсорбированный кислород, который присутствует на поверхностях и границах зерен в пленках CIGS, подвергшихся воздействию кислорода, подвергается хемосорбции и в результате присутствует в виде ионов O^{-2} . Эти ионы занимают положительно заряженные вакантные узлы Se, и таким образом устраняет их отрицательное влияние на свойства пленок. Предполагается, что натрий способствует образованию хемосорбированных ионов O^{-2} путем ослабления связи O-O [43]. Коррелированные распределения концентрации этих двух элементов в пленках CIGS под воздействием воздуха [41-43] подтверждают это предположение.

2.3.3. Поглощающий слой

Существует ряд методов получения материалов тонких пленок для изготовления на их основе CIS солнечных элементов. Метод получения пленок, как правило, оказывает существенное влияние на их свойства, а также и на стоимость получаемой продукции. В этом

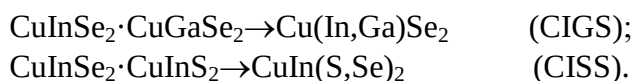
разделе дается обзор наиболее важных методов осаждения, используемых для получения поглощающих слоев. Более того, поскольку CuInSe_2 и Cu(In,Ga)Se_2 являются наиболее важными халькопиритными материалами для поглощающих слоев, им уделяется особое внимание. В некоторой степени эти методы осаждения также применимы к пленкам CuGaSe_2 и CuInS_2 .

Поликристаллический слой из CuInSe_2 или родственных материалов (CuGaSe_2 , Cu(In,Ga)Se_2 , CuInS_2 , Cu(In,Ga)(S,Se)_2) *p*-типа проводимости является основой солнечного элемента, осуществляя поглощение падающего света и генерацию носителей заряда. Толщина поглощающего слоя варьируется от 1.5 до 4 мкм, но чаще всего составляет 2.5 – 3 мкм. Показано, что КПД солнечных элементов на основе этих материалов зависит от ориентации зёрен кристаллитов в плёнке и является максимальным при преимущественной ориентации последних в направлении (110), меньший КПД имеют плёнки с ориентацией в направлениях (112) и (220/204) [20,47].

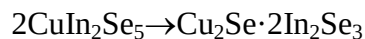
Для удобства анализа трёхкомпонентные соединения меди часто представляются как псевдобинарные смеси селенидов соответствующих металлов, например [48]:



Иногда в литературе используются следующие обозначения твёрдых растворов соединений меди:



Исследования показали [20,47,49,50], что электрические свойства и фазовый состав тонких плёнок в значительной мере определяются стехиометрическими соотношениями составных элементов соединения ($\text{Cu}:\text{In}$, $\text{In}:\text{Ga}$, $\text{S}:\text{Se}$), что делает исключительно важным контроль стехиометрических соотношений в процессе синтеза пленок. В случае избытка меди в плёнке образуются избыточные селениды меди (Cu_2Se и CuSe), которые оседают на поверхности, шунтируя полупроводниковый слой CuInSe_2 (рисунок Рисунок 10). В случае избытка индия на поверхности CuInSe_2 происходит образование новой фазы:



со структурой упорядоченно дефектного халькопирита (ODC) с шириной запрещённой зоны около 1.3 эВ ($\Delta E_n=0.6$ эВ, $\Delta E_g=0.04$ эВ) [51], обладающего проводимостью *n*-типа, или даже CuIn_3Se_5 (рисунки 11 и 11а), что приводит к формированию между CuInSe_2 и In-обогащёнными структурами некоторой потенциальной поверхности.

Наилучшую эффективность имеют солнечные элементы с поглощающим слоем, в котором атомные соотношения меди и индия составляют $0.86 \leq \text{Cu}/\text{In} \leq 0.96$ [47].

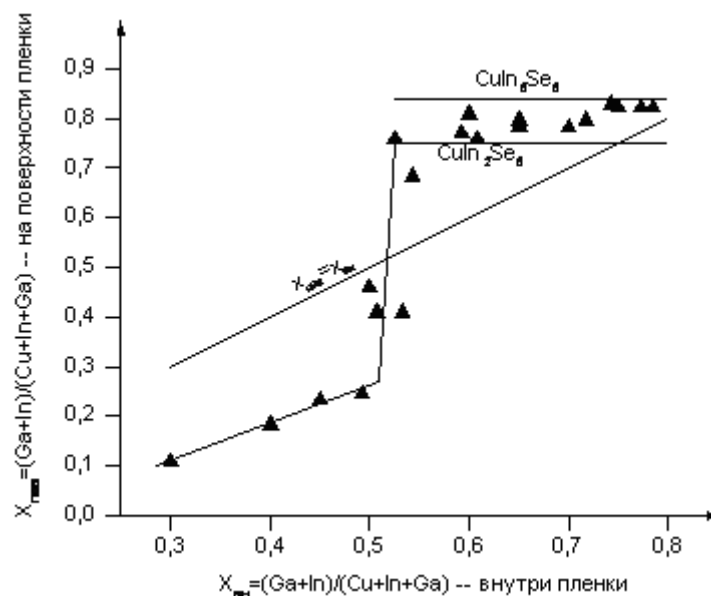


Рисунок 10 - Соотношения между поверхностным и внутренним составом тонких пленок $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

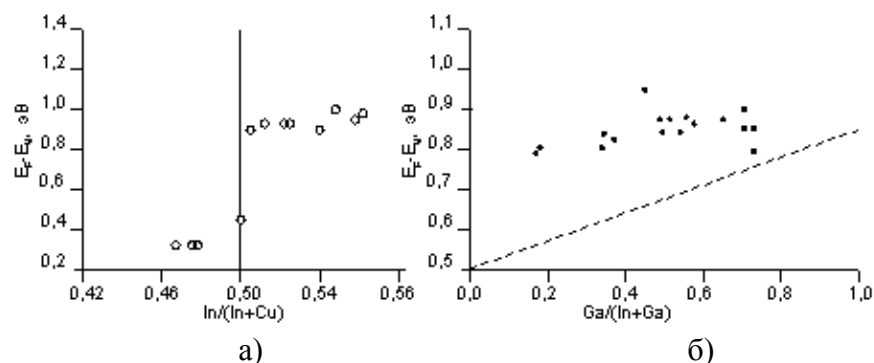


Рисунок 11 - Изменение положения уровня Ферми в соответствии с потолком валентной зоны как функция стехиометрического состава плёнок $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$: а) $\text{In}/(\text{Cu}+\text{In})$; б) $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$

При добавлении к CuInSe_2 в процессе синтеза некоторого количества Ga или S происходит внедрение последних в кристаллическую решётку соединения с последующим искажением его энергетических характеристик в соответствии с составом новой халькопиритной структуры (рисунок 12).

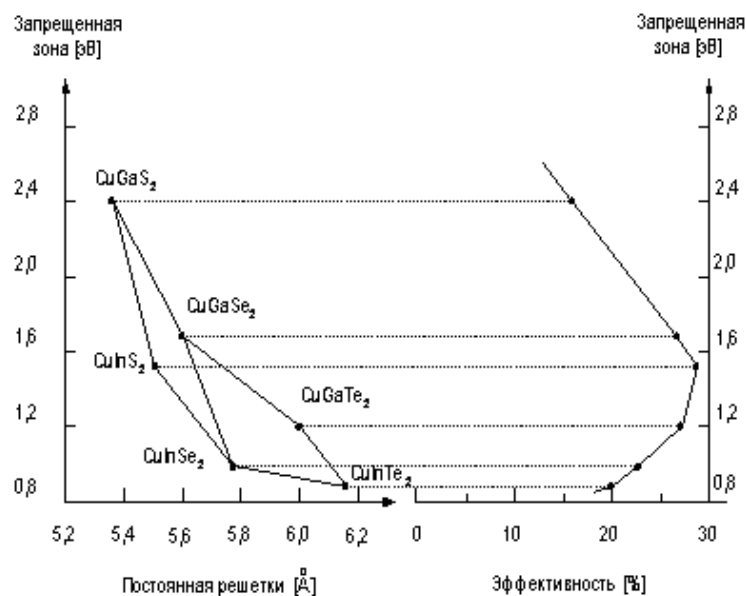


Рисунок 12 - Материалы $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se},\text{Te})_2$ и соответствующие им теоретические значения КПД солнечных элементов на их основе

Это приводит к изменению плотности поверхностных и внутренних состояний, удельного сопротивления и, соответственно, к изменению формы потенциального барьера в области гетероперехода. Наиболее ярко искажение энергетических характеристик при добавках Ga и S проявляется в изменении ширины запрещённой зоны в зависимости от концентрации примесей, поэтому Cu(In,Ga)Se_2 и CuIn(S,Se)_2 иногда называют структурами с градированной шириной запрещённой зоны. Именно варьирование ширины запрещённой зоны и является основным способом повышения КПД таких структур. Так, диффузия Ga в поверхностный слой CuInSe_2 вызывает частичное замещение In в ODC и, как следствие этого, образование предконтактной области с повышенной шириной запрещённой зоны, что приводит к увеличению напряжения холостого хода и образованию дополнительного ускоряющего поля для неосновных носителей, сокращающего рекомбинационные потери.

Химические реакции кислорода с материалом фотоактивного слоя являются основными механизмами деградации оптоэлектронных устройств и солнечных элементов [52-54]. Управление процессом окисления поверхности имеет важное значение в производстве приборов с определенной структурой (например, металл-диэлектрик-полупроводник). Термообработка солнечных элементов используется не только как средство оптимизации характеристик уже изготовленных приборов, но и как процесс, позволяющий получить информацию об их термостабильности. Установление взаимосвязи между свойствами области границы раздела (перехода) и характеристиками элементов позволяет выявить возможные механизмы деградации.

Пока не до конца изучен механизм воздействия на Cu(In,Ga)Se_2 тонкие плёнки добавок натрия и кислорода, возникающих в процессе синтеза за счёт диффузии натрия из стеклянной подложки и окисления поверхности плёнки на воздухе. Однако точно установлено [47], что подобные явления имеют место и оказывают существенное влияние на КПД солнечных элементов. Так отжиг CuInSe_2 плёнок на воздухе приводит к уменьшению их поверхностного сопротивления за счёт выравнивания поверхности и залечивания дефектов [55-60].

Результаты исследования взаимодействия кислорода с поверхность CuInSe_2 и методов окисления этого трехкомпонентного полупроводникового соединения позволяют установить влияние

(которое оказывается положительным) такого вида термообработки на параметры солнечных элементов на их основе. Внимание к таким исследованиям связано с показанной в ряде работ возможностью повышения эффективности фотопреобразователей $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2/\text{CdS}$ на 15 – 20 % путем термообработки на воздухе [55]. Кроме того, по данным Boeing Space Co, в тонкоплёночных фотопреобразователях на основе CuInSe_2 проявляется эффект "самоотжига": при длительном пребывании на воздухе при комнатной температуре (в течение двух-трех недель) их параметры существенно улучшаются [60-61]. Экспериментальные результаты показывают, что (1) непосредственное химическое окисление приборов, включающих слои CuInSe_2 , например в NaOH или в KMnO_4 приводит к такому же эффекту, как и термическая обработка на воздухе, (2) цикл окисления является квази-обратимым. Такое явление повышения эффективности приборов при отжиге на воздухе и его обратимость при последующем вакуумном отжиге может объясняться адсорбцией и десорбцией кислорода поверхностью границ зёрен. Однако механизм этого процесса до конца не выявлен, а экспериментальные данные противоречивы. В ряде работ [55,59] по изучению воздействия кислорода на различные физические параметры плёнок CuInSe_2 сообщается об образовании фазы In_2O_3 , которая, по мнению авторов, обуславливает изменения электрических и оптических характеристик приборов.

Вопрос о влиянии оксида индия (In_2O_3) на оптические свойства плёнок соединений $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ и его образовании в плёнках требует, вероятно, привлечения более чувствительных, чем РФА методов исследования.

2.3.4. Методы синтеза пленок на основе CuInSe_2

Хотя могут быть использованы различные методы для получения стехиометрических пленок CIS и CIGS, лишь некоторые из них пока что пригодны для получения высокоэффективных (более 15 %) солнечных элементов. Поглощающие пленки для высокоэффективных солнечных элементов обычно получают либо соиспарением из элементарных источников, либо реакцией слоев прекурсора под действием отжига (элементарных слоев или слоев соединений) в атмосфере, содержащей селен.

Независимо от метода осаждения поглощающая пленка высокоэффективных приборов на основе CIS имеет гладкую поверхность (морфология ее) и состоит из больших

плотнупакованных зерен. Данные пленки являются кристаллическими и имеют структуру халькопирита [62] и в целом по составу они несколько обеднены медью с тем, чтобы на поверхности образовалось соединение с упорядоченными вакансиями (OVC), обедненное медью [30,63]. Также весьма нежелательны в пленках еще какие-либо дополнительные фазы. Фазы диселенида меди являются особенно нежелательными для солнечных элементов, поскольку, будучи вырожденным полупроводником, Cu_{2-x}Se имеет очень высокую проводимость, что, в свою очередь, приводит к большим значениям темновых токов.

Получение пленки фотовольтаического качества обычно требует высокой температуры (400 °C или выше) во время роста пленки или последующего отжига. Образование фаз, содержащих галлий (CGS и CIGS) обычно требует более высоких температур или больших времен реакции, чем для CIS [64]. Более высокие температуры также способствуют образованию промежуточного слоя MoSe_2 [29]. Образование фазы, обогащенной медью на начальных стадиях роста, способствует образованию гладких, плотных пленок с крупным размером зерна. Присутствие Na в процессе роста приводит к подобному эффекту; имеются и другие полезные факторы, рассмотренные ранее. Поскольку высокотемпературный процесс может привести к потере Se, эту потерю следует компенсировать, например, введением Se-содержащей атмосферой.

Соиспарение из элементарных источников

Наиболее удачным методом осаждения поглощающего слоя для высокоэффективных приборов с малой площадью является, по-видимому, трехстадийное соиспарение CIGS из элементарных источников при избытке паров Se [65-70]. Осаждение часто выполняется в условиях сверхвысокого вакуума с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE) [71]. Трехстадийный процесс, развитый в the US National Renewable Energy Laboratory (NREL), основан на двухслойном процессе Боинга, который включает соиспарение CIGS слоя, обогащенного медью, на подложку с более низкой температурой (450 °C). После чего осаждается слой, обогащенный In при более высокой температуре (550 °C). Эти слои перемешиваются (химически взаимодействуют) и образуют однородную пленку, состав которой по всей площади слегка обеднен медью. Данный трехстадийный процесс включает первое осаждение $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ при относительно низкой температуре

подложки (около 300 - 350 °C), затем следуют испарения Cu и Se при более высокой температуре (500 - 560 °C) с тем, чтобы в результате получить обогащенную медью пленку CIGS. После осаждения еще некоторого количества $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ в конечном результате получаем пленку, состав которой несколько обеднен медью. Обработка в парах селена выполняется в процессе охлаждения. Отношение $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ обычно изменяется по толщине пленки. Поскольку ширина запрещенной зоны CGS больше, чем соответствующее значение CIS, плавное изменение содержания Ga приводит к плавному изменению ширины запрещенной зоны примерно от 1,1 до 1,2 эВ, что, в свою очередь, улучшает разделение фотогенерированных носителей заряда и уменьшает рекомбинацию на обратном контакте. Например, в лаборатории NREL для фотоэлемента с рекордной эффективностью отношение $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ примерно равно 30 % вблизи обратного Мо контакта и около 25 % на поверхности пленки [72].

Пленки CIGS, полученные трехстадийным процессом соиспарения позволили создать солнечные элементы с эффективностью около 18 % многими группами: наивысшая эффективность 19,3 % получена NREL [72], 18,5 % получил Matsushita, 18 % Aoyama Gakuin из Токийского университета, 17,6 % в Токийском технологическом институте, а также лучший бескадмиевый солнечный элемент с буферным слоем CBD-ZnS 18,1 %.

Как отмечается в [72], отличительной чертой пленок CIGS является их ориентация (220/204), в то время как типичная ориентация халькопиритных CIGS пленок является либо неупорядоченная, либо (112). Показано, что ориентация тонких пленок CuInSe_2 и CIGS зависит от ориентации нижележащего слоя прекурсора $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$, что, в свою очередь, зависит от свойств слоя Мо, таких, как морфология, размер зерна и внутренние напряжения. Ориентация (220/204) была получена для CuInSe_2 тонких пленок лишь на плотных, почти без проколов пленках Мо с большим размером зерна, с низким напряжением растяжения и низким содержанием Na на поверхности [73]. Найдено, что в случае отсутствия Na ориентация пленки зависит от ориентации подложки, т.е. (100) ориентация Мо приводит к (100) ориентации CIGS, а (110) ориентация Мо приводит к (220/204) ориентации CIGS. Ориентация прекурсора $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ также зависит от отношения потоков $\text{Se}/(\text{In}+\text{Ga})$ и температуры подложки во время испарения. Большие значения отношения потоков повышают степень ориентации

(220/204) CIGS посредством увеличения ориентации (300) прекурсора $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$. Сообщается, что увеличение температуры подложки приводит к противоположному эффекту.

Найдено, что пленки с ориентацией (220/204) являются более высокоомными и их истинная ширина запрещенной зоны была меньше, чем у пленок с ориентацией (112). Более высокие эффективности преобразования, достигнутые на поглощающих слоях с ориентацией (220/204) главным образом обусловлены большим фактором заполнения и более низким последовательным сопротивлением, тогда как j_{sc} и V_{oc} в большинстве случаев увеличивались незначительно. Увеличение эффективности от 15,5 % для поглощающего слоя с ориентацией (112) до 17,6 % с ориентацией (220/204) можно объяснить тем, что атомы Cd в процессе осаждения легче диффундируют в пленки с ориентацией (220/204). Возможными причинами этого являются более высокая скорость растворения Cu в растворе NH_3 с поверхностей (220) и/или тот факт, что на поверхности (220) меньше атомов по сравнению с поверхностью (112).

Соиспарение также можно выполнять с постоянным отношением потоков $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ в течение всего процесса. Показано, что профиль отношения потока не оказывает большого влияния на эффективность прибора (лучшее значение 16,4 %), когда соиспарение проводилось при 550 °C. В противоположность этому при 400 °C наличие стадии роста с обогащением медью улучшает эффективность прибора (лучшее значение 14,1 %) независимо от того, имело ли место данное обогащение в начале или в середине процесса осаждения.

Несмотря на неоспоримые преимущества данного метода в приготовлении высококачественного материала на небольших площадях, применение соиспарения для получения пленок больших площадей вызывает определенные проблемы. Это обусловлено тем, что соиспарение требует строгого контроля потоков пара с тем, чтобы получить заданные свойства пленки, такие, как состав, текстура и электрические свойства. Это сделать особенно трудно на подложках больших площадей. Как неизбежное следствие этого, эффективность преобразования ячеек большой площади и модулей значительно ниже эффективности элементов с малой площадью. Например, эффективность, о которой сообщалось лабораториями Matsushita, составляла 12,6 % для субмодуля площадью 81,54 см² [12] по сравнению с 18 % для ячейки с малой площадью. Более того,

сложное и дорогостоящее оборудование в сочетании с высокими температурами осаждения и неполным использованием (значительными потерями) исходных материалов определяют сложность метода соиспарения и его высокую стоимость.

Согласно ZSW/Wirth Solar [74], производство модулей на основе CIGS методом соиспарения может быть, однако, вполне возможным, если его цена будет ниже общей рыночной цены, которую имеет технология производства солнечных элементов на основе кристаллического Si. В этом случае непрерывный процесс соиспарения [74] основан на одноэтапном соиспарении Cu, In, Ga и Se из элементарных источников на движущуюся подложку при высоких температурах. При этом эффективность CIGS модулей размером $30 \times 30 \text{ см}^2$ в среднем равна 11,3 %, максимальное значение равно 12,7 %. Максимальная эффективность бескадмиевого модуля тех же размеров равнялась 9,7 % [74].

Селенизация слоев металлического прекурсора

Несмотря на то, что трудности, связанные с изготовлением солнечных элементов больших площадей в той или иной степени присущи всем методам осаждения, альтернативный многоэтапный подход к данной проблеме, когда поглощающий слой получают комбинацией простых, хорошо освоенных методов осаждения на более простых слоях прекурсора имеет определенные преимущества: легче достигается однородность по составу на больших площадях и во многих случаях производительность увеличивается по сравнению с методом соиспарения. Более того, эти процессы, как правило, весьма привлекательны по затратам вследствие низких температур осаждения. Этот момент является важным, поскольку помимо эффективности данного процесса и применяемого оборудования время окупаемости фотовольтаического модуля при производстве им электроэнергии зависит также от стоимости его производства. Например, рассчитано, что время окупаемости модулей на основе CIS, полученных селенизацией металлов фирмой Siemens Solar Industries (SSI), равно от 9 до 12 лет при производстве пилотной линией и около 2 лет при полномасштабном производстве. Эмпирические расчеты показывают, что во время срока службы модуля (задается равным 30 годам), модуль на основе CIS выработает энергии в 14 раз больше по стоимости по сравнению со стоимостью его производства.

Наиболее общим многоэтапным методом является селенизация

нанесенных на подложку слоев металлов или сплавов [75-80]. Металлы или сплавы могут быть осаждены различными методами, наиболее применяемыми из которых являются напыление [81], испарение [82-85], и электроосаждение [86-93].

Селенизация наиболее часто выполняется в Se-содержащей атмосфере при высоких температурах, как правило выше 400 °С. Селен может присутствовать либо в H₂Se, в большинстве случаев разбавленным аргоном, либо в качестве элементарного Se. Время селенизации зависит от толщины, структуры и состава пленки, а также от температуры, при которой проводится реакция и от источника селена. Как правило, образование CIS методом селенизации происходит быстрее и при более низких температурах, чем это имеет место для CGS [64]. Как результат этого, пленки CIGS могут содержать CIS и CGS как отдельные фазы, если температура реакции является слишком низкой или время реакции слишком мало. Высокие температуры реакции также способствуют образованию MoSe₂ [29,82]. Аналогичным образом метод халькогенизации также дает возможность получения тонких пленок CuIn(S,Se)₂ путем введения Se и S в качестве прекурсоров в атмосферу, в которой производится отжиг.

Влияние источника халькогенида на селенизацию осажденных слоев Cu-In при различных температурах (между 250 и 600 °С) подробно изучено в работе [82]. Сравнивались три метода селенизации:

2. H₂Se/Ar при атмосферном давлении;

Твердый Se в качестве источника в потоке Ar при атмосферном давлении,

Пары элементарного Se в вакууме.

Во всех случаях образцы нагревались в течении 10 мин. до температуры реакции, время реакции было равно 40 мин. Было найдено, что при температурах ниже 500 °С метод с использованием H₂Se является наиболее эффективным и дает в результате пленки, которые содержат примерно 50 ат. % Se уже при 400 °С. Наименее эффективным был метод с использованием паров элементарного Se. При температуре выше 500 °С содержание Se порядка 46-52 ат. % достигалось всеми методами. Однофазные пленки CuInSe₂ были получены лишь методом, в котором использовался H₂Se при 400 °С. Во всех других образцах были обнаружены селениды индия и меди и/или сплавов Cu-In. Метод с использованием H₂Se также показал наилучшие результаты по постоянству состава полученных пленок,

причем пленки имели самые большие размеры зерна. Образование MoSe_2 было обнаружено лишь после селенизации в атмосфере H_2Se при 600°C [82]. Таким образом, H_2Se является наиболее эффективной атмосферой для селенизации, однако его токсичность является серьезным недостатком данного метода. В качестве альтернативного, менее токсичного источника селена недавно был предложен диэтилселенид. Были получены отличные экспериментальные результаты по селенизации Cu-In и Cu-In-O прекурсоров.

Халькогенизация также может быть выполнена путем осаждения пленки халькогена как на поверхность металлических слоев, так и между слоями либо испарением [14,85,86], либо электроосаждением [83,87] и последующим отжигом полученной структуры в инертной атмосфере [83-87]. Таким способом формируется заданное соединение, при этом исключается использование токсичных паров, таких, как Se и в особенности H_2Se . В некоторых случаях, однако, требуется атмосфера, содержащая халькоген [14,85] с тем, чтобы компенсировать его потери при высоких температурах. Альбертс и др. [85] наблюдали значительные потери Se при отжиге последовательно нанесенных слоев In/Se/Cu/In/Se при температуре свыше 200°C независимо от того, выполнялся ли отжиг в вакууме в парах элементарного Se или в потоке Ar при атмосферном давлении в отсутствие Se . Не было обнаружено никакой потери In вплоть до температуры 650°C .

Металлические прекурсоры в большинстве случаев осаждаются при комнатной температуре или с незначительным отклонением от нее, однако более высокие температуры используются также. Для того, чтобы содействовать взаимной диффузии металлических прекурсоров и того сплава, который имеется между ними, металлические прекурсоры можно отжечь при более низкой температуре до процесса селенизации. Другим подходом к данной проблеме может быть осаждение последовательных слоев Cu/In/Cu/In/Cu/In вместо двойных слоев. Сообщается, что многослойное осаждение дает в результате более гладкие поверхности и лучшую кристалличность.

Процесс, применяемый фирмой Siemens AG [47], в свою очередь, ограничивает использование токсичного газа H_2Se , поскольку слой поглотителя получен осаждением образующих элементов при комнатной температуре, за которым следует быстрый отжиг в атмосфере, содержащей серу, при 550°C или более низких

температурах с целью получения сложного соединения Cu(In,Ga)(S,Se)_2 . Слои Cu-Ga и In получали методом напыления. Se наносили методом термического испарения. Количество Se превышало стехиометрическое значение примерно на 40 % с тем, чтобы компенсировать те потери его, что имеют место во время отжига [14]. Более того, данный процесс включают в себя контролируемое введение Na в качестве соединения Na осажденного на Mo до того, как будет осажден слой поглотителя [14]. Эффективность модуля, достигнутая данным методом, равнялась 14,7 % (в среднем 13,2 %) при активной площади модуля $18,9 \text{ см}^2$ в сравнении с 11,8 % (в среднем 11 %), когда отжиг проводился без серы [14]. Увеличение эффективности в данном случае было обусловлено увеличением ширины запрещенной зоны и напряжения холостого хода материала поглотителя [ii]. Распределение по глубине серы и галлия было неоднородным – их значения были самыми большими вблизи Mo обратного контакта, где слой поглотителя состоит из зерен меньшего размера, чем это имеет место в области, прилегающей к поверхности. Таким образом есть все основания полагать, что в данном случае сера внедряется главным образом на границах зерен [14].

Сульфатизация поверхности используется также для получения поглощающих слоев методом соиспарения, например, для этого пленки CIGS погружались в раствор, содержащий InCl_3 и тиоцетамид (CH_3CSNH_2) с целью сульфатации поверхности. Тонкий слой CuInSe_2 на поверхности поглощающего слоя улучшает стабильность и эффективность преобразования ячейки, поскольку он улучшает качество p-n-перехода вследствие пассивации данной поверхности [13].

Изучен механизм внедрения серы в тонкие пленки CIS и CIGS, полученных селенизацией нанесенных методом испарения металлических прекурсоров или соиспарением [94]. Найдено, что распределение серы в данных халькопиритных пленках сильно зависит от состава и микроструктуры исходной пленки. Данное распределение было почти однородным в пленках, обогащенных медью, тогда как в пленках, близких к стехиометрическому составу и в пленках, обогащенных In, большая часть серы находилась на поверхности. Также найдено, что в пленках, обогащенных In, сера концентрируется вблизи границы раздела Mo/поглощающий слой. Содержание галлия в исследуемой пленке также влияет на это распределение: сера в большем количестве концентрируется вблизи

границы раздела Mo/поглощающий слой в том случае, когда увеличивалось отношение $Ga/(Ga+In)$ в пленке состава, близкого к стехиометрическому. В данном случае время отжига в атмосфере H_2Se было относительно длительным и равнялось 20 мин., температура отжига была равна $575\text{ }^{\circ}C$. Сообщается о том, что сульфаризация поверхности (10–50 мин. в атмосфере H_2S при $350 - 550\text{ }^{\circ}C$) соиспаренных пленок CIS и CIGS приводит к получению более грубой поверхности, т.е. образованию неоднородных слоев с наличием пор на ее поверхности. Сульфаризация пленок CIS приводит к образованию сульфоселенидов, расположенных ниже поверхностного слоя $CuInS_2$ и улучшению свойств солнечного элемента. В пленках CIGS имеет место разделение фаз на $Cu(In,Ga)Se_2$ и $Cu(In,Ga)S_2$, в результате чего ухудшаются свойства солнечного элемента [94].

Технологический процесс, применяемый фирмой Lockheed Martin Astronautics, включает в себя последовательное напыление Cu, Ga и In из элементарных мишеней при комнатной температуре, после чего следует селенизация в парах селена при более высоких температурах [95]. Образование соединения происходит вследствие реакции бинарных селенидов [95]. Гомогенные пленки CIS и CIGS [95] с однородным составом были получены на подложках площадью свыше 900 см^2 . Эффективности более 10 % были получены на образцах небольшой площади на стеклянных подложках, содержащих натрий (soda lime glass) с использованием оптимальных условий, следующих за отжигом.

Испарение исходных соединений

Бинарные, тройные [96-98] и даже четверные [97] соединения можно также использовать в качестве исходных материалов для испарения. Такой подход к данной технологической задаче является более простым. Этот процесс легче контролировать, чем соиспарение из элементарных источников при условии, что данные соединения не разлагаются при нагреве, в результате чего состав полученной пленки будет отличаться от состава материала источника. Однако очень часто, по крайней мере Se, теряется. В этом случае требуется наличие атмосферы, содержащей Se во время осаждения и/или требуется отжиг полученной пленки после ее осаждения. Разложения можно избежать очень быстрым нагревом до достаточно высоких температур так, чтобы испарить материал до того, как произойдет его разложение [97]. Такой подход

используется, например, во взрывном испарении [96-98] и связанных с ним методов, а также при импульсном лазерном осаждении.

Park и др. получали слои $\text{In}_x\text{Se}_{(x-1)}/\text{Cu}_2\text{Se}$ из источников In_2Se_3 и Cu_2Se при комнатной температуре и отжигали их в парах Se при 550 °C с тем, чтобы получить однофазные пленки CuInSe_2 , обогащенные Cu и Se. После отжига небольшое количество In_2Se_3 и Se осаждали на поверхность пленки при комнатной температуре с тем, чтобы получить слой CuIn_3Se_5 . Эффективность солнечного элемента, равная 5,4 % была достигнута на структуре $\text{Ag/n-ZnO/i-ZnO/CdS/CuIn}_3\text{Se}_5/\text{CuInSe}_2/\text{Mo}$. Эту эффективность увеличили до 9,6 % после некоторой модификации данного процесса, а именно: Se соиспаряли с In_2Se_3 на начальной стадии при температуре подложки, равной 150 °C. Затем при испарении Cu_2Se температура подложки повышалась до 440 °C, что также использовалось при последующем отжиге в парах Se (в течении 10 мин.). Затем снова получали поверхностный слой, обедненный медью путем испарения небольших количеств In_2Se_3 и Se. Эффективность, равная 9,3 % была достигнута в отсутствие слоя соединения с упорядоченными вакансиями, при этом поверхность была несколько обеднена медью.

В результате последовательного «квази-взрывное испарения» In_2Se_3 и Cu_2Se на не нагретые подложки и последующего отжига при 500 °C в атмосфере Ar в течении 1 ч были получены однофазные халькопиритные пленки CIS с неупорядоченной ориентацией и p-типом проводимости. В свою очередь, в результате испарения смеси In_2Se_3 - Cu_2Se таким же методом и последующего отжига полученной структуры при 400 °C образовывались однофазные пленки CIS с ориентацией (112). Контроль состава пленки в последнем случае был затруднен, однако, поскольку In_2Se_3 плавился раньше, чем Cu_2Se , испарение In_2Se_3 приводило к некоторой потере порошка Cu_2Se . Поэтому пленки, полученные испарением смеси In_2Se_3 и Cu_2Se были сильно обеднены медью и обладали n-типом проводимости.

Кленк и др. получали пленки CIS, CGS и CIGS из порошков CIS и CIGS и их смесей при температуре подложек в интервале от комнатной до 350 °C как термическим напылением, так и взрывным испарением [96]. В обоих случаях полученные пленки были обеднены Se, если испарение не проводилось в атмосфере с дополнительным содержанием Se. Полученные пленки отжигали в парах Se при высоких температурах вплоть до 550 °C. В результате термического испарения в том случае, когда температура подложек

была в интервале от 200 до 300 °С, были получены однородные плотные пленки; толщина пленок (1,5 мкм) и их состав были примерно постоянными на площади 10 см x 10 см. Найдено, что образование пленки происходит в результате образования бинарных селенидов. Возможно, это происходит вследствие относительно низкой скорости нагрева порошков прекурсора, что приводит к их разложению. Также наблюдалось значительное различие между кинетикой образования пленок CIS и CIGS: образование однофазных пленок CuGaSe_2 требовало температуры реакции свыше 500 °С, тогда как однофазные халькопиритные пленки CuInSe_2 были получены уже при температуре 350 °С, причем, при более высоких температурах никакого заметного улучшения кристалличности не наблюдалось. Более того, однофазные пленки CIGS получались лишь тогда, когда содержание Ga в пленке было ниже 6 ат. %. Эффективности солнечных элементов свыше 10 % были достигнуты на поглотителях CIGS, тогда как соответствующие значения для тройных поглотителей были ниже, от 3 до 4 % для CGS [96] и 6 % для CIS. Температура подложки не оказывала заметного влияния на состав пленок, полученных взрывным испарением [96].

Вместе с тем также найдено, что часто состав пленок, полученных взрывным испарением, зависел от температуры подложки. Мерино [97] и др. изучали взрывное испарение CIS и CIGS из тиглей двух типов и при различных температурах подложки. С целью предотвращения образования пленок, обедненных Se, около 10 весовых % порошка Se было добавлено в тигель, в котором находилось соединение, использованное в качестве источника. Отклонения состава пленки от состава источника были сведены к минимуму путем тщательного подбора необходимых температур для тигля и подложки, а также заданием достаточно низкой скорости осаждения. Большинство пленок имели n-тип проводимости, однако после отжига в парах Se они проявляли p-тип. Солнечные элементы со стандартными слоями CdS и ZnO были изготовлены соиспарением тонкого слоя $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$ на поглотитель. Самые лучшие эффективности имели солнечные элементы на основе CIS (5,1 %) и CIGS (6 %) [97].

Для аморфных плёнок CIS, осаждённых взрывным испарением на не нагретые подложки, рентгеновские исследования показали, что при температуре подложки 200 °С или выше наблюдаются пики от CIS и Cu_7In_4 , также несколько неидентифицированных пиков. Отжиг пленок при 350 °С приводит к образованию CIS, Cu_7In_4 и In_2Se_3 .

Найдено, что оптимальными условиями формирования пленок CIS являются: температура подложки 250 °С и последующий отжиг при 350 °С в течении 3-4 ч. С другой стороны, Джозеф и Менон [98] получили кристаллические пленки р-типа взрывным испарением CIS в качестве источника на не нагретые подложки. После отжига их в вакууме при 50 °С в течении 1 ч были получены однофазные халькопиритные пленки [98].

При импульсном лазерном осаждении (PLD) в качестве материала источника использовалась вращающаяся мишень, которая нагревалась импульсным лазерным лучом. Методом PLD Виктор и др. получили тонкие пленки CIS, ориентированные в плоскости (112) при температуре подложки 150 °С. На осажденных пленках уже присутствовала халькопиритная фаза, степень кристалличности пленки возросла после отжига ее в атмосфере Ag при 500 °С в течении 10 или 20 с. Кураноучи и др. осаждали пленки CIS как на не нагретых подложках, так и при температуре 500 °С. После этого пленки отжигали в вакууме при 500 °С. После отжига пленки, осажденные при комнатной температуре подложки, проявляют преимущественную ориентацию в плоскости (112).

Химическое осаждение

Методы химического осаждения из газовой фазы, такие, как осаждение из паров металлоорганических соединений (MOCVD) [99] и паровой транспорт в закрытой системе [100] также используются для получения тонких пленок CIS и CIGS. Возможными преимуществами данных методов являются более низкие температуры осаждения по сравнению с теми, которые имеют место в процессах испарения.

МкАлеее и др. осаждали тонкие пленки CIS при 400-450 °С термическим MOCVD из Cu (II) и In (III) комплексов метил-п-гексилдиселенокарбамата $\text{Cu}(\text{Se}_2\text{CNCH}_3\text{C}_6\text{H}_{13})_2$ и $\text{In}(\text{Se}_2\text{CNCH}_3\text{C}_6\text{H}_{13})_3$, соответственно. Состав полученных пленок был близок к стехиометрическому, ширина запрещенной зоны материала пленки равнялась 1,08 эВ. Рентгенограммы пленок показали, что основные рефлексы соответствуют халькопиритной фазе.

Химическое осаждение при наличии плазмы из соответствующих комплексов меди $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и индия $\text{In}(\text{hfac})_2$, использовавшихся в качестве металлических прекурсоров и 4-метил-1,2,3 селенодиазоля в качестве источника Se выполнялось в работе

[99]. В качестве газа-носителя для металлических прекурсоров использовался H_2 . Температуры подложек при осаждении находились в пределах от 150 до 400 °C. Полученные пленки были обеднены Se. Возможная причина этого заключается в том, что Se теряется при охлаждении осажденной пленки в вакууме.

Солнечные элементы, изготовленные на основе пленок, полученных химическим осаждением, не показали хорошей эффективности. Максимальное значение напряжения холостого хода равнялось 0,26 В. Для сравнения, напряжения холостого хода солнечных элементов с высокой эффективностью обычно больше 0,6 В [72].

Паровой транспорт в закрытой системе

Тонкие пленки CIS, CGS и CIGS осаждались паровым транспортом в закрытой системе с использованием йода в качестве переносчика [100]. Реактор представляет собой вертикальную вакуумную трубу, куда помещен порошок нужного соединения, подложка и йод в твердом состоянии. Труба нагревается, затем йод испаряется и вступает в реакцию с порошком источника, в результате чего образуются газообразные металлические йодиды и Se_2 . Эти газообразные составляющие затем реагируют между собой на поверхности подложки, в результате чего образуется заданное соединение и высвобождается йод. Преимуществами данного метода являются его низкая стоимость и возможность осаждать пленки на подложках большой площади. Пленки $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ с составами, идентичными составам материалов источника, были получены во всей области составов ($0 \leq x \leq 1$). Кроме того, эти пленки имеют структуру халькопирита, хорошую морфологию поверхности и р-тип проводимости. Найдено, что морфология осажденного слоя зависит от размера зерна порошка источника: порошок с большим размером зерна приводит к образованию двухслойной структуры в которой начальный (нижележащий) слой был образован зернами гораздо меньшего размера, чем верхний слой. Образование начального слоя с зернами малого размера можно предотвратить, используя порошок источника с зернами меньшего размера, и в результате образуются гладкие пленки с большим размером зерна [100].

Низкотемпературные методы из жидкой фазы

Методы невакуумного осаждения, включая электроосаждение, осаждение без токопереноса, осаждение из химической ванны,

пиролиз с использованием распыления, так называемые «методы с использованием частиц» и т.д. используются для получения поглощающих пленок на основе CIS. Эти методы являются относительно недорогими вследствие низких температур осаждения и простоты применяемого оборудования. Пленки поглотителей, полученные этими методами, необходимо, как правило, в последующем обработать при высокой температуре в Se-содержащей атмосфере с целью получения высокоэффективных фотопреобразователей на их основе.

Бхаттачаря и др. изучали этапы получения солнечных элементов на основе CIGS из прекурсоров, полученных электроосаждением [101], осаждением без токопереноса и осаждением из химической ванны. Отличительной чертой всех невакуумных процессов является то, что стехиометрию пленки после ее осаждения необходимо корректировать путем добавления при высоких температурах In, Ga и Se к атмосфере пара, из которой производится осаждение. Хотя эти факторы можно расценивать как недостатки, эти методы, тем не менее, являются перспективными для получения пленок прекурсоров.

Были получены прекурсоры методом электроосаждения из водных растворов, содержащих CuCl_2 , InCl_3 , H_2SeO_3 , GaCl_3 и LiCl . Полученные пленки были сильно обогащены Cu, однако после соответствующей коррекции состава эффективность солнечных элементов на их основе составила 15,4 % [101]. Следует отметить, что проводились широкие исследования по электроосаждению материалов на основе CIS, хотя рассмотренные здесь электроосажденные пленки использовались лишь в качестве слоев прекурсора.

Осаждение без токопереноса основано на окислительно-восстановительных реакциях без участия внешнего источника тока. Обогащенные Cu пленки Cu-In-Ga-Se были получены из водных растворов, содержащих CuCl_2 , InCl_3 , H_2SeO_3 , GaCl_3 и LiCl с использованием Fe электрода как восстановителя. После соответствующей коррекции стехиометрии данные пленки использовали для изготовления на их основе солнечных элементов, достигнутая эффективность преобразования которых равнялась 13,4 % [72].

Тонкие пленки CIS и CIGS [72] были получены осаждением из химической ванны с использованием селеносульфата натрия (Na_2SeSO_3). Такие пленки осаждались при 40 °C с использованием в

качестве прекурсоров $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и In^{3+} из соли лимонной кислоты. После отжига при 520°C на воздухе измеренное напряжение холостого хода $V_{\text{хх}}$ для гетероперехода n-Si/p-CIS составило примерно 0,3 В. В качестве металлических прекурсоров Браттачаря использовал триэтанолминовые комплексы Cu^+ и In^{3+} [72]. Прекурсоры пленок CIGS, обогащенных Cu, осаждались из растворов, содержащих $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{In}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_3$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, Na_2SeSO_3 , триэтаноламин, NH_4OH и/или NaOH . После корректировки состава данные пленки использовались в качестве поглотителей для солнечных элементов, измеренная эффективность которых составила порядка 7,3 % [72].

Пиролиз с использованием распыления

Однофазные халькопиритные тонкие пленки CIS и CIGS с ярко выраженной ориентацией (112) и р-типом проводимости были получены пиролизом с использованием распыления из кислотно-водных [102] и водно-этанольных [103] растворов CuCl_2 , InCl_3 , GaCl_3 и N,N-диметилселенора. Отношение концентраций $[\text{Cu}^{2+}]/([\text{In}^{3+}] + [\text{Ga}^{3+}])$ в растворах было выбрано равным 1, однако избыток Se был необходим для того, чтобы компенсировать его потери во время осаждения [102,103]. В работе [102] сообщается, что пленки, осажденные из водных растворов при 400°C являются однородными, имеют хорошую адгезию к подложке и состав, близкий к составу раствора, из которого производится осаждение, в то время как пленки, осажденные из водно-этанольных растворов [103] при такой же температуре были слегка обогащены (In+Ga) и имели более высокое отношение $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$, чем в осаждаемом растворе. При несколько меньших температурах подложки (360°C) данные пленки были обогащены либо Cu, либо (In,Ga) в зависимости от отношения In/Ga в осаждаемом растворе, а их отношения $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ были близки к таким значениям в осаждающих растворах [103]. Вместе с тем, несмотря на такие неплохие результаты, достигнутые эффективности солнечных элементов с использованием поглотителей, полученных таким методом, оказались низкими.

Методы осаждения с использованием частиц

Методы осаждения с использованием частиц включают в себя осаждение на подложки материала прекурсора в виде макрочастиц при низких температурах и последующее спекание при избыточном давлении халькогена. Прекурсорами обычно являются порошки

субмикронных размеров металлов, сплавов, окислов или халькогенов. Их осаждают как чернила, суспензии или пасты [104] простыми методами, такими, как печать, набрасывание, распыление, намазывание, нанесение с помощью вращения или нанесение с помощью погружения [105-108]. После этого проводят синтез при высокой температуре (400°C или выше), в результате чего пористый слой прекурсора превращается в плотную пленку с большим размером зерна. Важным преимуществом этих методов является то, что состав полученной пленки не будет зависеть от ее толщины, поскольку отношение металлов уже задано в материале прекурсора. Следовательно, однородные по составу пленки можно получать на больших площадях, при этом допустимы относительно большие отклонения в их толщинах [109]. Эффективности приборов, изготовленных с использованием этих методов, имеют следующие значения: для солнечных элементов от 10 до 13 % [109,110], для субмодулей от 7 до 8 % (площадью от 50 до 150 см^2) [109] и для модулей примерно 5 %. Пример технологического процесса нанесения прекурсора наподобие чернил приведен в [110]. Металлический порошок, содержащий сплавы Cu-In был нанесен на подложку как чернила, после чего следовала селенизация в 5 % $\text{H}_2\text{Se}/\text{N}_2$ при 440°C в течении 30 мин. с целью получения CIS. Солнечные элементы на основе поглотителей, полученных по методу, подобному нанесению чернил, имели эффективность 10 - 11 % [110].

2.3.5. Буферный слой

Как можно видеть из рис. Рисунок 2, подавляющее большинство современных высокоэффективных солнечных элементов на основе CIGS имеют тонкий (50 нм или меньше) CdS буферный слой и нелегированный слой ZnO, находящийся между поглотителем и прозрачным проводящим окислом. Роли CdS и нелегированного ZnO до некоторой степени связаны между собой [111]. Хотя напряжение холостого хода высокоэффективных приборов на основе CIGS определяется, главным образом, электронным качеством материала поглотителя [112], тем не менее, свойства гетеропереходов ZnO/CdS/CIGS оказывают очень сильное влияние на характеристики солнечного элемента [111]. Роль буферного слоя оказывается двойственной: с одной стороны он влияет на электрические свойства перехода, с другой стороны он защищает его от возможных

химических реакций и механических повреждений. С точки зрения анализа электронных процессов в структуре слой CdS оптимизирует форму зоны в области перехода [113] и обеспечивает достаточно широкую область обеднения, что сводит к минимуму туннелирование и дает более высокий контактный потенциал и, соответственно, обеспечивает большие значения напряжения холостого хода [113]. Буферный слой играет также очень важную роль как «механический буфер», поскольку он защищает переход как по электрическим свойствам, так и по механическим от повреждений, которые в противном случае могут быть получены вследствие осаждения окисла (особенно напылением). В приборах большой площади качество пленки CIGS по электронным свойствам ее может различаться по площади этой пленки, поэтому может иметь место повышенная рекомбинация на границах зерен или локальное шунтирование. Вместе с легированным слоем ZnO слой CdS ограничивает электрические потери, препятствуя электрическим неоднородностям (дефектным участкам пленки CIGS) доминировать над напряжением разомкнутой цепи всего устройства [111].

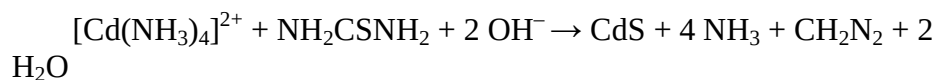
Толщина слоя CdS, так же как и метод осаждения его оказывают очень большое влияние на свойства прибора. В начальный период исследований структура прибора представляла собой переход CuInSe₂/CdS с толстым слоем CdS (около 1 - 3 мкм). Слои CdS в таких приборах главным образом получали испарением при температурах подложек от комнатной до ~200 °C, иногда напылением. Слои CdS часто легировали In или Ga. Иногда использовался двойной слой CdS, состоящий из высокоомного слоя меньшей толщины, полученного либо испарением, либо осаждением из химической ванны и низкоомного более толстого слоя, легированного на 2 % In или Ga [35]. Слой CdS, полученный методом испарения, также применялся в сочетании с прозрачным проводящим окисным слоем.

Осаждение из химической ванны (СИБ) – это метод осаждения из жидкой фазы, основанный на реакции спонтанного осаждения между ионами входящих в состав компонентов. Такое осаждение часто выполняется из водных растворов. Осаждение происходит, если концентрация ионов в растворе является достаточно высокой, такой, когда ионный продукт (произведение) превышает произведение растворимости (K_s) осаждаемого соединения [114]. Произведение растворимости CdS равно примерно 10^{-28} и, таким образом, его образование в растворе 1 mM Cd²⁺ начинается тогда,

когда концентрация свободных ионов превысит $10^{-28} \text{ M}^2 / 10^{-3} \text{ M} = 10^{-25} \text{ M}$.

Обычно используются Cd прекурсоры на основе простых соединений, таких, как CdSO_4 [113], CdI_2 [32], $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [111] и CdCl_2 . Для того, чтобы замедлить реакцию и избежать образования $\text{Cd}(\text{OH})_2$, металлический ион обычно сильно компенсируется лигандом, наиболее часто NH_3 [32,111,113].

В качестве прекурсора S обычно применяют NH_2CSNH_2 [32,111,113], количество которого в осаждаемом растворе много больше, чем металлического прекурсора. Осаждение обычно проводится при повышенной температуре, и раствор часто перемешивают во время осаждения. После погружения подложки в осаждающий раствор при комнатной температуре ванну нагревают до нужной температуры, которая обычно находится в пределах от 55 до 90 °C [32,113]. Температура, при которой проводится осаждение, оказывает сильное влияние на морфологию пленки и содержание примесей в ней [113]. Образование CdS происходит в результате следующей результирующей реакции:



Промежуточные фазы реакции включают в себя высвобождение ионов Cd^{2+} из комплекса аммония и разложение тиореи ионами OH^- , в результате чего высвобождаются ионы S^{2-} .

В отличие от пленок, полученных методом испарения, пленки, полученные осаждением из химической ванны, содержат большое количество окислов в качестве примесей, которые получаются из осаждающего раствора; количество кислорода в пленках может достигать 10 - 15 % [32]. В подавляющем большинстве кислород присутствует в качестве OH^- и H_2O [32]. Таким образом, состав осажденного из химической ванны CdS в более точном выражении можно определить как $\text{Cd}(\text{S},\text{O},\text{OH})$. Дополнительные примеси, такие, как соединения, содержащие C и N, являются результатом побочных реакций прекурсора халькогена. Количество и тождественность этих примесей, а, следовательно, и весь процесс изготовления солнечного элемента очень сильно зависят от условий осаждения CdS [113]. Например, авторы работы сообщают, что эффективность преобразования увеличилась от 17,6 % до 18,5 % при улучшении процесса осаждения CdS из химической ванны.

Помимо того, что осаждение из химической ванны используется для получения пленок, этот процесс видоизменяет поверхность поглощающего слоя. Предполагается, что ванна восстанавливает заново положительно заряженные поверхностные состояния и тот тип инверсии, который имеется на поверхности путем удаления акцепторов O_{Se} и созданием доноров Cd_{Cu} в приповерхностной области [46]. Таким образом, граница раздела между CIGS и CBD-CdS не является резкой, на некотором протяжении слои перемешаны [31,32]. Диффузия как Cu, так и Cd принимают участие в этом, при этом взаимное перемешивание возрастает в процессе последующего отжига на воздухе [111]. Согласно Накада и Куниока [111], Cu замещается Cd в области поверхности CIGS (на глубине ~ 10 нм). Глубину диффузии атомов Cd можно связать с толщиной обедненного медью поверхностного слоя ($CuIn_3Se_5$) пленки CIGS [32]. С другой стороны, Хеске и др. обнаружили диффузию Se и In от CIGS в CdS и диффузию S от CdS в CIGS. Интенсивность взаимной диффузии зависит от структуры слоя поглотителя: найдено, что в пленках CIGS с ориентацией (220/204) больше атомов Cd диффундирует в пленку CIGS.

Одним из преимуществ метода осаждения из химической ванны по сравнению с методом испарения это то, что полное покрытие поверхности CIGS можно получить при очень низких толщинах: имеется сообщение, что уже 10 нм уже является достаточным [115]. Покрытие зависит от условий осаждения, в частности, от соотношения прекурсоров металл/халькоген. Покрытие будет лучше при более высоких значениях отношения прекурсоров металл/халькоген.

Поглощение света в слое CdS, ширина запрещенной зоны которого равна 2,4 эВ [116] уменьшает плотность тока короткого замыкания. Поглощение света в ZnO, в свою очередь, создает меньше проблем, поскольку его ширина запрещенной зоны выше и равна 3,2 эВ [116]. Таким образом, меньшее поглощение в более тонком слое CdS улучшает характеристики прибора [35]. Вместе с тем, слой CdS должен быть достаточно толстым, чтобы получить высокое значение напряжения холостого хода и фактора заполнения [113]. Если слой CdS слишком тонкий или он отсутствует вообще, рекомбинация в области пространственного заряда CIGS увеличивается, что приводит к уменьшению напряжения холостого хода, фактора заполнения и спектральной чувствительности [113]. Хотя собирание носителей в области коротких длин волн (< 550 нм)

увеличивается в приборах при отсутствии буферного слоя, собирание в области более длинных волн ухудшается [72] и, следовательно, в этом случае эффективность преобразования ниже, чем в обычных приборах. Например, эффективность преобразования 15 % была достигнута без слоя CdS тогда как рекордная эффективность 19,3 % со слоем CdS была получена в той же публикации [72]. Таким образом, оптимальная толщина слоя CdS – это компромисс между ростом напряжения холостого хода и фактора заполнения с одной стороны и потерями на токи короткого замыкания с другой [113].

В заключение следует отметить, что в настоящее время ни один из описанных способов получения плёнок многокомпонентных соединений меди не достиг уровня, необходимого для их масштабного производства. По оценкам ведущих специалистов наиболее перспективным подходом является метод селенизации. Это обусловлено возможностью получения плёнок большой площади с контролируемым составом посредством хорошо развитых промышленных методов как на стадии напыления Cu-In-Ga слоёв, так и на стадии реакции с селеном. В этом направлении, являющимся приоритетным для ряда исследовательских центров Европы, достигнуты значительные успехи. Компания Showa Shell создала пилотную промышленную линию по выпуску модулей СЭ на основе Cu(In,Ga)Se_2 с площадью 0.34 м^2 и эффективностью 13.4 % [85]. Ряд других компаний планируют освоение этой технологии.

2.4. Выбор критериев для характеристики качества плёнок

2.4.1. Нанесение молибдена

Несмотря на то, что эффективность "лучших" солнечных элементов малой площади стабильно улучшается, неконтролируемые факторы продолжают мешать воспроизводимости таких элементов и при масштабировании происходит деградация качества и выходных параметров CIS и CIGS модулей. В сочетании с этими проблемами, предполагаются также и следующие: 1) природа и важность поверхностных дефектов подложек, 2) процессы очистки подложек, 3) формирование и влияние MoSe_2 у границы Mo/CIS , 4) важность диффузии натрия в CIS, 5) размягчение подложек при высокотемпературных процессах, 6) нарушение адгезии у границ Mo/подложка и/или Mo/CIS [117].

Многие из этих проблем относятся к свойствам Mo - обратному контактному слою, общепринято используемому для CIS и CIGS приборов. Во многих организациях, в частности NREL, значительные усилия были приложены к улучшению свойств поглощающего слоя. И напротив, значительно меньше усилий было приложено к пониманию и выделению свойств Mo слоя. В ряде случаев осаждение Mo производилось любыми доступными способами, с учетом только одного критерия, относящегося к поверхностному сопротивлению Mo . Только в настоящее время осознана важность Mo слоя как подложки, на которой выращивается поглощающий слой CIS и что он может иметь существенное воздействие на образование центров кристаллизации, роста и морфологии поглощающего слоя.

Как известно, электрические и механические свойства напыленных тугоплавких металлов изменяются в зависимости от давления при напылении [118].

Удельное сопротивление (r) и продольные механические напряжения плёнки (in-plane stress) (s) показаны на рисунках 13 и 14, последнее устанавливается с помощью GIXRD (grazing-incidence X-ray diffraction) измерений [119]. Рисунки показывают, что у плёнок, нанесённых при низком давлении Ar , низкое удельное сопротивление и напряжение - сжатия. В то время как давление растёт, удельное сопротивление увеличивается и напряжение становится – растяжения. При наибольшем давлении, удельное сопротивление продолжает расти, в то время как величина механических напряжений падает обратно к нулю, и снова

становится – сжатием при более высоком давлении.

Также важно отметить, что плёнки распылённые при трёх низких давлениях демонстрируют плохую адгезию при tape test (см. рисунок 14).

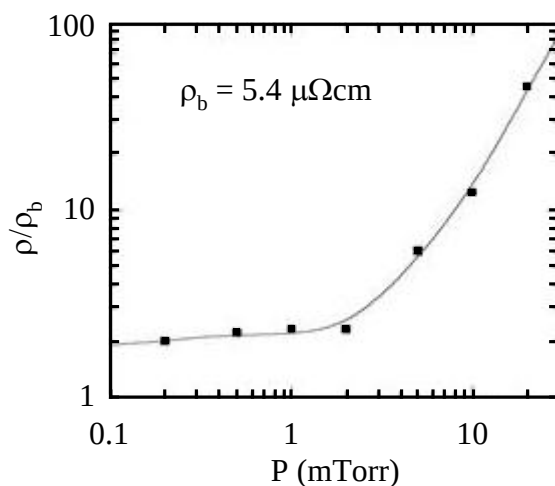


Рисунок 13 – Нормированный график зависимости удельного сопротивления плёнки (ρ/ρ_b) от давления Ag в процессе напыления

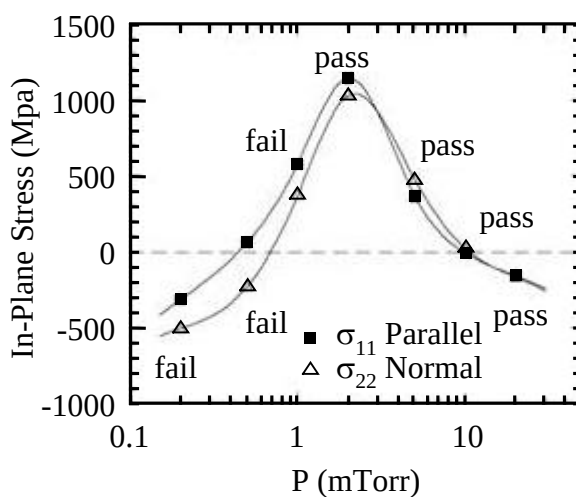


Рисунок 14 – Зависимость продольных механических напряжений от давления Ag; отрицательные значения означают – сжатие, положительные – растяжение. Также отображены результаты tape test проверки адгезии

Как показано на рисунках 13 и 14, у плёнок, распыленных при низком давлении Ag, наименьшее удельное сопротивление, а при более высоком давлении – лучшая адгезия. NREL разработала двухслойный процесс, который вбирает преимущества обоих названных процессов. Этот процесс включает в себя нанесение тонкого слоя (~100 nm) при высоком давлении Ag и тотчас же наносится толстый слой (~900 nm) при низком давлении Ag. В таких плёнках достигается низкое удельное сопротивление и хорошая адгезия, и они используются в высокоэффективных солнечных элементах [119].

2.4.2. Поглощающий слой

Как уже отмечалось ранее, существует множество различных способов нанесения поглощающего слоя $A^I B^{III} C^{VI}_2$. Независимо от метода осаждения, поглощающая плёнка высокоэффективных приборов на основе $A^I B^{III} C^{VI}_2$ должна иметь гладкую поверхность и состоять из больших плотноупакованных зёрен, имеющих структуру халькопирита и несколько обеднённых медью с тем, чтобы на поверхности образовалось соединение с упорядоченными вакансиями (OVC), обеднённое медью. Также весьма нежелательны в плёнках еще какие-либо дополнительные фазы. Фазы диселенида меди являются особенно нежелательными для солнечных элементов, поскольку $Cu_{2-x}Se$ имеет очень высокую проводимость, что приводит к большим значениям темновых токов. Основной проблемой синтеза плёнок является контроль их стехиометрического состава. В настоящее время наиболее перспективные образцы халькопиритных плёнок получают двумя основными методами:

а) Одновременное соиспарение составных элементов соединения (с или без последующего отжига)

б) Нанесение Cu-In(Ga) металлических предшественников с последующей селенизацией в селен содержащих парах (H_2Se или элементарный Se).

Однако, несмотря на значительный прогресс в повышении эффективности преобразования солнечных элементов на основе многокомпонентных соединений меди, тонкоплёночная технология, пригодная для их промышленного производства, не разработана. Основной проблемой является получение высококачественной плёнки поглощающего слоя (многокомпонентного соединения $A^I B^{III} C^{VI}_2$ с помощью достаточно простого и воспроизводимого метода. Метод, пригодный для широкомасштабного применения,

должен удовлетворять экономическим, экологическим критериям и обеспечивать высокое качество материала (оптимальный стехиометрический состав, структуру халькопирита, высокий размер зерна, необходимые тип проводимости, удельное сопротивление и т.д.).

2.4.3 Химическое осаждение CdS

Получение пленок сульфида кадмия вызвано необходимостью получения реально работающего солнечного элемента. Согласно литературным данным традиционным буферным слоем в тонкопленочных СЭ являются слои CdS.

Из всего многообразия физических и химических методов получения буферных слоев для СЭ на основе солей кадмия (термическое напыление в вакууме, ионноплазменное распыление, пиролиз и др.) метод химического осаждения пленок из водного раствора солей кадмия (метод соляной ванны [CBD]) получил наибольшее распространение. Это обусловлено «мягкими» условиями получения пленок сульфида кадмия: небольшой температурой осаждения (не более 350 K), возможностью регулирования толщины пленок за счет изменения времени осаждения, простота изменения химического состава за счет введения различных реагентов. Несмотря на всю простоту и доступность метода он имеет довольно много технологических «тонкостей», что затрудняет получение качественных пленок сульфида кадмия.

Помимо преимуществ непосредственного изготовления буферных слоев методу осаждения из соляной ванны приписан ряд эффектов, приводящих к существенному улучшению работы солнечных элементов [120-122]. Среди них - чистка и пассивация поверхности поглотителя в процессе травления в аммиак-содержащей ванне, модификация поверхности поглотителя в терминах перезарядки и фазовое «сглаживание» границы раздела между поглотителем и буферным слоем (вследствие повышенных температур химической ванны), а также установление приемлемого зарядового состояния границ раздела и типа инверсии поверхности поглотителя.

Последовательное формирование CdS-слоев из ионов Cd^{2+} и S^{2-} позволяет изготавливать многослойные тонкие прочные зеркально отражающие покрытия гексагональной структуры, а рост слоев из CdS-кластеров, формирующихся в растворе, сопровождается

получением более толстых, рыхлых, диффузно-отражающих покрытий кубической структуры. В ряде случаев (в зависимости от режимов роста) на практике реализуются покрытия со смешанной структурой пленкообразующих элементов [120,123]. Таким образом, последовательное осаждение на подложке методом химической ванны CdS-слоев технологически заданной толщины и однородной структуры предполагает выполнение целого ряда условий. К основным параметрам, контролирующим результирующие структурно-фазовые свойства покрытий, относятся температура, pH-фактор водного раствора и относительные концентрации реактивов, обеспечивающие поступление Cd^{2+} и S^{2-} ионов для химических реакций. Процессом, существенно ограничивающим скорость роста пленки CdS, является образование комплексов металла после смешивания реагентов [124]. Тиомочевина $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ при взаимодействии с солями кадмия $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ может образовывать как нейтральный комплекс (и координироваться через два атома серы, поскольку два других могут быть заняты анионами кислотного остатка SO_4^{-2}), так и катионный комплекс, в котором четыре атома серы тетраэдрически связаны с металлом. Существенную роль в разложении тиомочевины играет гидроксил-ион $(\text{OH})^-$, участвующий в образовании промежуточных комплексов типа $\text{Cd}(\text{OH})_2\text{NH}_3\text{SC}=(\text{NH}_2)_2$ [124,125]. В этом метастабильном соединении легче происходит ослабление связи $\text{C}=\text{S}$ и отщепление серы в пользу образования CdS. Таким образом, толщина однократно формируемого CdS-слоя будет существенно зависеть от начальных концентраций ионов кадмия и гидроксила в соляном растворе.

Свойства CdS-покрытий, полученных методом соляной ванны, изучались достаточно подробно. Тем не менее, до сих пор не достигнуто однозначного со отнесения толщины, микроструктурных и оптических свойств буферных CdS-слоев, применяемых в солнечных элементах, с их эффективностью. Экспериментальное изучение структуры конкретных буферных CdS-слоев, как правило, затруднено малой толщиной ($h \leq 80$ нм) и наличием других компонентов СЭ.

2.4.4 Пленки i-, n-ZnO

Оксид цинка – один из широкозонных материалов, отличающийся возможностью достижения высоких концентраций собственных дефектов, приводящих к изменению оптических

свойств, проводимости, интенсивному свечению в “зеленой” и люминесценции в “красной” области спектра [126-128]. Таким образом, развитие технологии получения кристаллических i-, n-ZnO-структур с варьируемой концентрацией собственных дефектов является актуальной задачей при разработке ряда твердотельных оптоэлектронных устройств с прогнозируемыми оптическими и проводящими свойствами. Интерес вызывают исследования возможностей получения высокопрозрачных ZnO-покрытий методами реактивного распыления, разработанными для изготовления фотовольтаических элементов на основе соединений Cu(In,Ga)Se_2 .

В данном приложении прозрачные проводящие электроды на основе пленок ZnO обычно используются в качестве широкозонного окна в солнечных элементах на основе Cu(In,Ga)Se_2 .

Основными требованиями к материалу окна являются высокое оптическое пропускание и низкое удельное сопротивление для этого материала [129].

Пленки ZnO являются относительно недорогими, они также обладают такими необходимыми свойствами, как нетоксичность, хорошая адгезия к подложке, хорошая стабильность в условиях окружающей среды и приемлемые электрооптические характеристики [130-132].

Свойства пленок ZnO зависят от их нестехиометричности вследствие наличия вакансий кислорода и дефектов внедрения атомов цинка. Эти свойства могут меняться в значительной степени в зависимости от того, обогащается или обедняется кислородом пленка во время процесса осаждения ее и последующих условий. Электрические свойства пленок ZnO можно значительно улучшить при замещении атомов Zn^{2+} атомами элементов с более высокой валентностью, такими, например, как In^{3+} , Al^{3+} и Ga^{3+} [133].

Пленки ZnO можно получать многими методами [134], среди которых широко используются магнетронные, которые обладают рядом преимуществ перед другими, такими, как простота технологического процесса, высокие скорости и низкие температуры осаждения.

2.5 Технологический маршрут изготовления СЭ и технологическая оснастка для изготовления экспериментальных образцов.

Предполагаемый к изготовлению солнечный элемент будет иметь следующую структуру (рисунок 15):

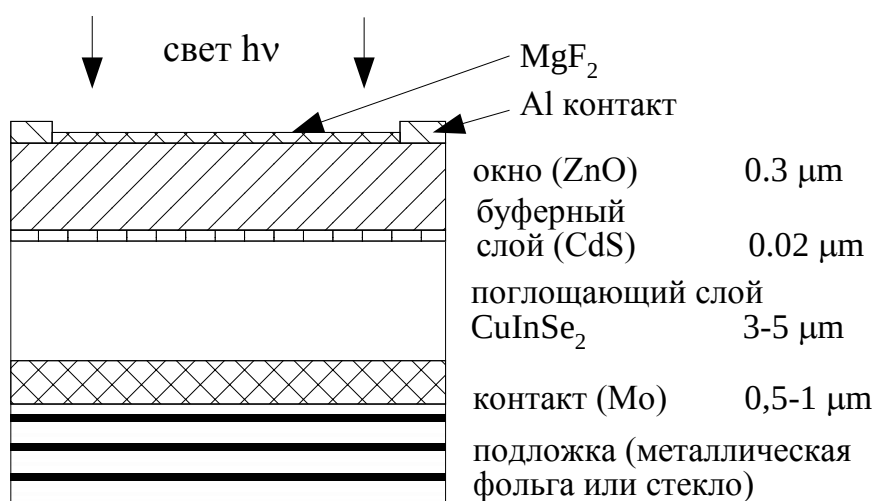


Рисунок 15 - Структура солнечных элементов на основе CuInSe_2 .

Данная структурная схема является традиционной и используется практически во всех известных на сегодня СЭ на базе CIGS. Новшествами будут являться применение буферного слоя In_2S_3 , вместо используемого в настоящий момент CdS . Это сделано с целью исключить из производственного процесса кадмий, применение которого может потребовать дополнительных мер безопасности, что связано с вредными свойствами данного элемента.

Полный цикл изготовления тонкопленочных СЭ на базе CIGS включает в себя следующие операции (таблице 10).

Таблица 10 - Цикл изготовления тонкопленочных СЭ на базе CIGS

Наименование операции	Метод	Технические требования
Заготовка подложек - для металла	Вырубка на гильотине	Класс чистоты 12 - 14
- для стекла	Нарезка, обработка фасок	
Химобработка	УЗ ванна в трихлорэтилене	
Ионная очистка и полировка		
Напыление тыльного контакта (Mo)	DC-магнетрон	Высокая адгезия, низкое ($<0,1 \Sigma.cm$) сопротивление, химическая стойкость к Se, влаге, низкие механические напряжения. $d = 1-2 \text{ мкм}$
Напыление NaF		$d \leq 20 \text{ нм}$
Напыление Cu-In-Ga Напыление Cu-In-Se с термическим отжигом $400-550^\circ\text{C}$	DC-магнетрон Термическое испарение	$d = 1 \text{ мкм}$
Селенизация	Отжиг в атмосфере Se + S	$T = 400-550^\circ\text{C}$ Пары Se, S, $t = 60-15'$
Напыление In ₂ S ₃	Термическое испарение	$T = 220^\circ\text{C}$ $d = 20-30 \text{ нм}$
Напыление i-ZnO	DC -магнетрон	$d = 20-30 \text{ нм}$
Напыление n-ZnO – 4% Al	DC -магнетрон	$d = 0,5-1 \text{ мкм}$

Наиболее критичной операцией для получения высокоэффективных солнечных элементов является способ синтеза поглощающего CIGS слоя.

Для повышения эффективности СЭ, необходимо выполнение ряда условий, одним из наиболее важных является возможность управления шириной запрещённой зоны E_g полупроводникового соединения в пределах 1.04 – 1.5 эВ и с оптимальным уровнем для условий АМ 1.5 в пределах 1.3 – 1.4 эВ (рисунок 16) [47,52].

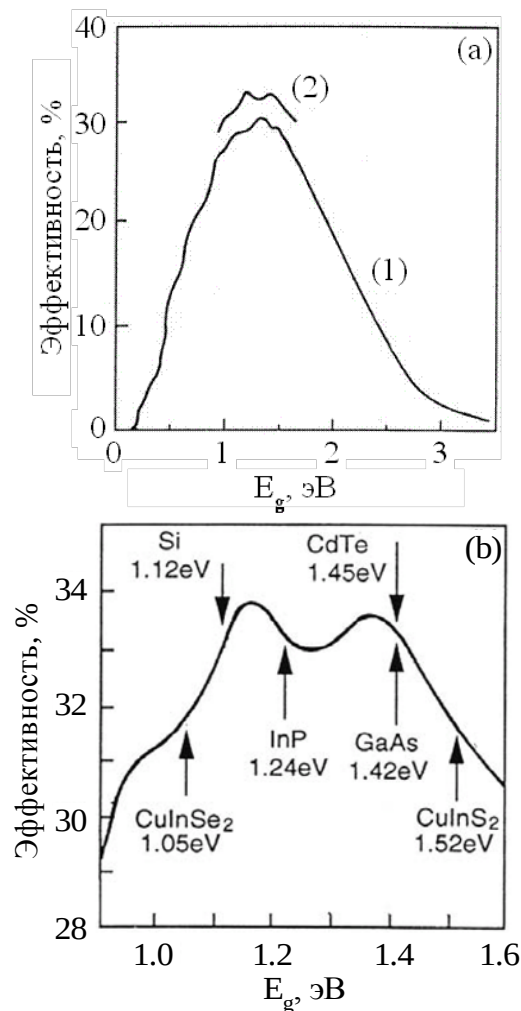


Рисунок 16 – Теоретическая эффективность преобразования как функция от ширины запрещённой зоны при освещении АМ 1.5: (а) (1) при прямом и (2) рассеянном излучении и (b) отдельно выделено для рассеянного излучения, также приведена ширина запрещённой зоны для некоторых полупроводников

Для повышения E_g обычно в процессе синтеза халькопиритного соединения CuInSe_2 имеющему $E_g = 1.04$ эВ обычно добавляют определённое содержание Ga. В соединениях CuInSe_2 CuGaSe_2 E_g может меняться в диапазоне между 1.01 и 1.65 эВ. Зависимость E_g от соотношения In:Ga в плёнках CIGS подчиняется выражению:

$$E_{g,CIGS}(x) = (1-x)E_{g,CIS} + xE_{g,CGS} - bx(1-x)$$

$$E_{g,CIGS}[\text{in eV}] \approx 1.01(1-x) + 1.65x - 0.15x(1-x)$$

$$x = \frac{Ga}{In + Ga}$$

где $x = \frac{Ga}{In + Ga}$ представляет концентрацию Ga в CIGS,
 $b = 0.15 - 0.24$ эВ – параметр, учитывающий отклонение от
линейного закона [52].

Отсюда следует, что для получения соединения с E_g порядка 1.4
эВ необходимо поддерживать $x = 0.25$.

Для получения высококачественных тонких пленок $Cu(In,Ga)Se_2$
необходимо поддержание точного соотношения элементарных
компонент в базовых слоях
Cu-In-Ga-Se. Наиболее предпочтительным для промышленного
освоения представляется процесс нанесения тонких плёнок методом
одновременного соиспарения составляющих прекурсоров Cu-In-Ga и
последующая селенизация по определенным температурным
режимам. Преимущества такого метода заключаются в наличии
стандартного технологического вакуумного и термического
оборудования, применимого для промышленного изготовления СЭ
на базе CIGS. Однако, как показано в отчете за первый этап,
наиболее высокие характеристики получаются при одновременном
напылении Cu-In-Ga-Se с одновременным термическим отжигом
при 400-550 °С.

Для формирования базовых слоев с различным соотношением
Cu/In методом селенизации была разработана, изготовлена и
испробована специальная конструкция мишени, достаточно
универсальная, с точки зрения варьирования состава, и позволяющая
производить совместное напыление Cu, In, Ga в требуемых
соотношениях. Сущность такой конструкции приведена на
рисунок 17.

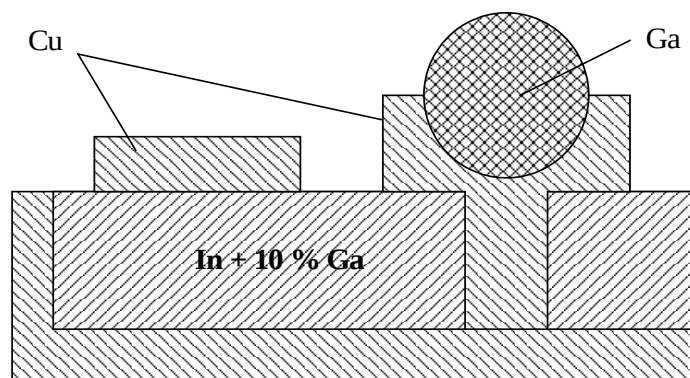


Рисунок 17 – Схематическая конструкция разработанной мишени

Как видно из рисунка 17 часть Ga в конструкции мишени, на основе In + 10 % Ga, сосредоточена в специально выполненных «чашечках» из чистой меди, что позволяет обеспечить сохранение работоспособности мишени даже при повышенных температурах, обычно возникающих при процессе ионно-плазменного распыления. Необходимая часть Cu распределена равномерно по всей площади мишени. Внешний вид изготовленной мишени приведен на рисунке 18. Количественный анализ пленок показал, что их состав отличается от рассчитанного не более чем на 5%.

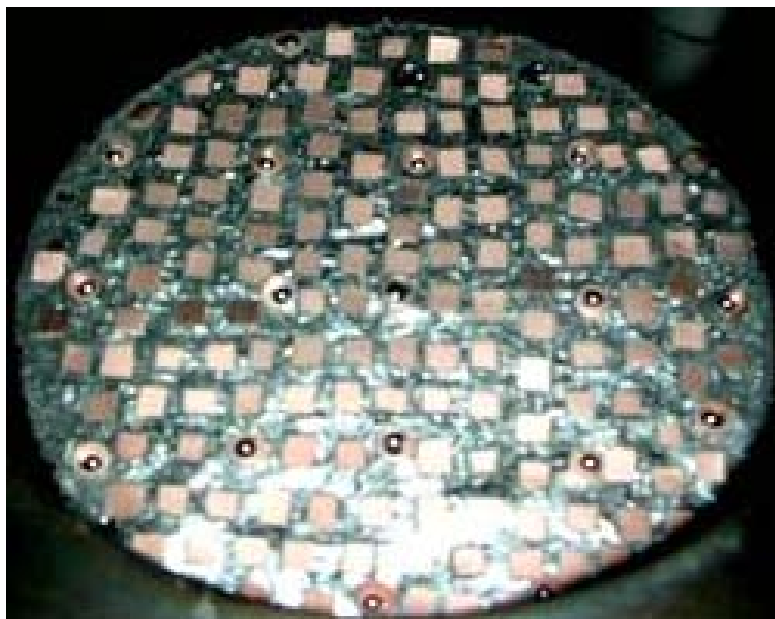


Рисунок 18 – Фотография изготовленной мишени новой конструкции

Мишень диаметром 120 мм и толщиной 3 мм конструктивно состоит (см. рисунок 18) из основания, представляющего собой сплав In с Ga, на котором равномерно располагаются медные пластины размером 5x5 мм. In – Ga основание было изготовлено путем сплавления In – Ga заданного состава на воздухе в специально изготовленной тefлоновой форме с последующим переплавлением в вакууме. Содержание Ga в пленке Cu - In - Ga контролировалось выбором соотношения In/Ga в исходном сплаве. На основании того факта, что для составных мишеней содержание данного компонента в пленке зависит от величины коэффициента распыления материала и площади его распыляемой поверхности, соотношение Cu/(InGa) в пленке задавалось процентным соотношением площадей Cu и (InGa) с учетом их коэффициентов распыления. Путем распыления мишеней Cu и (InGa) проводилась предварительная оценка коэффициентов распыления соответствующих материалов. На основании этих оценок был выбран первоначальный состав мишени, который затем корректировался путем анализа данных по элементному составу полученных пленок.

Синтез халькопиритных пленок методом соиспарения Cu-In-Se

Для синтеза тонких пленок CuInSe_2 была проведена модернизация подколпачного устройства вакуумной установки ВУ-1А. Были разработаны, изготовлены и испытаны узлы последовательного термического напыления Cu, In с постоянным испарением Se, нагреваемого до 600°C подложкодержателя и напыления In_2S_3 для одновременного формирования поглощающего слоя и р-п перехода без разгерметизации вакуумной камеры. На рисунках 19, 20 приведены фото изготовленной оснастки - загрузочного устройства (рисунок 19) и нагреваемого держателя подложек (рисунок 20).



Рисунок 19 - Фото загрузочного устройства



Рисунок 20 - Фото устройства нагрева держателя подложек

Формирование плёнок медь-индий-селен на базе такой установки может производиться на различных подложках методом вакуумного термического нанесения при использовании до 10 слоев различных материалов в любой заранее заданной последовательности и любой толщины.

Таким образом, в едином подколпачном устройстве объединены операции вакуумного напыления Cu, In, Ga в различных последовательностях и в температурном диапазоне 20-550 °С, одновременная или последовательная их селенизация, в том числе с добавками серы, и напыления In_2S_3 как буферного слоя. Реализация такого решения позволяет проводить все наиболее ответственные процессы получения CIGS солнечных элементов в вакууме без разгерметизации установки, что, в свою очередь, позволяет повысить эффективность, процент выхода годных CIGS солнечных элементов, снизить время изготовления образцов.

Селенизация Cu-In, Cu-In-Ga базовых слоев осуществляется путем диффузии элементарного селена из твердотельного источника Se в проточной атмосфере инертного газа N_2 с использованием трехступенчатого температурного профиля. Процесс проводится в промышленной диффузионной печи СДО125-3, обеспечивающей

Перед проведением селенизации контейнер выдерживается в сильном потоке азота, для создания инертной атмосферы (подготовительная стадия), после завершения селенизации проводится 2-3 часовое постепенное остывание реакторной зоны диффузионной печи, необходимое для охлаждения селенизированных образцов до комнатной температуры

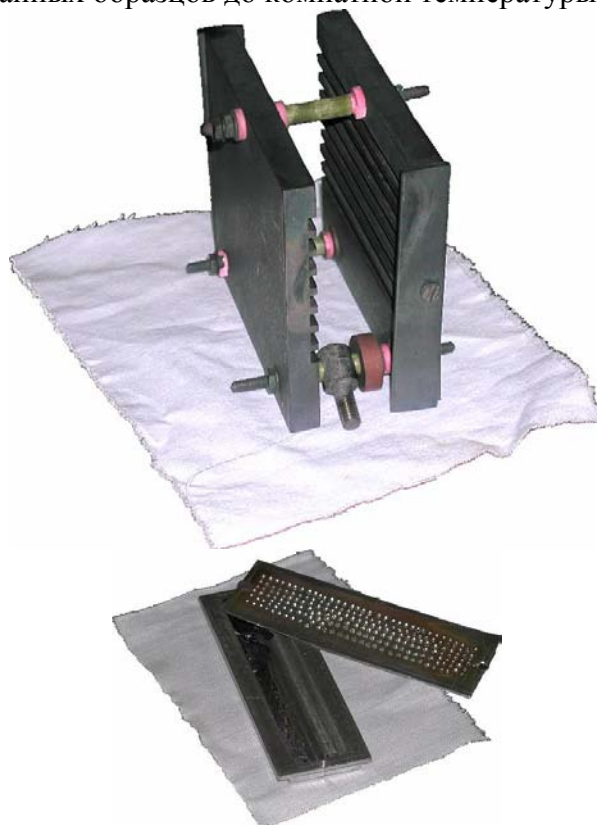


Рисунок 20 - Контейнер для селенизации Cu-In-Ga прекурсоров

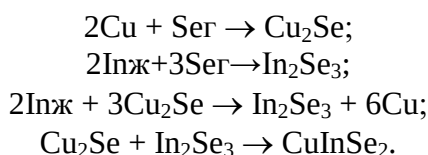
После создания инертной газовой атмосферы при совместном нагревании металлических плёнок и селена, в синтезируемой пленке протекают следующие физико-химические процессы.

При достижении системой температуры 160°C в металлической пленке происходит плавление In ($T_{\text{пл}} = 156,6^{\circ}\text{C}$), в результате чего образуется новая фаза, содержащая жидкий индий и кристаллическую медь при избытке жидкого индия на поверхности (плотность индия $7,31 \text{ г/см}^3$, плотность меди $8,94 \text{ г/см}^3$);

При достижении системой температуры 220°C происходит плавление гранул селена ($T_{\text{пл}} = 219^{\circ}\text{C}$) с образованием локального слоя расплавленного селена, являющего источником паров Se;

После достижения квазизамкнутой системой заданной температуры селенизации происходит постепенное испарение селена, и устанавливается состояние термодинамического равновесия между жидким селеном и его парами. В состоянии термодинамического равновесия расход селена на селенизацию, диффузию через открытые края системы и дрейф с потоком инертного газа компенсируется испарением из жидкого селена, масса которого позволяет поддерживать термодинамическое равновесие в квазизамкнутой системе в течение всего времени селенизации;

В квазизамкнутой системе протекают реакции селенизации через газовую фазу селена за счёт его термической диффузии в металлическую плёнку согласно уравнениям:



Образующийся CuInSe_2 кристаллизуется ($T_{\text{пл}} = 986^{\circ}\text{C}$) по мере синтеза в поликристаллическую структуру. Выбор температурного интервала обусловлен следующими факторами:

- при температуре ниже 150°C происходит термическая диффузия халькогена в базовый слой с образованием многофазной смеси из бинарных халькогенидов Cu и In и металлов;
- в температурном интервале $150\text{--}480^{\circ}\text{C}$ происходит полное

растворение и синтез однофазного соединения CuInSe_2 в соответствии с фазовыми превращениями в системе CuInSe_2 ;

- в температурном интервале $480-550^\circ\text{C}$ в результате рекристаллизации синтезированного слоя CuInSe_2 формируется пленка с однородным распределением компонент и размером зерна $3-5\text{ мкм}$;

- при температурах выше 550°C происходит деградация микроструктурных характеристик (увеличение шероховатости поверхности, появление микропор) и смещение состава от стехиометрического, обусловленное реиспарением легколетучих компонент.

Отжиг в парах S

Дополнительным способом создания более широкой запрещённой зоны, которая должна привести к улучшению эффективности, является совместное использование серы и селена. Технология основана на последовательном нанесении прекурсоров Cu-In-Ga с последующим отжигом в содержащей S/Se среде в потоке инертного газа N_2 . Время реакции, температура и весовое соотношение S/Se могут варьироваться для управления кинетикой реакции. В процессе используется двух или трехступенчатый температурный профиль (250°C и $400-520^\circ\text{C}$).

2.5.2. Химическое осаждение CdS

Получение пленок сульфида кадмия вызвано необходимостью получения реально работающего солнечного элемента и для сравнения пригодности разрабатываемого буферного слоя в качестве альтернативы традиционно используемому CdS , показывающему наилучшие характеристики. Из всего многообразия физических и химических методов получения буферных слоев для СЭ на основе солей кадмия (термическое напыление в вакууме, ионноплазменное распыление, пиролиз и др.) метод химического осаждения пленок из водного раствора солей кадмия (метод соляной ванны) получил наибольшее распространение. Это обусловлено «мягкими» условиями получения пленок сульфида кадмия: небольшой температурой осаждения (не более 350 K), возможностью регулирования толщины пленок за счет изменения времени осаждения, простота изменения химического состава за счет

введения различных реагентов. Несмотря на всю простоту и доступность метода он имеет довольно много технологических “тонкостей”, что затрудняет получение качественных тонких пленок сульфида кадмия.

Свойства CdS-покрытий, получаемых методом CBD, изучались достаточно подробно. Тем не менее, до сих пор не достигнуто однозначного соотнесения толщины, микроструктурных и оптических свойств буферных CdS-слоев, применяемых в солнечных элементах, с их эффективностью. Экспериментальное изучение структуры конкретных буферных CdS-слоев, как правило, затруднено малой толщиной ($h \leq 80$ нм) и наличием других компонентов СЭ.

Распыление i-ZnO-ZnO:Al

Для осаждения легированных (ZnO:Al) и нелегированных (i-ZnO) плёнок ZnO была модернизирована вакуумная установка с двумя DC магнетронами, позволяющая проводить осаждение 2-х слоев i-ZnO и ZnO:Al без разгерметизации вакуумной установки. Так как пленки чистого ZnO являются высокоомными, традиционно их распыление проводится из мишеней ZnO путем ВЧ магнетронного напыления. В связи с отсутствием таких магнетронов, планируется проводить синтез ZnO пленок при распылении чистого цинка в смеси Ar-O₂. В качестве источников будут использоваться специальные мишени из чистого цинка и цинка с добавками алюминия (рисунок 21).

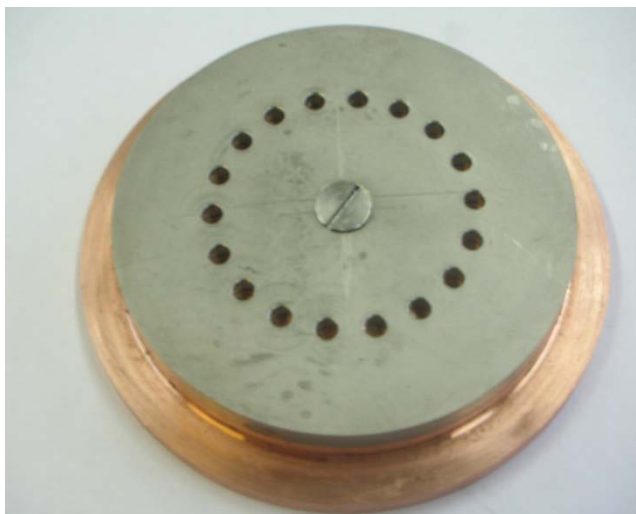


Рисунок 21 – Внешний вид мишени для формирования плёнок ZnO:Al

Соотношение содержания цинка и алюминия должно выбираться таким образом, чтобы осаждаемая ZnO плёнка содержала 3 – 4 ат.% алюминия. Напыление будет производиться в среде аргона с добавлением 10 % кислорода.

2.6. Методики исследований параметров СЭ

Для количественного анализа параметров СЭ выбраны измерения известные ранее, модернизированные методики, включающие автоматизированные стенды измерения ВАХ СЭ, с использованием имитатора спектра солнечного излучения, вольт-фарадных характеристик, измерения однородности распределения фоточувствительности по площади, спектральных характеристик.

Измерение основных фотоэлектрических характеристик СЭ на базе имитатора солнечного излучения

Автоматизированный программно-аппаратный комплекс предназначен для измерения и расчета в автоматическом режиме параметров и характеристик СЭ, таких как, вольтамперная характеристика, ток короткого замыкания, напряжение холостого хода, эффективность, коэффициент неидеальности, темновой ток,

коэффициент заполнения, последовательное и шунтирующее сопротивление, ток и напряжение максимальной мощности.

Автоматизированный комплекс включает имитатора спектра солнечного излучения, source meter Keithley 2420, скоростной платы сбора информации, персонального компьютера и программного обеспечения, позволяющего производить измерения темновых и световых вольтамперных характеристик и выполнять расчёт основных параметров фотовольтаических преобразователей. Имитатор солнечного излучения работает в непрерывном режиме. Он обладает спектром близким к солнечному, обеспечивает высокооднородный световой поток, скорректированный специально подобранными фильтрами для соответствия стандарту АМ 1.5.

В соответствии с разработанной программой управления комплексом производится измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) тестируемых образцов. На основе полученных данных определяются значения основных фотоэлектрических параметров исследуемых образцов – эффективность, напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, напряжение и ток максимальной мощности, последовательное и шунтирующее сопротивление структур, коэффициент заполнения, коэффициент неидеальности.

Характеристики: диапазон измерения токов 0-3 А с точностью не хуже 0,1% от всей шкалы, - диапазон измерения напряжений 0-5 В с точностью не хуже 0,1% от всей шкалы, - мощность светового потока имитатора составляет 1000 Вт/м²; - однородность освещения по рабочей площади: не хуже 3%; - диаметр освещаемой площади имитатора равен 45 мм. - спектральный диапазон составляет 400-1200 нм.

Измерение однородности fotocувствительности по площади

Для измерения однородности fotocувствительности по площади был разработан лазерный сканер на основе промышленной зондовой установки Зонд-А5. Основные характеристики, разработанного оборудования, представлены ниже:

Технические средства и методика измерения неоднородностей активных областей солнечных элементов созданы на базе двухлучевого лазерного сканера с компьютерным управлением, содержащего: персональный компьютер (ПК) “Pentium-III”, цифровой мультиметр HP-34401A с последовательным интерфейсом RS-232, подвижную по координате У платформу с исследуемым

образцом СЭ и микрозондовым устройством для съема фототоков, оптическую головку с лазерными фотодиодами видимого – $\lambda_1 = 0.68$ мкм и инфракрасного диапазонов - $\lambda_2 = 0.82$ мкм сканирующую по координате X, узел управления для фокусировки лазерных лучей λ_1, λ_2 , стабилизации мощности излучения лазеров и управления шаговыми двигателями по координатам X-Y.

Технические средства и методика обеспечивают: лазерное сканирование образцов СЭ с габаритами (10x10) мкм (150x150) мм по координатам X-Y со скоростью ≤ 100 мм/с, мощность излучения лазерных диодов ≥ 10 мВт, диапазон диаметров лазерного луча: 20 – 50 мкм, диапазон шагов сканирования по X-Y координатам: 5 – 100 мкм, чувствительность: по току - $1 \cdot 10^{-8}$ А, по напряжению – $1 \cdot 10^{-7}$ В, погрешность измерения и анализа 0.5 %, запись цветowych диаграмм неоднородностей активных областей СЭ на жесткий диск ПК с выводом результатов анализа на монитор и принтер цветной печати, количество цветowych градаций – 32. Программное обеспечение - на языке Delphi 7.0.

Для повышения точности измерений, связанных с возможным изменением яркости светодиодов и лазеров в процессе длительных измерений, был разработан прецизионный стабилизатор мощности излучения светодиодов и полупроводниковых лазеров: диапазоны регулируемого блока питания по току: 0.05-5 А, по напряжению 3-50 В, по мощности 0.01-200 W, с.э. – типа VT-317, операционные усилители – на микросхемах AD8551, AD8552 “Analog Devices”, малогабаритная батарея в усилителе стабильного напряжения LR-41 (1,5 В), транзисторы: KT3107 - для светодиодов, KT3137А, KT853А – для ламп накаливания. Нестабильность мощности излучения (силы света) $\leq 0.08\%/ч$ или $\leq 0.4 \%/8 ч$, при термостатировании $\leq 0.1 \%/24 ч$.

Измеритель C-V и ВАХ СЭ

Разработан автоматизированный измеритель вольт-фарадных (C-V) и вольт-амперных (ВАХ) характеристик полупроводниковых структур, включающий: персональный компьютер (ПК), измеритель иммитанса Е7-20, сопрягаемый с ПК через интерфейс RS-232, микрозондовое устройство для съема параметров с испытуемого полупроводникового образца, камеру тепла и холода (КТХ).

Технические характеристики. Пределы измерения: емкости (С) от 0,001 пФ до

1 Ф, напряжений смещения (U): 0-40 В (внешнего смещения 0-120 В) с дискретностью 20 мВ диапазон измеряемых токов (I) от 0,01 мкА до 10 мА при напряжении смещения 0-120 В, диапазон частот от 25 Гц до 1 МГц, относительная погрешность измерения $C, U, I \leq 0,02 \%$; диапазон регулируемой температуры: $0 \pm 100^\circ\text{C}$.

Разработано программное обеспечение для автоматического измерения C-V и ВАХ.

Измерение спектральных характеристик СЭ

На основании измерений спектральной чувствительности солнечных элементов могут быть определены их квантовая эффективность, диапазон чувствительности, рассчитана, в условиях заданной освещённости, эффективность СЭ, влияние light bias, а также получена информация о влиянии конструктивных и технологических особенностей формирования СЭ на их фотоэлектрические характеристики. Блок-схема системы для спектрального измерения фототока представлена на рисунке 22.

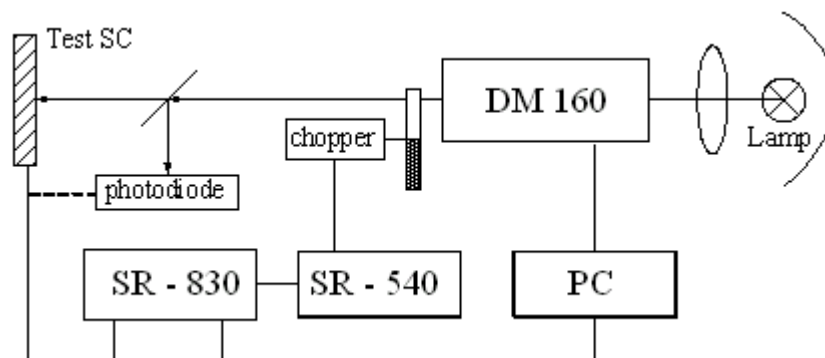


Рисунок 22 - Блок-схема системы для спектрального измерения фототока

Для измерения малых токов тестируемых элементов используется синхронный усилитель и модулятор оптического луча с опорным электрическим сигналом на частоте модуляции.

В качестве источника света использовалась галогенная лампа (150 Вт, 24 В). Монохроматор фирмы SOLAR II, это светосильный двойной монохроматор с входным фокусным расстоянием 160 мм и светосилой $F = 3.5$. В двойном монохроматоре DM160 использована оптическая схема с четырьмя оптическими элементами и средней

щелью, что обеспечивает большую светосилу при малом рассеянии света. Использование вогнутых дифракционных решеток с изменяющимся по соответствующему закону расстоянием между линиями позволило скомпенсировать астигматизм. DM160 имеет четыре щели со спектральными интервалами: 1.5 нм, 2.5 нм, 5 нм и 7.5 нм. Он состоит из двух частей: собственно монохроматора и устройства контроля. Монохроматор DM160, это автоматизированный прибор, в котором используется встроенный контроллер, управляющий поворотом решеток, выбором нужного светофильтра и затвором. Контроллер связан с компьютером через интерфейс RS-232.

Модулятор светового потока типа SR 540 производства фирмы Stanford Research Systems. Модулированный световой поток из монохроматора генерирует модулированный фототок в солнечном элементе. Модулированный фототок подается на вход синхронного усилителя SR830 фирмы Stanford Research Systems и далее на компьютер, обеспечивающий хранение и обработку полученных данных по разработанной программе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы проведён анализ литературы по методам формирования плёнок Cu(In,Ga)(Se,S)_2 и солнечных элементов на их основе, показана перспективность тонкоплёночных солнечных элементов как нового поколения солнечных батарей и фотопреобразователей для КА связи и ретрансляции. Показано, что тонкоплёночные солнечные элементы Cu(In,Ga)(Se,S)_2 обладают существенными преимуществами перед солнечными элементами на других материалах по совокупности их технических и эксплуатационных характеристик как в наземных, так и космических условиях. CIGS солнечные элементы обладают уникальными свойствами, совокупность которых позволяет получить высокую удельную мощность (Вт/кг), низкий удельный вес (кг/м^2) и новые способы развертывания. Эти элементы превосходят СЭ на GaAs по радиационной стойкости. Вероятно, наиболее приемлемым CIGS СЭ для космического применения в ближайшем будущем будет СЭ на титановой фольге, поскольку он имеет наиболее высокую эффективность преобразования на настоящий момент. На среднее время

(3 - 5 лет) и долгосрочный период (5 - 10 лет) наилучшими CIGS ТСЭ для космического энергоснабжения будут СЭ на полиимидной фольге. Их низкий вес и низкая стоимость производства, при условии развития массового производства СЭ наземного назначения, делает их конкурентоспособным продуктом по отношению к существующим жестким СЭ космического назначения.

Несмотря на практическое отсутствие постоянных производителей, необходимо решить следующие технологические задачи, а именно, проблему межсоединений и выбор контактных материалов, а также материалов для защитных слоев. В сравнении со стандартной несущей схемой жестких СЭ, гибкая схема позволяет внедрить новый механизм развертки.

Прежде чем легкие, гибкие тонкопленочные СЭ смогут проявить свои преимущества перед существующими комическими энергетическими системами, должна быть создана новая доступная концепция схемы развертки для получения преимущества в снижении упакованного объема. Отдельно даже самые передовые новые СЭ или субмодули не могут произвести технический переворот при отсутствии адаптированной системы развертки. Следовательно, усилия на развитие СЭ должны быть

скоординированы с шагами по развитию новых космических систем энергоснабжения.

В рамках работы разработан технологический маршрут формирования CIGS солнечных элементов, изготовлена технологическая оснастка для методов селенизации и одновременного соипарения и синтеза всех элементов в едином подколпачном устройстве. Созданы и поставлены методики исследований вольт-амперных и C-V характеристик солнечных элементов, равномерности фоточувствительности по площади, спектральных измерений. Разработано программное обеспечение для автоматического измерения C-V и ВАХ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hedstrom, J. ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with improved performance / J. Hedstrom, H. Olsen, M. Bodegart, A. Kylner, L. Stolt, D. Hariskos, M. Ruckh, H.W. Shock // Proc. 23rd IEEE PVSEC, Lousville New York. - 1993. - P. 36-40.
2. Thin-film solar cell comprising thin-film light absorbing layer of chalcopyrite multi-element compound semiconductor: United States Patent 5,981,868 [Electronic resource] / Kushiya, Katsumi; Tachiyuki, Muneyori; Kase, Takahisa; assignee Showa Shell Sekiyu K.K. (Tokyo, JP). - publish November 9, 1999. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
3. Bailey, S.G. Space Photovoltaics / S.G. Bailey, D.J. Flood // Prog. Photov. Res. Appl., vol. 6. - No 1. - 1998. – P. 1-14.
4. CIS-based thin-film photovoltaic modules: potential and prospects / B. Dimmler [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. - 2002. - Vol. 10. - P. 149–157.
5. Gay, C.F. Radiation Effects on Thin Film Solar Cells / C.F. Gay, R.R. Potter, D.P. Tanner, B.E. Anspaugh // Proc. of the 17th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. - Kissimmee, FL. - 1984. - p. 151.
6. Ralph, E.L. Solar Cell Array System Trades – Present and Future / Ralph, E.L., Woike, T.W. // 37th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. - Jan. 11-14. - 1999. – p.1.
7. Ramanathan, K. Properties of 19.2 % efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cell / K. Ramanathan, M.A. Contreras, C.L. Perkins, S. Asher, F.S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, A. Duda // Prog. Photovolt. - Res. Appl. - 11. - 225-230 (2003).
8. Hepp, A.F. Multi-junction thin-film solar cells on flexible substrates for space power [Electronic resource] / A.F. Hepp, M.A. Smith, J.H. Scofield, J.E. Dickman, G.B. Lush, D.L. Morel, C. Ferekides, N.G. Dhere // Report NASA, October 2002. – Mode of access: <http://gltrs.grs.nasa.gov>.

-
9. Kessler, F. Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells / F.Kessler, D.Herrmann, M.Powalla // Thin Solid Films. – Vol. 480–481. - 2005. - P. 491-498.
 10. Seifart, K. Structural Design of Flexible Solar Generators / K. Seifart // Proceedings of the 7th ESPC, Stresa, Italy. - May 9 – 13, 2005. - (ESA SP-589, May 2005), 2005.
 11. Fille, M.-L. Thin Film Demonstrator: a First Step Toward Thin Film Solar Array / M.-L. Fille // Proceedings of the 7th ESPC. - Stresa, Italy. - May 9 – 13, 2005 (ESA SP-589, May 2005), 2005.
 12. Negami, T., Satoh, T., Hashimoto, Y., Shimakawa, S., Hayashi, S., Muro, M., Inoue, H., Kitagawa, M. Production technology for CIGS thin film solar cells // Thin Solid Films. – Vol. 403-404 (2002). – P. 197-203.
 13. Wada, T. High-efficiency CIGS solar cells with modified CIGS surface / T. Wada, Y. Hashimoto, S. Nishiwaki, T. Satoh, S. Hayashi, T. Negami, H. Miyake, // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – Vol. 67. - 2001. – P. 305-310.
 14. Probst, V. Rapid CIS-process for high efficiency PV-modules: development towards large area processing / V. Probst, W. Stetter, W. Riedel, H. Vogt, M. Wendl, H. Calver, S. Zweigart, K. Ufert, B. Freinstein, H. Cerva, F. Karg // Thin Solid Films. – Vol. 387. – 2001. – P. 262-267.
 15. Oxide-based method of making compound semiconductor films and making related electronic devices / V. Kapur, B. Basol, C. Leidholm, R. Roe // U.S. Patent No. 6127202, 3 Oct. 2000. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
 16. Kessler, F. Technological Aspects of Flexible CIGS Solar Cells and Modules / F. Kessler, D. Rudmann // Sol. Energy. - Vol. 77. – 2004. – P. 685-695.
 17. Bremaud, D. Towards the development of flexible CIGS solar cells on polymer films with efficiency exceeding 15 % [Electronic resource] / D.Bremaud, D.Rudmann, G.Bilger, H.Zogg, A.Tiwari // IEEE PVSC. - Swiss Federal Institute of Technology, 2005:http://www.nrel.gov/ncpv/thin_film/docs/dev_of_flex_cigs_efficiency_exceed_15percent.pdf.

-
18. Shafarman, W. Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated Cu(InGa)Se₂ films and devices / W. Shafarman, J. Zhu // *Thin Solid Films*. – Vol. 361–362. – 2000. – P. 473-477.
 19. Kessler, F. Flexible and Monolithically Integrated CIGS-Modules / F. Kessler, K. Herz, M. Powalla, M. Hartmann, M. Schmidt, A. Jasenek, H. Schock // *Materials Research Society Symposium Proceeding*, vol. 668, 2001, p. H3.6.1.
 20. Rau, U. Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges / U. Rau, H. Schock // *Appl. Phys. A*. – Vol. 69, No 2. – 1999. – P. 131-147.
 21. Rudmann, D. Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells due to post-deposition Na incorporation / D. Rudmann, A.F. da Cunha, G. Bilger, M. Kaelin, F. Kurdesau, H. Zogg and A.N. Tiwari // *Applied Physics Letters*. – Vol. 84. - 2004. – P. 1129-1131.
 22. Herz, K. Dielectric barriers for flexible CIGS solar modules / K. Herz, F. Kessler, R. Wächter, M. Powalla, J. Schneider, A. Schulz, U. Schumacher // *Thin Solid Films*. – Vol. 403–404. – 2002. – P. 384-389.
 23. Herz, K. Diffusion barriers for CIGS solar cells on metallic substrates / K. Herz, A. Eicke, F. Kessler, R. Wächter, M. Powalla // *Thin Solid Films*. – Vol. 431–432. - 2003. – P. 392-397.
 24. Batchelor, W. Impact of substrate roughness on CuIn_xGa_{1-x}Se₂ device properties / W. Batchelor, I. Repins, J. Schaefer, M. Beck // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. – Vol. 83. - 2004. - P. 67-68.
 25. Jensen, G. Back Contact Cracking During Fabrication of CIGS Solar Cells on Polyimide Substrates / G. Jensen, J. Schaefer, G. Hanket, E. Eser, S. Wiedemann // *Proceedings of NCPV and Solar program Review Meeting*, 2003, P. 877-881.
 26. Herrmann, D. Flexible and Lightweight Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Modules for Space Applications / D. Herrmann, F. Kessler, M. Powalla // *Proceedings of the 7th ESPC*. - Stresa, Italy. - May 9 – 13, 2005. - (ESA SP-589, May 2005), 2005.
 27. Oomen, G.L. Development of a Thin, High-Emissivity Coating for Flexible Solar Cells / G.L. Oomen, J.L. Linden, P.A. van Nijnatten // *Proceedings of the 7th ESPC*. - Stresa, Italy. - May 9– 13, 2005 (ESA SP-589, May 2005), 2005.

-
28. Jasenek, A. Defect Generation in Cu(In,Ga)Se₂ Heterojunction Solar Cells by High-Energy Electron and Proton Irradiation / A. Jasenek, U. Rau // J. Appl. Phys. – Vol. 90. – 2001. – P. 650-658.
 29. Wada, T. Characterization of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface in CIGS solar cells / T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, T. Negami // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 387. – P. 118-122.
 30. Schock, H.W. The role of structural properties and defects for the performance of Cu-chalcopyrite-based thin-film solar cells / Schock, H.W., Rau, U. // Physica B. – 308-310. – 2001. – P. 1081-1085.
 31. Heske, C. Observation of intermixing at the buried CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell heterojunction / Heske, C., Eich, D., Fink, R., Umbach, E., van Buuren, T., Bostedt, C., Terminello, L.J., Kakar, S., Grush, M.M., Callcott, T.A., Himpfel, F.J., Ederer, D.L., Perera, R.C.C., Riedl, W., Karg, F. // Appl. Phys. Lett. – Vol. 74. – 1999. – P. 1451-1453.
 32. Nakada, T. Direct evidence of Cd diffusion into Cu(In,Ga)Se₂ thin films during chemical-bath deposition process of CdS films / T. Nakada, A. Kunioka // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 74(17). – P. 2444-2446.
 33. Jasenek, A. Radiation resistance of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells under 1-MeV electron irradiation / Jasenek, A., Rau, U., Weinert, K., Kötschau, I.M., Hanna, G., Voorwinden, G., Powalla, M., Schock, H.W., and Werner, J.H. // Thin Solid Films. – Vol. 387. – 2001. – P. 228-230.
 34. Zabierowski, P. Classification of metastabilities in the electrical characteristics of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells / P. Zabierowski, U. Rau, M. Igalson // Thin Solid Films. – 2001. – Vol. 387. – P. 147-150.
 35. Hedström, J. ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with improved performance / Hedström, J., Ohlsen, H., Bodegård, M., Kylner, A., Stolt, L., Hariskos, D., Ruckh, M., Schock, H.-W. // in Proc. 23rd IEEE Photovolt. Spec. Conf., Louisville, KY, USA. – (1993). – P. 364- 371.
 36. Bodegård, M. Growth of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by coevaporation using alkaline precursors / Bodegård, M., Granath, K., Stolt, L. // Thin Solid Films. – Vol. 361-362. – 2000. – P. 9-16.

-
37. Lammer, M. Sodium co-evaporation for low temperature Cu(In,Ga)Se₂ deposition / Lammer, M., Klemm, U., and Powalla, M. // Thin Solid Films. – Vol. 387. – 2001. – P. 33-36.
38. Light absorbing layer producing method: United States Patent 7,018,858 [Electronic resource] / Aoki; Satoshi , Kimura; Masako , Kosugi; Masanori; assignee Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha (Tokyo, JP) . - publish March 28, 2006. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
39. Solar cell with chalcopyrite absorber layer: United States Patent 5,626,688 [Electronic resource] / Probst; Volker; Rimmasch; Joerk; Harms; Hauke; assignee Siemens Aktiengesellschaft (Munich, DE). - publish May 6, 1997. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
40. Method of manufacturing thin-film solar cells: United States Patent 5,994,163 [Electronic resource] / Bodegård; Marika, Hedstrom; Jonas, Stolt; Lars; assignee Nordic Solar Energy AB (Kista, SE). - publish November 30, 1999. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
41. Braunger, D. Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ thin films / Braunger, D., Hariskos, D., Bilger, G., Rau, U., Schock, H.W. // Thin Solid Films. - 361-362. - 2000. – P. 161-166.
42. Rockett, A. Na in selenized Cu(In,Ga)Se₂ on Na-containing and Na-free glasses: distribution, grain structure, and device performances Rockett, A., Britt, J.S., Gillespie, T., Marshall, C., Al Jassim, M.M., Hasoon, F., Matson, R., and Başol, B. / // Thin Solid Films. – Vol. 372. - 2000. – P. 212-217.
43. Ruckh, M. Influence of substrates on the electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films / M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schäffler, T. Walter, H.W. Schock // Proc. of the 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. - 1994. – Hawaii. - P. 156-159.
44. Haug, F.-J. Comparison of structural and electrical properties of

-
- Cu(In,Ga)_xSe_y for substrate and superstrate solar cells / F.-J. Haug, D. Rudmann, A. N. Tiwari, H. Zogg, G. Bilger // Thin Solid Films. – Vol. 403-404. - 2002. - P. 293-296.
45. Cahen, D. Defect chemical explanation for the effect of air anneal on CdS/CuInSe₂ solar cell performance / Cahen, D., Noufi, R. // Applied physics letters. - 1989. - 54. - P. 558-560.
46. Kronik, L. Interface redox engineering of Cu(In,Ga)Se₂ - based solar cells: oxygen, sodium, and chemical bath effects / Kronik, L., Rau, U., Guillemoles, J.-F., Braunger, D., Schock, H.W., and Cahen, D. // Thin Solid Films. - 361-362 (2000). – P. 353-359.
47. Rau, U. Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells / U. Rau, H.W. Schock // Series on Photoconversion of Solar Energy. - 2001. - Vol. 1. - P. 277-345.
48. Shay, J.L. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications / J.L. Shay, J.H. Wernick. - New York: Pergamon Press, 1975. - 244 p.
49. Wagner, S. Chalcopyrites / S. Wagner // Topics in Appl. Phys. - 1977. - Vol. 17. - P. 171-196.
50. Solar cells based on CuInSe₂ and related compounds: Materials and device properties and processing / V. Nadenau [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. – 1995. – Vol. 3. – P. 363–382.
51. Schock, H.W. Thin film photovoltaics / H.W. Schock // Applied Surface Science. – 1996. – № 92 – P. 606– 616.
52. Photovoltaic materials, history, status and outlook / A. Goetzberger [et al] // Material Science and Engineering. - 2003. - Vol. 40. - P. 1-46
53. Колтун, М.М. Оптика и метрология солнечных элементов / М.М. Колтун. – М.: Наука, 1984. – 280 с.
54. Thin-film silicon solar cells: a review and selected tends / A.V. Shah [et al] // Solar Energy Materials and Solar Cells. - 1995. - Vol. 38. - P. 501-520.
55. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики / С. Фонаш [и др.]; под ред. Т. Коутса, Дж. Микина. – М.: Мир, 1988. – 306 с.

-
56. Thin films of CuInSe_2 produced by rf-sputtering with intentional oxygen doping / T. Yamaguchi [et al] // J. Appl. Phys. – 1991. – Vol. 69, № 11. – P. 7714–7719.
57. Bodnar, I.V. Preparation and properties of laser-evaporated $\text{CuGa}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Se}_2$ thin films / I.V. Bodnar, V.F. Gremenok, E.P. Zaretskaya // Thin Solid Films. – 1992. - Vol. 207. – P. 54-56.
58. Зарецкая, Е.П. Пленки CuInSe_2 , полученные лазерным испарением в среде кислорода / Е.П. Зарецкая, В.Ф. Гременок, И.А. Викторов // ЖПС. - 1994. -Т. 61, № 5-6. - С. 455-459.
59. Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of Cu(In,Ga)Se_2 films and devices // U. Rau [et al] // J. Appl. Phys. - 1999. - Vol. 86. - P. 497-505.
60. Air-annealing effects on polycrystalline Cu(In,Ga)Se_2 heterojunctions / U. Rau [et al] // Solid State Phenomena. - 1999. - Vol. 67-68. - P. 409-414.
61. Noify, R. On the effect of stoichiometry and oxygen on the properties of CuInSe_2 thin films and devices / Noify, R., Powell R., Matson R.J. // Solar Cells. - 1987.- Vol. 21.- P. 55-63.
62. Powder Diffraction Files, Card 40-1487, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, PA.
63. Schmid, D. Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe_2 / Schmid, D., Ruckh, M., Grunwald, F., Schock, H.W. // J. Appl. Phys. - 1993. - 73(6). - P. 2902-2909.
64. Caballero, R. Comparative studies between Cu--Ga--Se and Cu--In--Se thin film systems / Caballero, R., Guillén, C. // Thin Solid Films. – Vol. 403-404 (2002). – P. 107-111.
65. Method for manufacturing solar cells: United States Patent 5,445,973 [Electronic resource] / Hedstrom; Jonas; assignee IM Institute for Mikroelektronik (SE) . - publish August 29, 1995. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
66. Method of fabricating film for solar cells: United States Patent 6,281,036 [Electronic resource] / Niki; Shigeru; Yamada; Akimasa; Fons; Paul; Oyanagi; Hiroyuki; assignee Agency of Industrial Science & Technology, Ministry of International Trade (Tokyo, JP) - publish

-
- August 28, 2001.: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
67. Processing approach towards the formation of thin-film Cu(In,Ga)Se₂: United States Patent 6,518,086 [Electronic resource] / Beck; Markus E., Noufi; Rommel; assignee Midwest Research Institute (Kansas City, MO) . - publish February 11, 2003. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
68. Precursor for semiconductor thin films and method for producing semiconductor thin films: United States Patent 5,728,231 [Electronic resource] / Negami; Takayuki; Terauchi; Masaharu; Nishitani; Mikihiro; Wada; Takahiro; assignee Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. (Osaka, JP). - publish March 17, 1998. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
69. Enhanced quality thin film Cu(In,Ga)Se₂ for semiconductor device applications by vapor-phase recrystallization: United States Patent 5,356,839 [Electronic resource] / Tuttle; John R.; Contreras; Miguel A.; Noufi; Rommel; Albin; David S.; assignee Midwest Research Institute (Kansas City, MO) . - publish October 18, 1999. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
70. Recrystallization method to selenization of thin-film Cu(In,Ga)Se₂ for semiconductor device applications: United States Patent 5,436,204 [Electronic resource] / [Electronic resource] / Albin; David S.; Carapella; Jeffrey J.; Tuttle; John R.; Contreras; Miguel A.; Gabor; Andrew M.; Noufi; Rommel; Tennant; Andrew L.; assignee Midwest Research Institute (Kansas City, MO). - publish July 25, 1995. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
71. Method for producing a thin film, and a semiconductor device having the thin film: United States Patent 5,422,304 [Electronic resource] / Kohiki; Shigemi , Negami; Takayuki , Nishitani; Mikihiro , Wada; Takahiro; assignee Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. (Kadoma, JP). - publish June 6, 1995. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.

-
72. Ramanathan, K. Properties of High-Efficiency CIGS Thin-Film Solar Cells / K. Ramanathan, J. Keane, R. Noufi // Prepared for the 31st IEEE Photovoltaics Specialists Conference and Exhibition Lake Buena Vista, Florida January 3-7, 2005. - Mode of access: <http://www.nrel.gov/docs/fy05osti/37404.pdf>
73. Contreras, M.A. Texture manipulation of CuInSe₂ thin films / Contreras, M.A., Egaas, B., King, D., Schwartzlander, A., Dullweber, T. // Thin Solid Films. – Vol. 361-362 (2000). – P. 167-171.
74. Powalla, M. Scaling up issues of CIGS solar cells / Powalla, M., and Dimmler, B. // Thin Solid Films. – Vol. 361-362. - 2000. – P. 540-546.
75. Method of making I-III-VI semiconductor materials for use in photovoltaic cells: United States Patent 6,323,417 [Electronic resource] / Gillespie; Timothy J.; Marshall; Craig H.; Lanning; Bruce R.; assignee Lockheed Martin Corporation (Bethesda, MD). - publish November 27, 2001. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
76. Method of manufacturing CIGS photovoltaic devices: United States Patent 6,258,620 [Electronic resource] / Morel; Don Louis; Zafar; Syed Arif; assignee University of South Florida (Tampa, FL). - publish July 10, 2001. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
77. Equipment for producing thin-film solar cell: United States Patent 6,092,669 [Electronic resource] / Kushiya; Katsumi; Tachiyuki; Muneyori; Kase; Takahisa; assignee Showa Shell Sekiyu K.K. (Tokyo, JP) . - publish July 25, 2000. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
78. Process for preparing group Ib-IIIa-VIa semiconducting films: United States Patent 5,674,555 [Electronic resource] / Birkmire; Robert W.; Schultz; Jerold M.; Marudachalam; Matheswaran; Hichri; Habib; assignee University of Delaware (Newark, DE) . - publish October 7, 1997.: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.

-
79. Process for producing chalcopyrite type compound thin film: United States Patent 5,567,469 [Electronic resource] / Wada; Takahiro, Nishitani; Mikihiro, Negami; Takayuki; assignee Matsuhita Electric Co., Ltd. (Kadoma, JP). - publish October 22, 1996. - Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
80. Method for producing thin-film solar cell and equipment for producing the same: United States Patent 6,048,442 [Electronic resource] / Kushiya; Katsumi; Tachiyuki; Muneyori; Kase; Takahisa; assignee Showa Shell Sekiyu K.K. (Tokyo, JP). - publish April 11, 2000. - Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
81. Zank, J. Electrochemical codeposition of indium and gallium for chalcopyrite solar cells / Zank, J., Mehlin, M., Fritz, H.P. // Thin Solid Films. - Vol. 286, issue 1-2. - 1996. - P. 259-263.
82. Bekker, J. Influence of selenization techniques on the reaction kinetics of chalcopyrite thin films / Bekker, J., Alberts, V., Witcomb, M.J. // Thin Solid Films. - Vol. 387. - 2001. - P. 40-43.
83. Rastogi, A.C. Growth phases during electrochemical selenization of vacuum deposited CuIn metal layers for the formation of semiconducting CuInSe₂ films / Rastogi, A.C., Balakrishnan, K.S., Sharma, R.K., Jain, K. // Thin Solid Films. - 357. - 1999. - P. 179-188.
84. Guillén, C. New approaches to obtain CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films by combining electrodeposited and evaporated precursors / Guillén, C., Herrero, J. // Thin Solid Films. - Vol. 323. - 1998. - P. 93-98.
85. Alberts, V. Phase separation and compositional changes in two-stage processed chalcopyrite thin films / Alberts, V., Klenk, M., Bucher, E. // Thin Solid Films. - Vol. 387. - 2001. - P. 44-46.
86. Kumar, S.R. Properties of CuInSe₂ Films Prepared by the Rapid Thermal Annealing Technique / Kumar, S.R., Gore, R.B., and Pandey, R.K. // Thin Solid Films. - 223. - 1993. - P. 109-113.
87. Fritz, H.P. A new electrochemical method for selenization of stacked CuIn layers and preparation of CuInSe₂ by thermal annealing / Fritz, H.P., Chatziagorastou, P. // Thin Solid Films. - 247. - 1994. - P. 129-133.

-
88. Method for making thin-film semiconductors based on I-III-VI₂ compounds, for photovoltaic applications: United States Patent 7,026,258 [Electronic resource] / Taunier; Ste , Kerrec; Olivier, Mahe; Michel, Guimard; Denis , Ben-Farah; Moe, Lincot; Daniel, Guillemoles; Jean-Franc , Grand; Pierre-Philippe, Cowache; Pierre, Vedel; Jacques; assignee Electricite de France Service National (Paris, FR) . - publish April 11, 2006. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
89. Method of producing an absorber layer for solar cells with the aid of electrodeposition: United States Patent 5,275,714 [Electronic resource] / Bonnet; Dieter, Ehrhardt; Josef, Hewig; Gert; assignee Battelle Memorial Institute (Carouge, CH) . - publish January 4, 1994. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
90. Method of making the compound CuInSe₂: United States Patent 5,501,786 [Electronic resource] / Gremion; Francois, Issartel; Jean-Paul, Mueller; Klaus (; assignee Yazaki Corp. (Tokyo, JP). - publish March 26, 1996. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
91. Preparation of Cu_xIn_yGa_zSe_n (X=0-2, Y=0-2, Z=0-2, N=0-3) precursor films by electrodeposition for fabricating high efficiency solar cells: United States Patent 5,730,852 [Electronic resource] / Bhattacharya; Raghu N.; Contreras; Miguel A.; Keane; James; Tennant; Andrew L.; Tuttle; John R.; Ramanathan; Kannan; Noufi; Rommel; assignee Davis, Joseph & Negley (Austin, TX) . - publish March 24, 1998. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
92. Preparation of CIGS-based solar cells using a buffered electrodeposition bath: United States Patent 7,297,868 [Electronic resource] / Bhattacharya; Raghu Nath; assignee Davis, Joseph & Negley (Mill Valley, CA). - publish November 20, 2007. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
93. Preparation of copper-indium-gallium-diselenide precursor films by electrodeposition for fabricating high efficiency solar cells: United States Patent 5,871,630 [Electronic resource] / Bhattacharya; Raghu

-
- N. , Hasoon; Falah S., Wiesner; Holm , Keane; James , Noufi; Rommel , Ramanathan; Kannan; assignee Davis, Joseph & Negley (Austin, TX) . - publish February 16, 1999. : <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
94. Keränen, J. Effect of sulfurization on the microstructure of chalcopyrite thin-film absorbers / Keränen, J., Lu, J., Barnard, J., Sterner, J., Kessler, J., Stolt, L., Matthes, Th.W., Olsson, E. // *Thin Solid Films*. – 387 (2001) . – P. 80-82.
 95. Hermann, A.M. Deposition of smooth Cu(In,Ga)Se₂ films from binary multilayers / Hermann, A.M., Mansour, M., Badri, V., Pinkhasov, B., Gonzales, C., Fickett, F., Calixto, M.E., Sebastian, P.J., Marshall, C.H., Gillespie, T.J. // *Thin Solid Films*. – Vol. 361-362. - 2000. – P. 74-78.
 96. Klenk, M. Properties of flash evaporated chalcopyrite absorber films and solar cells / Klenk, M., Schenker, O., Alberts, V., Bucher, E. // *Thin Solid Films*. – Vol. 387. - 2001. – p.47-49.
 97. Merino, J.M. Flash evaporation of chalcogenide thin films / Merino, J.M., León, M., Rueda, F., and Diaz, R. // *Thin Solid Films*. – Vol. 361-362. - 2000. – P. 22-27.
 98. Joseph, C.M. Electrical, optical and structural properties of binary phase free CuInSe₂ thin films / Joseph, C.M., and Menon, C.S. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – Vol. 34. - 2001. – P. 1143-1146.
 99. Jones, P.A. The Plasma-Enhanced Chemical-Vapor-Deposition of CuInSe₂ / Jones, P.A., Jackson, A.D., Lickiss, P.D., Pilkington, R.D., Tominson, R.D. // *Thin Solid Films*. – 238. - 1994. – P. 4-7.
 100. Massé, G. Morphology of Cu(In,Ga)Se₂ thin films grown by close-spaced vapor transport from sources with different grain sizes / Massé, G., Djessas, K., Monty, C., Sibieude, F. // *Thin Solid Films*. – 414. – 2002. – P. 192-198.
 101. Bhattacharya, R.N. 15.4 CuIn_{1-x}Ga_xSe₂-based photovoltaic cells from solution-based precursor films / Bhattacharya, R.N., Hiltner, J.F., Batchelor, W., Contreras, M.A., Noufi, R.N., and Sites, J.R. // *Thin Solid Films*. – Vol. 361-362. - 2000. –P. 396-399.
 102. Reddy, K.T.R. Photoacoustic spectroscopy of sprayed CuGa_xIn_{1-x}Se₂ thin films / Reddy, K.T.R., Chalapathy, R.B.V., Slifkin, M.A.,

-
- Weiss, A.W., and Miles, R.W. // Thin Solid Films. – Vol. 387. - 2001. – P. 205-207.
103. Shirakata, S. Properties of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis / Shirakata, S., Kannaka, Y., Hasegawa, H., Kariya, T., Isomura, S. // Jpn. J. Appl. Phys. – Vol. 38, No 9A. - 1999. – P. 4997-5002.
104. Method of making compound semiconductor films and making related electronic devices: United States Patent 5,985,691 [Electronic resource] / Basol; Bulent M., Kapur; Vijay K., Halani; Arvind T., Leidholm; Craig R., Roe; Robert A.; assignee International Solar Electric Technology, Inc. (Inglewood, CA) . - publish November 16, 1999. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
105. Production of films and powders for semiconductor device applications: United States Patent 5,731,031[Electronic resource] / Bhattacharya; Raghu Nath , Noufi; Rommel , Wang; Li; assignee Midwest Research Institute (Kansas City, MO) . - publish March 24, 1998 – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
106. Photovoltaic conversion device: United States Patent 5,421,909 [Electronic resource] / Ishikawa; Nobuyuki; Saito; Keishi; Kawakami; Soichiro; Matsuyama; Jinsho; Kariya; Toshimitsu; Kouda; Yuzo; Okada; Naoto; assignee Canon Kabushiki Kaisha (Tokyo, JP) . - publish June 6, 1995. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
107. High electron mobility transparent conductor: United States Patent 6,099,970[Electronic resource] / Bruno; William M.; Bianchi; Maurice P.; assignee TRW Inc. (Redondo Beach, CA) . - publish August 8, 2000. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.
108. Solution synthesis of mixed-metal chalcogenide nanoparticles and spray deposition of precursor films: United States Patent 6,126,740[Electronic resource] / Schulz; Douglas L.; Curtis; Calvin J.; Ginley; David S.; assignee Midwest Research Institute (Kansas City, MO) . - publish October 3, 2000. :

<http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.

109. Başol, B. M. Low cost techniques for the preparation of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ absorber layers / Başol, B. M. // Thin Solid Films. – Vol. 361-362. - 2000. – P. 514-519.
110. Norsworthy, G. CIS film growth by metallic ink coating and selenization / Norsworthy, G., Leidholm, C.R., Halani, A., Kapur, V.K., Roe, R., Başol, B.M., Matson, R. // Sol. Energy Mater Sol. Cells. – Vol. 60. - 2000. – P. 127-134.
111. Rau, U. Electronic properties of ZnOCdSCu(In,Ga)Se₂ solar cells - aspects of heterojunction formation / Rau, U., and Schmidt, M. // Thin Solid Films. – Vol. 387. - 2001. – P. 141-146.
112. Rau, U. Electronic loss mechanisms in chalcopyrite based heterojunction solar cells / Rau, U., Jasenek, A., Schock, H.W., Engelhardt, F., Meyer, Th. // Thin Solid Films. – Vol. 361-362. - 2000. – P. 298-302.
113. Contreras, M.A. Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells / M.A. Contreras, M.J. Romero, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, K. Ramanathan // Thin Solid Films. – Vol. 403-404. - 2002. – P. 204-211.
114. Lincot, D., Froment, M., and Cachet, H. Chemical Deposition of Chalcogenide Thin Films from Solution // Advances in Electrochemical Science and Engineering / Edited by R.C. Alkire and D.M. Kolb / Wiley-VCH, Weinheim, Germany. - Vol 6. – 1999. – P. 165-235.
115. Friedlmeier, T.M. Nucleation and growth of the CdS buffer layer on Cu(In,Ga)Se₂ thin films / T.M. Friedlmeier, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser, H.N. Wanka, H.W. Schock // Proc. of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. - 1996. - Washington, DC. - P. 845-848
116. CRC Handbook of Chemistry and Physics / 82nd Ed., Edited by D.R. Lide // CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 2001-2002.
117. 2nd EPRI Sponsored Workshop on CuInSe₂ Materials, Estes Park, CO, October 17-19, 1993, unpublished.
118. Vink, T.J. Stress, strain, and microstructure of sputter-deposited Mo thin films / T. J. Vink [et al.] // J. Appl. Phys. – 70. - 4301-8 (Oct. 1991).

-
119. Scofield, J.H. Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin film solar cells / J.H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B.L. Ballard, and P.K. Predicki // *Thin Solid Films*. – vol.260, Number 1. - 1 May 1995. - p.26-31(6).
 120. Zehe, A. Dimorphism and perturbed growth kinetics of cadmium sulfide thin films in a chemical working solution / A. Zehe, A. Ramírez, and J. Vázquez // *Can. J. Phys.*, Vol. 80. - No.3. – 2002. P. 299-307.
 121. Romeo, A. Influence of CdS growth process on the structural and photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells / A. Romeo, D.L. Batzner, H. Zogg, C. Vignali, A.N. Tiwari // *Solar Energy Mat. Solar Cells*. – Vol. 67. - 2001. – P. 311—315.
 122. Ortuno Lopez, M.B. Highly oriented CdS films deposited by an ammonia-free chemical bath method / M.B. Ortuno Lopez, J.J. Valenzuela-Jauregui, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galvan, R. Ramírez-Bon // *Thin Solid Films*, Vol.429. – 2003. – P. 34—39.
 123. Bhattacharyya, D. Effect of substrate on the structural and optical properties of chemical-bath-deposited CdS films / D. Bhattacharyya, M.J. Carter // *Thin Solid Films*. – Vol. 288, No.1-2. – 1996. – P. 176-181.
 124. Makurin Yu.N., Pletnyev R.N., Kleshnev D.G., Zhelonkin N.A. Intermediate complex in chemical reactions // *Ural department of USSR Academy of Sciences, Sverdlovsk*. – 1990. - p.198.
 125. C. Guillen, M.A. Martines, C. Maffiotte, J. Herrero. J. *Electrochem. Soc.*, - Vol. 148, No.21. - 2001. – P. G602—G606.
 126. Nagase, T. Cathodoluminescence Properties of Zinc Oxide Films Prepared by Excimer Laser Irradiation of a Sol-Gel-Derived Precursor / T.Nagase, T. Ooie, H. Kominami, Y. Nakanishi, Mizutani N. Green // *Jpn. J. Appl. Phys. (Part 1)*, 2003, Vol. 42, № 3, P. 1179-1184.
 127. Tuzemen, S. Convertibility of conductivity type in reactively sputtered ZnO thin films / S. Tuzemen, S. Dogan, A. Ates, M. Yildirim, G. Xiong, J. Wilkinson, R. Williams // *Physica status solidi (a)*. - 2003. - Vol. 195. - № 1. - P. 165-170.
 128. Котляревский, М.Б. Люминесценция ZnO со сверхстехиометрическим содержанием кислорода / М.Б.

-
- Котляревский, А.Н. Георгобиани, И.В. Рогозин, А.В. Мараховский // ЖПС. – 2003. - Т.70. - № 1. - С. 86-89.
129. Matsubara, K. ZnO transparent conducting films deposited by pulsed laser deposition for solar cell applications / K.Matsubara, P.Fons, K.Iwata, A.Yamada, K.Sakurai, H.Tampo, S.Niki // Thin Solid Films. – Vol. 431-432. – 2003. – P. 369-372.
130. Zhu, F. Optimized indium tin oxide contact for organic light emitting diode applications / F.Zhu, K.Zhang, E.Guenther, C.S.Jin // Thin Solid Films. – Vol. 363. – 2000. – P. 314-317.
131. Minami, T. Optical properties of aluminum doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering / T.Minami, H.Nanto, S.Takata // Jpn. J. Appl. Phys. – Vol. 24. – 1985. – P. L605-L607.
132. Byeong-Yun Oh Properties of transparent conductive ZnO:Al films prepared by co-sputtering / Byeong-Yun Oh, Min-Chang Jeong, Woong Lee, Jae-Min Myoung // Journ. Cryst. Growth. – Vol 274. - 2005. - P. 453-457.
133. Nunes, P. Influence of post-treatment on the properties of ZnO thin films / P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins // Thin Solid Films – Vol. 383 – 2001. – P. 277-280.
134. N-type window layer for a thin film solar cell and method of making: United States Patent 6,040,521 [Electronic resource] / Kushiya; Katsumi; Okumura; Daisuke; Sugiyama; Ichiro; assignee Showa Shell Sekiyu K.K. (Tokyo, JP). - publish March 21, 2000. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/search-adv.htm>. - Date of access: 11.09.2008.

Директор издательства: **Шириндил Алышанлы**
Художественное оформление: **Сабухи Гахраманов**
Технический редактор: **Тариг Агаев**

Формат: 70x100 ¹/16. Объем: 15,75 п.л.
Тираж: . Заказ № .

*Отпечатано в типографии РИПЦ «Элм»
(Истиглалийят 8).*

2.2.6. Электрон-протонное облучение	173
2.2.7. Стойкость производства	174
3. Структура солитонного элемента на основе $\text{Co}(\text{In}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sb})$	176
3.1. Анализ дефектов на стабильности CoSb расплава	177
3.2. Анализ внутреннего напряжения	180
3.3. Пористый слой	182
3.4. Методы синтеза пленок на основе CoSb	188
3.5. Бухгалтерский учет	191
3.6. Анализ структуры для характеристики	207
3.7. Анализ структуры для характеристики	207
3.8. Анализ структуры для характеристики	207
3.9. Анализ структуры для характеристики	207
3.10. Анализ структуры для характеристики	207
3.11. Анализ структуры для характеристики	207
3.12. Анализ структуры для характеристики	207
3.13. Анализ структуры для характеристики	207
3.14. Анализ структуры для характеристики	207
3.15. Анализ структуры для характеристики	207
3.16. Анализ структуры для характеристики	207
3.17. Анализ структуры для характеристики	207
3.18. Анализ структуры для характеристики	207
3.19. Анализ структуры для характеристики	207
3.20. Анализ структуры для характеристики	207
3.21. Анализ структуры для характеристики	207
3.22. Анализ структуры для характеристики	207
3.23. Анализ структуры для характеристики	207
3.24. Анализ структуры для характеристики	207
3.25. Анализ структуры для характеристики	207
3.26. Анализ структуры для характеристики	207
3.27. Анализ структуры для характеристики	207
3.28. Анализ структуры для характеристики	207
3.29. Анализ структуры для характеристики	207
3.30. Анализ структуры для характеристики	207
3.31. Анализ структуры для характеристики	207
3.32. Анализ структуры для характеристики	207
3.33. Анализ структуры для характеристики	207
3.34. Анализ структуры для характеристики	207
3.35. Анализ структуры для характеристики	207
3.36. Анализ структуры для характеристики	207
3.37. Анализ структуры для характеристики	207
3.38. Анализ структуры для характеристики	207
3.39. Анализ структуры для характеристики	207
3.40. Анализ структуры для характеристики	207
3.41. Анализ структуры для характеристики	207
3.42. Анализ структуры для характеристики	207
3.43. Анализ структуры для характеристики	207
3.44. Анализ структуры для характеристики	207
3.45. Анализ структуры для характеристики	207
3.46. Анализ структуры для характеристики	207
3.47. Анализ структуры для характеристики	207
3.48. Анализ структуры для характеристики	207
3.49. Анализ структуры для характеристики	207
3.50. Анализ структуры для характеристики	207
3.51. Анализ структуры для характеристики	207
3.52. Анализ структуры для характеристики	207
3.53. Анализ структуры для характеристики	207
3.54. Анализ структуры для характеристики	207
3.55. Анализ структуры для характеристики	207
3.56. Анализ структуры для характеристики	207
3.57. Анализ структуры для характеристики	207
3.58. Анализ структуры для характеристики	207
3.59. Анализ структуры для характеристики	207
3.60. Анализ структуры для характеристики	207
3.61. Анализ структуры для характеристики	207
3.62. Анализ структуры для характеристики	207
3.63. Анализ структуры для характеристики	207
3.64. Анализ структуры для характеристики	207
3.65. Анализ структуры для характеристики	207
3.66. Анализ структуры для характеристики	207
3.67. Анализ структуры для характеристики	207
3.68. Анализ структуры для характеристики	207
3.69. Анализ структуры для характеристики	207
3.70. Анализ структуры для характеристики	207
3.71. Анализ структуры для характеристики	207
3.72. Анализ структуры для характеристики	207
3.73. Анализ структуры для характеристики	207
3.74. Анализ структуры для характеристики	207
3.75. Анализ структуры для характеристики	207
3.76. Анализ структуры для характеристики	207
3.77. Анализ структуры для характеристики	207
3.78. Анализ структуры для характеристики	207
3.79. Анализ структуры для характеристики	207
3.80. Анализ структуры для характеристики	207
3.81. Анализ структуры для характеристики	207
3.82. Анализ структуры для характеристики	207
3.83. Анализ структуры для характеристики	207
3.84. Анализ структуры для характеристики	207
3.85. Анализ структуры для характеристики	207
3.86. Анализ структуры для характеристики	207
3.87. Анализ структуры для характеристики	207
3.88. Анализ структуры для характеристики	207
3.89. Анализ структуры для характеристики	207
3.90. Анализ структуры для характеристики	207
3.91. Анализ структуры для характеристики	207
3.92. Анализ структуры для характеристики	207
3.93. Анализ структуры для характеристики	207
3.94. Анализ структуры для характеристики	207
3.95. Анализ структуры для характеристики	207
3.96. Анализ структуры для характеристики	207
3.97. Анализ структуры для характеристики	207
3.98. Анализ структуры для характеристики	207
3.99. Анализ структуры для характеристики	207
3.100. Анализ структуры для характеристики	207

Директор издательства: **Шириндил Алышанлы**
 Технический редактор: **Сабухи Гахраманов**

ЛИТЕРАТУРА 1-й ЧАСТИ

II ЧАСТЬ

ТОПОГРАФИЧЕСКИЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ХАРАКТЕРИСТИКИ
 СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ $\text{Co}(\text{In}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sb})$ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИЕ
 ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОЛНЕЧНЫХ
 ЭЛЕМЕНТОВ

Введение	142
1.1. Перспективы применения $\text{Co}(\text{In}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sb})$ соединений	148
1.2. Гибкие $\text{Co}(\text{In}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sb})$ солнечные элементы	154
2.1.1. Схема солнечного элемента	160
2.1.2. Роль солнечного элемента	167
2.1.3. Специфические требования к $\text{Co}(\text{In}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sb})$ соединениям	170
2.1.4. Герметизация	171
2.1.5. Роль термоэлектрических элементов	172

Формат: 70x100 ¹/16. Объем: 15,75 п.л.
Тираж: 300 . Заказ № 91

*Отпечатано в типографии РИПЦ «Элм»
(Истиглалийят 8).*

